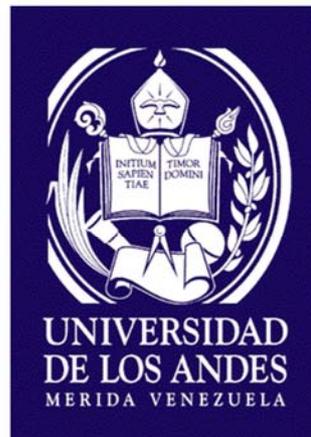




Université
de Toulouse

THÈSE



En vue de l'obtention du

DOCTORAT

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier et l'Universidad de Los Andes
Discipline ou spécialité : *Physico-chimie Théorique*

Présentée par Maricarmen GRISOLÍA
Soutenue le 26 Novembre 2010

Titre : *Étude de structure électronique et de processus dynamiques
de systèmes chimiques complexes*

JURY

Rafael Almeida, Professeur, Universidad de Los Andes (Mérida)..... Directeur de Thèse
José Enrique Alvarellós, Professeur, UNED (Madrid)..... Examineur
Magali Benoit, Chargée de Recherche, CEMES (Toulouse)..... Directrice de Thèse
Marie-Liesse Doublet, Directrice de Recherche, Institut C. Gerhardt (Montpellier).. Rapporteur
Joseph Morillo, Professeur, Université Paul Sabatier (Toulouse)..... Examineur
Luis Rincón, Professeur, Universidad de Los Andes (Mérida)..... Examineur
Mark Tuckerman, Professeur, New York University (New York)..... Rapporteur

Écoles doctorales

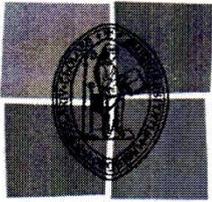
*Sciences de la Matière (UPS, Toulouse)
Physique Fondamentale (ULA, Mérida)*

Unités de recherche

*Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES, Toulouse)
Groupe de Chimie Théorique, Universidad de Los Andes (ULA, Mérida)*

Directeurs de Thèse

*Rafael Almeida, Professeur, Universidad de Los Andes (Mérida)
Magali Benoit, Chargée de Recherche, CEMES (Toulouse)*



Université
de Toulouse

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
délivré par l'Université Paul Sabatier – Toulouse III

Spécialité :

RAPPORT DE SOUTENANCE

Nom du (ou de la) candidat(e) : *ERISOLIA Maricarman*
Date de soutenance : *26/11/2010*
Président du jury : *Pr. Joseph MORILLO*

Mme Maricarman Grisolia a fait un exposé brillant, clair et très pédagogique de son travail de thèse. En particulier, sur le caractère théorique de son étude, le jury tient à souligner qu'elle a su faire une présentation très vivante, synthétique et attractive des différents approches théoriques qu'elle a utilisées, sans noyer l'auditoire sous les équations. Elle a également pris en compte les remarques qui avaient été formulées par les rapporteurs.

Les questions suscitées par son travail ont été très nombreuses, ce qui souligne l'intérêt des sujets abordés par Mme Grisolia. Elle y a, en général, répondu avec pertinence montrant qu'elle maîtrisait la plupart des aspects théoriques de son travail avec une capacité évidente à analyser les problèmes posés.

L'Université Paul Sabatier – Toulouse III ne délivre pas de mention.

Noms et signatures des membres du jury		Noms et signatures des membres du jury	
MORILLO Joseph	<i>[Signature]</i>	BENOIT Magali	<i>[Signature]</i>
ALVARELOS, JOSÉ E.	<i>[Signature]</i>	Luis RINCON	<i>[Signature]</i>
Rafael Almeida	<i>[Signature]</i>	Marc bern DOUBLET	<i>[Signature]</i>
Mark Tuckerman	<i>[Signature]</i>		

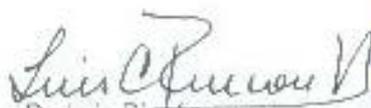
VEREDICTO

Quienes suscriben, integrantes del jurado designado por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad de Los Andes, para conocer el veredicto sobre la Tesis Doctoral presentada por la Lic. Maricarmen Grisolia Cardona, titular de la Cédula de Identidad N° V-13.804.868, para optar al Grado Académico de Doctor en Física Fundamental, la cual se titula:

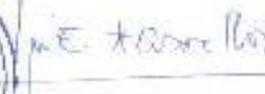
"Estudio de Estructura Electrónica y de Procesos Dinámicos de Sistemas Químicos Complejos"

Hace constar lo siguiente:

PRIMERO: Que hoy Martes, 07/12/2010 a las 2:30 p.m., constituidos como Jurado en la Sala de Seminarios del Postgrado en Física Fundamental, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, siendo Presidente del mismo el Dr. Rafael Almeida. **SEGUNDO:** A las 2:45 p.m., de ese mismo día, se procedió al acto público de exposición y defensa de la Tesis Doctoral presentada a requerimiento del jurado. **TERCERO:** Una vez concluida la exposición correspondiente, el Jurado interrogó al aspirante sobre diversos aspectos a los que la tesis se refiere. **CUARTO:** Seguidamente el Presidente del Jurado invitó al público asistente a formular preguntas y observaciones sobre el trabajo presentado. **QUINTO:** Una vez concluido el acto de presentación y defensa, el Jurado procedió a la deliberación final y concluyó por unanimidad: **APROBAR LA TESIS DOCTORAL PRESENTADA A NUESTRA CONSIDERACIÓN, CON MENCIÓN HONORÍFICA Y RECOMENDADA PARA SU PUBLICACIÓN.**


Dr. Luis Rincón
Jurado ULA




Dr. José E. Alvarellos
Jurado Externo
UNED-Madrid


Dr. Rafael Almeida Mata
Tutor-Presidente del Jurado

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre les universités Paul Sabatier Toulouse III, à Toulouse, France, et l'Universidad de Los Andes (ULA), à Mérida, Venezuela, sous la direction de Rafael Almeida et de Magali Benoit et j'ai réalisé mes travaux dans les groupes Grupo de Química Teórica de l'ULA et Matériaux Crystallins sous Contrainte (MC2) au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) à Toulouse, France. Aussi je tiens à exprimer par ces quelques lignes ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont accueillie dans chacun de ces lieux.

Je veux tout d'abord exprimer mes profonds sentiments de gratitude envers mes deux directeurs de thèse : Pr. Rafael Almeida de l'ULA et Dr. Magali Benoit du CEMES, qui ont su orienter mon apprentissage et dissiper mes doutes, m'ont aidé à m'améliorer et à continuer à avancer même dans les moments les plus difficiles. Beaucoup plus que des directeurs, ils sont tous les deux des modèles à suivre dans ce chemin qui, pour moi, vient à peine de commencer.

Ce travail a été réalisé grâce au soutien institutionnel et économique de l'Universidad de Los Andes, sous la forme d'une bourse doctorale, et du CEMES-CNRS, notamment du groupe MC2, qui m'a accueilli en tant qu'étudiante de thèse lors de la réalisation du Chapitre 4 de ce travail.

Je remercie également Dr. Marie-Liesse Doublet de l'Institut Charles Gerhardt (Montpellier, France) et Pr. Mark Tuckerman de la New York University (New York, États-Unis d'Amérique), qui ont très aimablement accepté de rapporter sur ce manuscrit. Leurs commentaires et critiques ont été très enrichissants et ont permis d'augmenter la qualité scientifique du travail final, toujours en cours de réalisation. Également, je remercie Pr. Joseph Morillo du CEMES, Pr. José Enrique Alvarellos de l'Universidad Nacional de Educación a Distancia (Madrid, Espagne) et Pr. Luis Rincón de l'ULA pour bien avoir voulu accepter de participer en tant que jurys de cette thèse.

Je remercie aussi les centres de calcul français Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) et Calcul en Midi-Pyrénées (CALMIP) pour les ressources de calcul attribuées, qui ont été indispensables pour le Chapitre 4 de cette thèse. Également, je remercie Dr. Patrick Rozier du CEMES pour sa collaboration lors

de la réalisation de ce chapitre. Le Chapitre 5 a été réalisé grâce à la collaboration avec Dr. Arnaldo Donoso du Laboratorio de Física Estadística de l'Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Altos de Pipe, Venezuela), que je remercie pour m'avoir accueilli en tant que stagiaire dans le sein de son groupe.

Enfin, ma reconnaissance la plus grande va vers ceux à qui j'ai volé le temps dont j'ai eu besoin pour compléter ce cycle d'apprentissage : mes amis et amies, mon père Ivan, ma sœur Carmen, mon mari Angel et, surtout, mon fils Leo. À vous, mon remerciement éternel pour votre soutien, votre compréhension et votre amour.

A Mamá, siempre presente...

Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude théorique de plusieurs systèmes et de certains de leurs processus dynamiques.

En premier lieu, nous avons appliqué différentes méthodes de calcul de structure électronique à l'étude structurale de systèmes vitreux de gallium, lanthane et soufre pour lesquels des améliorations de leurs propriétés physiques ont été observées grâce à l'ajout de chlore. Nous avons confirmé que les résultats expérimentaux préalablement rapportés s'avèrent insuffisants pour expliquer ces observations et que ces études doivent être complétées par d'autres expériences. Notamment, nos calculs ont montré que des informations pertinentes peuvent être obtenues par l'étude de ces verres par spectroscopie vibrationnelle.

En deuxième lieu, nous avons étudié le composé $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO) au moyen de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce composé est communément utilisé comme matériau d'électrode dans des batteries au lithium. Nous avons obtenu des résultats clarifiant une controverse relative à la structure cristalline du SVO, pour lequel trois structures différentes ont été rapportées. Nous avons ensuite fait une étude, par dynamique moléculaire *ab initio*, de la mobilité des ions métalliques dans ce système. Nos résultats donnent des informations aidant à la compréhension du mécanisme complexe d'insertion du lithium dans le SVO.

Enfin, un cas de système non soumis à l'approximation de Born-Oppenheimer a été abordé. Nous avons simulé le processus de tunnel d'une particule quantique qui évolue dans un puits de potentiel métastable, et estimé son temps de tunnel, au moyen d'une méthode originale de dynamique moléculaire semi-classique.

L'utilisation des méthodes de calcul *ab initio* pour l'étude de ces trois différents cas nous a permis d'évaluer leur capacité à élucider des problèmes de structure électronique et à décrire des phénomènes physico-chimiques existant dans des systèmes complexes.

Mots clés : calculs *ab initio* de structure électronique, verres GLS, DFT, dynamique moléculaire *ab initio*, oxyde de vanadium et argent, dynamique moléculaire semi-classique.

Study of electronic structure and dynamical processes of complex chemical systems

Abstract

This work is about the theoretical study of several systems and some of their dynamical processes.

First, we have applied different electronic structure calculation methods to the structural study of glass systems made of gallium, lanthanum and sulfur, whose physical properties have been observed to be improved by cesium chloride doping. We have confirmed that previously obtained experimental results are insufficient to explain this changes and that these studies must be completed by additional experiments. Particularly, our calculations have shown that pertinent informations could be obtained by studying these glasses by vibrational spectroscopy.

Second, we have studied the compound $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO) by means of the Density Functional Theory (DFT). This compound is largely used as electrode material for lithium batteries. We have obtained results partly clarifying a controversy relative to the crystal structure of SVO, for which three different structures have been reported. We have then made an *ab initio* molecular dynamics study of the mobility of metallic ions in this system. Our results give useful informations for the understanding of the complex mechanism of lithium insertion on SVO.

Lastly, we have studied a case of a system which is not under the Born-Oppenheimer approximation. We have simulated the tunneling process of a quantum particle evolving in a metastable potential well, and we have estimated its tunneling time, by means of an original semiclassical molecular dynamics method.

The use of these *ab initio* calculation methods for the study of these three different cases has allowed us to evaluate their capacity to elucidate electronic structure problems and to describe physical-chemical phenomena existing in complex systems.

Keywords : *ab initio* electronic structure calculations, GLS glasses, DFT, *ab initio* molecular dynamics, silver vanadium oxide, semiclassical molecular dynamics.

Cette thèse a été préparée en cotutelle internationale, aux laboratoires suivants :

Grupo de Química Teórica, Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias, Edificio Teórico de Matemáticas

Núcleo Pedro Rincón Gutiérrez, Sector La Hechicera

Mérida - 5101, Venezuela

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES)

29 rue Jeanne Marvig

31055 Toulouse Cedex 9, France

Table des matières

Introduction	1
1 Méthodes de calcul de structure électronique	5
1.1 Le problème à plusieurs corps	5
1.2 L'approximation adiabatique	7
1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger	10
1.3.1 Le principe variationnel	11
1.3.2 La théorie des perturbations	12
1.4 Méthodes quantiques de calcul <i>ab initio</i>	14
1.4.1 La méthode auto-cohérente de Hartree-Fock	15
1.4.2 La méthode des perturbations de Møller-Plesset	26
1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	32
1.5.1 La densité électronique	33
1.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	34
1.5.3 La méthode de Kohn et Sham	35
1.5.4 Fonctionnelles d'échange et corrélation	38
1.5.5 Méthode de solution des équations de Kohn-Sham	41
1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base	44
1.6.1 Systèmes moléculaires	44
1.6.2 Systèmes périodiques	48
1.6.3 Pseudopotentiels atomiques	51
1.7 Conclusion	52
2 La Dynamique Moléculaire	53
2.1 La Dynamique Moléculaire Classique	53
2.1.1 Les équations du mouvement	55
2.1.2 Ensembles en Dynamique Moléculaire	58
2.1.3 Modèles pour l'interaction des particules	65
2.2 Dynamique Moléculaire <i>ab initio</i>	65

2.2.1	Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer	66
2.2.2	Dynamique Moléculaire Car-Parrinello	69
2.3	Dynamique Moléculaire semi-classique	69
2.3.1	Dynamique quantique	70
2.3.2	Méthodes semi-classiques	71
2.3.3	Méthode de Liouville des Trajectoires Interagissantes	72
2.4	Conclusion	76
3	Étude de verres Ga-La-S dopés au CsCl	79
3.1	Introduction	80
3.2	Détails des calculs	81
3.3	Étude de la géométrie	84
3.3.1	Monomères	84
3.3.2	Dimères	86
3.4	Fréquences de vibration	90
3.5	Conclusion	93
4	Étude de systèmes Ag-V-O comme matériaux d'électrode	95
4.1	Introduction	95
4.2	Détails de calcul	101
4.3	Tests préliminaires	103
4.3.1	Pentoxyde de vanadium	103
4.3.2	Oxyde de vanadium et argent (SVO)	107
4.4	Calculs de structure électronique	111
4.4.1	Paramètre d'interaction électronique sur site (U de Hubbard)	112
4.4.2	Stabilité relative des phases du SVO	115
4.4.3	Géométrie	116
4.4.4	Structure Électronique	121
4.4.5	Insertion du Lithium	126
4.5	Calculs de Dynamique Moléculaire	131
4.5.1	Choix des paramètres de simulation	132
4.5.2	Équilibration du système	133
4.5.3	Premiers résultats	135
4.6	Conclusions et perspectives	141
5	Étude de l'effet tunnel dans un puits de potentiel métastable	143
5.1	Introduction	143
5.2	Modèle de simulation du processus de tunnel	145

5.2.1	Évolution du paquet d'onde	148
5.3	Estimation du temps de tunnel	149
5.3.1	Détails du calcul	149
5.3.2	Résultats	150
5.4	Conclusions	159
Conclusion générale		163
A Nomenclature utilisée		167
A.1	Constantes	167
A.2	Variables	167
A.3	Fonctions	168
A.4	Opérateurs	168
Bibliographie		169

Liste des tableaux

2.1	Grandeurs constantes dans des différents ensembles utilisés en DM . . .	58
3.1	Longueurs de liaison pour les structures optimisées des monomères . . .	86
3.2	Longueurs de liaison calculées pour les dimères considérés	88
3.3	Fréquences de vibration calculées pour les monomères considérés	91
3.4	Fréquences de vibration calculées pour les dimères connectés par le sommet (A et C dans le texte).	91
3.5	Fréquences de vibration calculées pour les dimères connectés par l'arête (B et D dans le texte).	92
4.1	Paramètres structuraux expérimentaux des différentes structures du SVO.	97
4.2	Paramètres structuraux et énergie du V_2O_5 calculés pour différentes valeurs du <i>cutoff</i>	105
4.3	Paramètres structuraux et distances interatomiques moyennes pour des calculs DFT et DFT-D du V_2O_5	107
4.4	Paramètres structuraux et énergie du SVO, structure I, calculés pour différentes valeurs du <i>cutoff</i>	109
4.5	Paramètres structuraux calculés pour des différentes tailles de cellule du SVO, structure I.	110
4.6	Paramètres structuraux et gap HOMO-LUMO de la structure I du SVO pour des calculs d'optimisation de cellule à des valeurs différentes de U	113
4.7	Paramètres de maille et gap HOMO-LUMO expérimentaux et calculés du SVO, structure I, avec DFT, DFT-D et DFT+ U	115
4.8	Énergie des géométries optimisées DFT et DFT+ U du SVO, structures I, I' et II	115
4.9	Énergie des cellules optimisées DFT et DFT+ U du SVO, structures I et II	116
4.10	Paramètres de maille du SVO pour la cellule optimisée aux niveaux DFT et DFT+ U	117
4.11	Distances interatomiques moyennes calculées du SVO	118
4.12	Distances interatomiques Ag-O calculées du SVO, structure I	119

4.13	Distances interatomiques Ag–O calculées du SVO, structure II	119
4.14	Gap HOMO-LUMO du SVO, structures I et II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ <i>U</i>	122
4.15	Charges de Mülliken des différents types d’atomes dans le SVO, structures I et II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ <i>U</i>	127
4.16	Populations des orbitales 3 <i>d</i> du vanadium dans le SVO, structures I et II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ <i>U</i>	127
4.17	Compositions possibles de composés Li-SVO selon les mécanismes de réaction de décharge proposés dans la littérature	128
5.1	Effet de la position des détecteurs dans le temps de tunnel	156
5.2	Temps de tunnel calculé pour une particule quantique piégée dans un puits de potentiel cubique métastable	159

Table des figures

1.1	Illustration schématique de la procédure HF-SCF.	25
1.2	Illustration schématique de la procédure KS-SCF.	42
2.1	Illustration schématique d'une simulation de DMBO	68
2.2	Illustration schématique d'une simulation de DMSC	76
3.1	Structures optimisées des monomères étudiés	85
	(a) Molécule modélisant le verre GLS	85
	(b) Molécule modélisant le verre GLSC	85
3.2	Structures optimisées des dimères étudiés	87
	(a) Molécule modélisant le verre GLS connecté par le sommet	87
	(b) Molécule modélisant le verre GLS connecté par l'arête	87
	(c) Molécule modélisant le verre GLSC connecté par le sommet	87
	(d) Molécule modélisant le verre GLSC connecté par l'arête	87
	(e) Molécule modélisant le verre GLSC connecté par un atome de Cl	87
3.3	spectres de vibration calculés pour les dimères connectés par le sommet	92
	(a) Dimère GLS connecté par le sommet	92
	(b) Dimère GLSC connecté par le sommet	92
3.4	spectres de vibration calculés pour les dimères connectés par l'arête	92
	(a) Dimère GLS connecté par l'arête	92
	(b) Dimère GLSC connecté par l'arête	92
4.1	Structures du composé $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO)	98
	(a) Structure I	98
	(b) Structure II	98
4.2	Octaèdres distordus VO_6 formant les feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$ du SVO	98
	(a) V1	98
	(b) V2	98
4.3	Structure du composé V_2O_5	104

4.4	Paramètres de maille optimisés et énergie du V_2O_5 pour différentes valeurs du <i>cutoff</i> .	106
(a)	Paramètre \vec{a}	106
(b)	Paramètres \vec{b} et \vec{c}	106
(c)	Volume	106
(d)	Énergie	106
4.5	Paramètres de maille optimisés et énergie du SVO, structure I, pour différentes valeurs du <i>cutoff</i> .	108
(a)	Paramètre \vec{a}	108
(b)	Paramètre \vec{b}	108
(c)	Paramètre \vec{c}	108
(d)	Angle beta	108
(e)	Énergie	108
4.6	Énergie et volume du SVO, structure I, en fonction de la taille de la cellule	111
(a)	Énergie	111
(b)	Volume	111
4.7	Paramètres de maille du SVO, structure I, optimisés à différentes valeurs de U	114
4.8	Gap HOMO-LUMO du SVO, structure I, calculé pour une cellule 1x4x2 optimisée à différentes valeurs de U .	114
4.9	Environnements des atomes d'argent dans la cellule optimisée DFT+ U du SVO	119
(a)	Ag dans SVO structure I	119
(b)	Ag1 dans SVO structure II	119
(c)	Ag2 dans SVO structure II	119
4.10	Comparaison des spectres de diffraction de rayons X des structures I et II du SVO	120
4.11	Densité d'états totale normalisée pour les cellules optimisées en DFT et en DFT+ U ($U_{eff} = 10.5$ eV) du SVO, structures I et II.	121
(a)	Structure I	121
(b)	Structure II	121
4.12	Densités d'états partielles normalisées pour les cellules optimisées en DFT et en DFT+ U ($U = 10.5$ eV) du SVO structures I et II.	123
(a)	Structure I, DFT	123
(b)	Structure I, DFT+ U	123
(c)	Structure II, DFT	123
(d)	Structure II, DFT+ U	123

4.13	Isosurfaces des états correspondant aux HOMO et LUMO pour des calculs DFT et DFT+ U du SVO structure I	124
(a)	HOMO, Géométrie optimisée DFT	124
(b)	LUMO, Géométrie optimisée DFT	124
(c)	HOMO, Cellule optimisée DFT	124
(d)	LUMO, Cellule optimisée DFT	124
(e)	HOMO, Cellule optimisée DFT+ U	124
(f)	LUMO, Cellule optimisée DFT+ U	124
4.14	Isosurfaces des états correspondant aux HOMO et LUMO pour des calculs DFT et DFT+ U du SVO structure II	125
(a)	HOMO, Géométrie optimisée DFT	125
(b)	LUMO, Géométrie optimisée DFT	125
(c)	HOMO, Cellule optimisée DFT	125
(d)	LUMO, Cellule optimisée DFT	125
(e)	HOMO, Cellule optimisée DFT+ U	125
(f)	LUMO, Cellule optimisée DFT+ U	125
4.15	Structures hypothétiques du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	129
(a)	Position 1	129
(b)	Position 2	129
(c)	Position 3	129
(d)	Position 4	129
(e)	Position 2a	129
(f)	Position 3a	129
4.16	Cellule optimisée au niveau DFT et état HOMO correspondant du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	130
(a)	Structure optimisée	130
(b)	HOMO	130
4.17	Évolution des variables thermodynamiques pendant une simulation de DM (NPT) DFT+ U du SVO structure I	134
(a)	Température	134
(b)	Pression	134
(c)	Volume	134
(d)	Quantité conservée	134
4.18	Évolution des paramètres de maille pendant une simulation de DM (NPT) DFT+ U du SVO structure I	135
(a)	Paramètre \vec{a}	135
(b)	Paramètre \vec{b}	135

(c)	Paramètre \vec{c}	135
(d)	Angle β	135
4.19	Évolution des variables thermodynamiques pendant une simulation de DM (NVT) DFT du SVO structure I	136
(a)	Température	136
(b)	Pression	136
4.20	Déplacement carré moyen des différentes espèces atomiques du SVO structure I pendant une simulation de DM DFT+U dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).	137
4.21	Évolution des paramètres de maille pendant une simulation de DM (NPT) DFT du SVO structure II	139
(a)	Paramètre \vec{a}	139
(b)	Paramètre \vec{b}	139
(c)	Paramètre \vec{c}	139
(d)	Angle β	139
(e)	Volume	139
4.22	Déplacement carré moyen des différentes espèces atomiques du SVO structure II pendant une simulation de DM DFT dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).	140
4.23	Diffusion d'un atome d'argent dans le SVO structure II pendant une simulation de DM (NPT) DFT	140
(a)	$t = 0$ ps	140
(b)	$t = 2.3$ ps	140
(c)	$t = 5.2$ ps	140
5.1	Potentiel cubique métastable utilisé dans l'étude de l'effet tunnel	146
5.2	Densités de probabilité estimées à différents temps et pour différentes valeurs d'énergie initiale du paquet d'onde	151
(a)	$q_0 = -0.2, t = 0$ u.a.	151
(b)	$q_0 = -0.3, t = 0$ u.a.	151
(c)	$q_0 = -0.4, t = 0$ u.a.	151
(d)	$q_0 = -0.2, t = 250$ u.a.	151
(e)	$q_0 = -0.3, t = 250$ u.a.	151
(f)	$q_0 = -0.4, t = 250$ u.a.	151
(g)	$q_0 = -0.2, t = 500$ u.a.	151
(h)	$q_0 = -0.3, t = 500$ u.a.	151
(i)	$q_0 = -0.4, t = 500$ u.a.	151
(j)	$q_0 = -0.2, t = 750$ u.a.	151

TABLE DES FIGURES

(k)	$q_0 = -0.3, t = 750$ u.a.	151
(l)	$q_0 = -0.4, t = 750$ u.a.	151
(m)	$q_0 = -0.2, t = 2000$ u.a.	151
(n)	$q_0 = -0.3, t = 2000$ u.a.	151
(o)	$q_0 = -0.4, t = 2000$ u.a.	151
5.3	Densités de probabilité de l'espace des phases dans l'espace des moments à différents temps de la simulation	153
(a)	$\rho(p, t = 0)$	153
(b)	$\rho(p, t = 250)$	153
(c)	$\rho(p, t = 500)$	153
(d)	$\rho(p, t = 750)$	153
(e)	$\rho(p, t = 1250)$	153
5.4	Densités de probabilité pour la simulation avec la MTI de la dynamique d'une particule quantique traversant une barrière de potentiel	155
5.5	Densité de la particule quantique traversant un puits de potentiel	157
5.6	Temps de tunnel en fonction de la position du détecteur après la barrière	158
5.7	Temps de tunnel calculés pour différentes valeurs de la coordonnée initiale moyenne du paquet d'onde	159

Introduction

La physico-chimie théorique offre un champ de connaissances et de méthodes permettant l'étude de nombreux types de systèmes. En particulier, les systèmes complexes peuvent être analysés théoriquement en employant des méthodes de calcul pour déterminer des caractéristiques structurales, ou pour analyser la dynamique des processus qu'ils subissent. Dans le premier cas, les méthodes de calcul de structure électronique sont employées pour déterminer la nature des différents états du système et simuler leurs configurations. Dans le deuxième cas, les processus peuvent être modélisés en employant des méthodes diverses de dynamique moléculaire, en fonction des caractéristiques physiques et chimiques du système. Ainsi, pour chaque type de problème abordé, il est crucial de choisir la méthode la plus adaptée. C'est ce point de vue que nous avons suivi dans ce travail, dans lequel nous avons abordé l'étude de systèmes chimiques complexes au moyen de diverses méthodes de chimie théorique, en décrivant leur structure électronique et la dynamique de leurs processus.

En premier lieu, nous avons appliqué des méthodes de calcul de structure électronique à l'étude structurale (géométrie moléculaire et fréquences vibrationnelles) de systèmes vitreux de gallium, lanthane et soufre (verres GLS). Ces systèmes ont des propriétés physiques permettant de les utiliser pour la fabrication des fibres optiques, entre autres applications, et qui sont améliorées par l'addition de CsCl [1, 2] (verres GLSC). Ces améliorations pourraient être dues, comme dans d'autres composés similaires, à des changements dans la structure du réseau vitreux.

Dans les verres GLS, les atomes de gallium sont coordonnés par quatre atomes de soufre chacun, constituant un réseau covalent de tétraèdres GaS_4 . L'ajout de CsCl pourrait résulter en la substitution d'un atome de soufre par un atome de chlore dans l'environnement tétraédrique de l'atome de gallium, ce qui expliquerait l'amélioration observée des propriétés des verres. Une étude expérimentale au moyen de techniques de spectroscopie d'absorption de rayons X a été réalisée pour vérifier cette hypothèse [3]. Cependant, des résultats conclusifs n'ont pas été obtenus et la nature exacte des modifications structurales introduites par le CsCl, responsables des changements dans les propriétés des verres, est encore mal connue.

À la recherche d'un éclairage supplémentaire sur les caractéristiques des liaisons gallium-soufre et gallium-chlore pouvant être impliquées dans la structure de ces verres, nous avons réalisé, au moyen de calculs *ab initio* et de la fonctionnelle de la densité (DFT) de structure électronique, une étude géométrique sur des molécules modèles $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_4$ et $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_3\text{Cl}$ et leurs différents dimères. Les longueurs des liaisons Ga-S, Ga-Ga et Ga-Cl ont été calculées pour différentes configurations du réseau, en les comparant en fonction de leur connectivité. Nous avons également calculé les spectres de vibration pour ces dimères, ce qui nous a permis de proposer un moyen de caractériser les verres GLS et GLSC. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue THEOCHEM [4].

En deuxième lieu, nous avons appliqué des méthodes calcul de structure électronique basées sur la DFT à l'étude de systèmes complexes d'oxyde de vanadium et argent et nous avons cherché à comprendre la nature des processus électrochimiques qu'ils subissent. Les composés d'oxyde de vanadium sont très intéressants du fait de leurs applications comme matériaux d'électrode dans les batteries au lithium, utilisées dans une grande variété de dispositifs. Le matériau central dans notre étude, l'oxyde de vanadium et argent $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO – *Silver Vanadium Oxide*), est utilisé comme électrode dans les batteries des dispositifs implantables de défibrillation cardiaque (« pacemakers ») [5, 6] et plusieurs études expérimentales ont été réalisées pour développer des méthodes efficaces de synthèse de ce matériau [7–15, 15]. Cependant, les études théoriques de ce composé sont inexistantes.

Comme d'autres composés de type oxyde de vanadium, le SVO présente une structure en feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$ dans des plans perpendiculaires à l'axe z , connectés par des atomes d'Ag situés dans des canaux parallèles à l'axe y . Trois structures du SVO, différentes dans les valeurs des paramètres de maille, ont été rapportées [16], l'une d'entre elles étant la plus souvent observée. Malgré un important nombre d'études sur les méthodes de synthèse et les propriétés électrochimiques de ce composé, on ne dispose que de très peu d'information sur ses propriétés électroniques. D'ailleurs, en ce qui concerne sa structure cristalline, on ne sait pas pourquoi ce composé existe dans ces structures différentes et quelle est la relation, si elle existe, entre ces structures et les propriétés électrochimiques du composé vis-à-vis du lithium.

Cherchant à lever l'ambiguïté existante sur la structure cristallographique du SVO, ainsi qu'à apporter des connaissances sur ses propriétés électroniques, nous avons réalisé des calculs DFT sur les différentes structures de ce composé. Dans notre étude, des propriétés structurales (comme les valeurs des paramètres de maille et les distances interatomiques) et électroniques (comme le gap optique, la densité d'états et la nature des états HOMO et LUMO) du SVO ont été calculées. Les résultats obtenus nous ont

INTRODUCTION

permis d'enlever, en partie, l'ambiguïté concernant la structure cristalline du SVO et une publication a été soumise. Des calculs sur des composés $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ont été également réalisés afin de mieux comprendre le mécanisme complexe d'insertion du lithium dans le SVO, notamment la première étape de la réaction pour laquelle nous avons trouvé des informations complémentaires à des observations expérimentales très récemment publiées. Enfin, nous avons fait une étude, par dynamique moléculaire *ab initio*, de la mobilité des ions métalliques dans les différentes structures du SVO.

En troisième lieu, nous avons voulu explorer les processus existants dans des systèmes non soumis à l'approximation de Born-Oppenheimer et où les noyaux peuvent présenter un comportement quantique important. Ainsi, dans cette dernière partie de la thèse, nous avons appliqué une méthode de dynamique moléculaire semi-classique au calcul du temps de tunnel dans un système modèle.

L'effet tunnel est un phénomène purement quantique qui peut s'avérer très important pour l'étude de plusieurs processus physiques et chimiques. Notamment, il a un rapport direct avec la vitesse maximale susceptible d'être atteinte par des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique [17], ce qui explique l'intérêt porté au problème de l'effet tunnel, et à celui de l'estimation du temps qui lui est associé, en relation avec le développement des nanotechnologies et de l'industrie nanoélectronique [18–21].

Du point de vue théorique, pour l'étude de l'effet tunnel d'une particule nucléaire, on peut utiliser des méthodes semi-classiques où le paquet d'onde associé à la particule est représenté par une fonction de distribution de probabilités exprimée en fonction d'un ensemble de trajectoires. Nous avons appliqué l'une de ces méthodes semi-classiques, la méthode des trajectoires interagissantes (MTI) [22, 23], au calcul du temps de tunnel d'une particule quantique dans un puits de potentiel métastable cubique. Pour l'évaluer, nous avons adopté l'approche où le temps de tunnel est défini comme la différence entre des temps moyens de présence [24] calculés dans deux points localisés de part et d'autre de la barrière. Nous avons calculé le temps de tunnel et exploré l'influence de la méthode de calcul utilisée dans les résultats obtenus, en les comparant avec ceux rapportés dans la littérature pour le même système [25, 26].

Dû à la diversité des systèmes étudiés et des méthodes utilisées dans ce travail, nous avons décidé de le présenter en cinq chapitres, les deux premiers décrivant les théories, les méthodes et les techniques utilisées, et les trois autres correspondant à chacun des systèmes étudiés. Ainsi, le premier chapitre est dédié aux méthodes de calcul de structure électronique, *ab initio* et DFT. Dans ce chapitre, on trouve l'explication des fondements théoriques de ces méthodes, ainsi que des aspects computationnels importants pour leur application. De manière analogue, le second chapitre, dédié aux méthodes de dynamique moléculaire, comprend les détails théoriques et d'implémen-

tation des méthodes de dynamique moléculaire classique et *ab initio* et de la méthode semi-classique MTI. Ensuite, les trois chapitres suivants traitent des différents systèmes étudiés. Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude de structure électronique des verres GLS dopés au CsCl. L'étude de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab initio* des systèmes SVO est présentée dans le quatrième chapitre. Ensuite, l'application de la MTI au calcul du temps de tunnel d'une particule dans un puits de potentiel est présentée dans le cinquième chapitre. Finalement, une conclusion générale résumant l'ensemble de résultats obtenus dans chaque partie de ce travail est donnée et les perspectives de chaque étude sont proposées.

Chapitre 1

Méthodes de calcul de structure électronique

Dans le but de décrire la matière en termes de ses constituants à l'échelle atomique, on cherche à déterminer le plus exactement possible la nature et l'énergie des états d'un système à N -corps. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte pour $N > 2$ et, pour cette raison, des approximations doivent être faites. Il existe plusieurs niveaux d'approximation pour le problème électronique à plusieurs corps, qui servent de base pour le développement des différentes méthodes de calcul quantiques. Dans ce chapitre, basé surtout sur les ouvrages [27–32], nous détaillons les fondements théoriques de ces approximations et donnons leurs conséquences.

1.1 Le problème à plusieurs corps

Un système moléculaire, défini comme un ensemble d'atomes en interaction, peut rigoureusement être décrit en fonction de la position des particules constituantes (noyaux atomiques et électrons) et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatiques. L'Hamiltonien de ce système a la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{A=1}^P \sum_{B \neq A}^P \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{A=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (1.1)$$

où $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_A, A = 1, \dots, P\}$ est l'ensemble des P coordonnées nucléaires et $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$ est l'ensemble des N coordonnées électroniques. Z_A et e sont les charges et M_A et m_e sont les masses des noyaux et des électrons, respectivement. Les opérateurs

laplaciens ∇_i^2 et ∇_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l' i -ème électron et de l' A -ème noyau. Le premier terme de l'équation (1.1) est l'opérateur pour l'énergie cinétique des noyaux, le deuxième est l'opérateur pour l'énergie cinétique des électrons, le troisième et le quatrième termes représentent les répulsions coulombiennes inter-nucléaire et inter-électronique, respectivement, et le cinquième terme représente l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

À partir de cet Hamiltonien, on peut dériver les propriétés du système en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E_n\Psi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

où $\Psi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ représente la fonction d'onde du n -ème état du système, qui dépend des $3N$ coordonnées spatiales $\{\mathbf{r}_i\}$ et des N coordonnées de spin $\{\mathbf{s}_i\}$ des électrons (appelées $\{\mathbf{x}_i\}$ dans leur ensemble) et des $3P$ coordonnées spatiales des noyaux. Les fonctions d'onde Ψ_n obtenues à partir de l'équation (1.2) sont appelées fonctions d'onde d'état stationnaire. Enfin, E_n est l'énergie de l'état décrit par Ψ_n .

Dans (1.2), comme dans (1.1), on a supposé que les noyaux peuvent être traités comme des particules classiques et des effets quantiques ne sont considérés que pour les électrons. Dans beaucoup de systèmes composés par des noyaux et des électrons, la nature quantique des noyaux peut être ignorée du fait qu'ils sont beaucoup plus lourds que les électrons et que leur mouvement est plus lent. Plus tard (§ 1.2) nous parlerons de ces approximations avec plus de détail.

Dans l'équation (1.2) les interactions inter-électroniques, décrites par l'action de l'Hamiltonien sur la fonction d'onde, rendent sa résolution difficile. Étant des particules quantiques, les électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli, qui établit l'impossibilité pour deux électrons de spin parallèle de se trouver, en même temps, dans une même région de l'espace. Ce principe impose la prise en compte des effets appelés d'*échange* des coordonnées de deux électrons dans la fonction d'onde. Par ailleurs, l'interaction répulsive électron-électron a pour conséquence qu'un électron qui se trouve en un point \mathbf{r} de l'espace empêche les autres électrons de s'en approcher. La probabilité de trouver un électron au point \mathbf{r} dépend donc de la localisation des $N - 1$ autres électrons. Ce phénomène est connu comme la *corrélacion*, et implique que la fonction d'onde à plusieurs corps contienne des termes qui dépendent des coordonnées des paires d'électrons. Ainsi, dans la pratique, l'équation (1.2) ne peut être résolue exactement que pour des systèmes très simples, à un très petit nombre de particules tout au plus. Pour tous les autres cas, des approximations doivent être faites.

L'utilisation de schémas approximés pour résoudre le problème à plusieurs particules est important étant donné que la connaissance de la structure électronique d'un

1.2 L'approximation adiabatique

Le système donne accès à toutes ses propriétés physiques et chimiques. Par exemple, l'état fondamental électronique détermine les agencements géométriques des noyaux formant des structures stables, la stabilité relative des différentes structures, et les propriétés de ces structures (diagrammes de phase de pression et température, vibrations moléculaires et de maille, propriétés de transport non-électronique tels que la diffusion et la conductivité ionique, etc.). Par ailleurs, les états électroniques excités donnent accès à d'autres phénomènes mesurables tels que le transport électronique et les propriétés optiques, par exemple.

Le problème central de la théorie de structure électronique est donc le développement de méthodes pour traiter la corrélation électronique avec une précision suffisante pour arriver à prédire, à partir de (1.1), les diverses propriétés présentées par la matière.

1.2 L'approximation adiabatique

Nous cherchons à trouver la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste indépendante du temps, autrement dit à trouver l'ensemble des $\Psi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ fonctions propres et E_n valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien d'un système à plusieurs particules. L'opérateur Hamiltonien pour les N électrons et P noyaux peut être réécrit, en unités atomiques ($\hbar = m_e = e = 1$), comme :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_{Ai}|} \\ &\quad - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN},\end{aligned}\tag{1.3}$$

où

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB}|} = \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad \frac{1}{|\mathbf{R}_{Ai}|} = \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|},\tag{1.4}$$

et où nous avons identifié les opérateurs d'énergie cinétique \hat{T} et d'énergie potentielle \hat{V} pour les électrons (e) et les noyaux (N). Dans l'équation (1.3), on remarque qu'une partie de l'Hamiltonien dépend uniquement des noyaux. On peut donc écrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN},\tag{1.5}$$

avec l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} défini comme :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{eN}\tag{1.6}$$

Si l'on prend en compte le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux (de trois à quatre ordres de grandeur), on peut affirmer que l'énergie cinétique des noyaux est quasiment négligeable vis-à-vis de celle des électrons, celle-ci étant beaucoup plus importante. Généralement, cette différence dans les échelles de temps associées aux mouvements des électrons et des noyaux est si grande que l'on peut considérer les positions des noyaux comme étant fixes du point de vue du mouvement électronique. D'une façon approximée, on peut donc décrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes. Ceci est la base de l'*approximation de Born-Oppenheimer*.

Dans ce cas, l'énergie cinétique des noyaux est approximée à zéro et le potentiel de répulsion inter-nucléaire est une constante. L'Hamiltonien se réduit donc à l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} , et la solution de l'équation de Schrödinger est donnée par la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} et l'énergie électronique E_{elec} :

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (1.7)$$

La fonction d'onde électronique Ψ_{elec} , qui décrit les états électroniques, dépend explicitement des coordonnées électroniques, mais paramétriquement des coordonnées nucléaires : $\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$. Cette dépendance paramétrique est due au terme d'attraction électrons-noyaux \hat{V}_{eN} . La valeur de cet opérateur – le potentiel attractif exercé sur les électrons par les noyaux, qui est aussi appelée potentiel externe –, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, a une forme constante.

Ainsi, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les électrons bougent indépendamment du mouvement nucléaire, ces deux mouvements étant donc découplés car l'échelle d'énergie associée au mouvement électronique est de plusieurs ordres de grandeur plus grande que celle associée au mouvement des noyaux. L'interaction des noyaux avec les électrons n'entraînant pas de changements dans les états électroniques, les électrons ne subissent pas de transitions entre états stationnaires. Ceci est appelé l'*approximation adiabatique*. Les électrons peuvent donc être décrits comme suivant instantanément le mouvement des noyaux toujours en restant dans un même état stationnaire de l'Hamiltonien électronique.

L'approximation adiabatique est valable pourvu que l'échelle d'énergie du mouvement nucléaire soit suffisamment séparée de celle du mouvement électronique et que ces deux mouvements n'interagissent pas. Dans le cas d'un système moléculaire, où le spectre électronique est discret, l'échelle de temps (ou d'énergie) du mouvement électronique est donnée par la séparation entre les états propres électroniques successifs, qui est du même ordre de grandeur que l'énergie de l'état fondamental. Cette énergie est plus grande que les énergies de rotation et de vibration de la molécule (associées

1.2 L'approximation adiabatique

au mouvement des noyaux) de deux à quatre ordres de grandeur. L'énergie associée au mouvement des noyaux n'étant pas assez grande, la séparation adiabatique est maintenue. Si, au contraire, la séparation entre les niveaux électroniques est diminuée, disons à cause d'un facteur externe tel que la pression, la température, l'action d'un champ électromagnétique, ou lors d'un processus de transfert électronique ou protonique, il se peut que deux ou plus états électroniques deviennent si proches que la différence entre leurs énergies soit comparable à l'énergie du mouvement nucléaire. Dans ce cas, une transition entre des états nucléaires pourrait entraîner une transition électronique, en violant l'hypothèse de l'approximation adiabatique. Le même phénomène peut se passer lors des collisions atomiques et moléculaires.

L'approximation adiabatique peut être valable même pour des systèmes étendus où le spectre électronique est censé être continu, à condition qu'il existe un gap d'énergie pour l'excitation électronique. Ceci est le cas des systèmes isolants et semi-conducteurs. Pour des systèmes métalliques, les excitations électroniques forment un continuum et, au sens strict, l'approximation adiabatique devient invalide. Néanmoins, pour des températures typiques de la plupart des phénomènes d'intérêt chimique (de l'ordre d'une dizaine jusqu'à quelques milliers de degrés Celsius), les excitations électroniques sont peu fréquentes et sont confinées à des régions proches de la surface de Fermi. Ainsi, ces contributions non-adiabatiques de très peu d'électrons n'affectent quasiment pas les propriétés du système, et on peut traiter les métaux dans l'approximation adiabatique. Dans le cas où ces contributions sont importantes (en étudiant des phénomènes de transport, par exemple), on peut les introduire avec une méthode des perturbations (voir § 1.3.2).

Dans le cadre simplifié de la séparation adiabatique, on peut résoudre l'équation de Schrödinger électronique (1.7) pour une configuration nucléaire donnée. Ainsi, le problème total comprend les équations aux valeurs et fonctions propres des noyaux et des électrons de forme séparée, et la fonction d'onde totale peut être écrite comme :

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Psi_{elec}(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

Une fois résolu le problème électronique, il est alors possible de résoudre le problème du mouvement nucléaire, l'énergie électronique E_{elec} étant le potentiel agissant sur les

noyaux. En utilisant (1.3) et (1.8), pour l'équation de Schrödinger (1.2) on a :

$$\begin{aligned}
 (\hat{T}_N + \hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN}) \Psi_{elec} \Psi_{nuc} &= E_{tot} \Psi_{elec} \Psi_{nuc} \\
 \Psi_{elec} \hat{T}_N \Psi_{nuc} + (\hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN}) \Psi_{elec} \Psi_{nuc} &= E_{tot} \Psi_{elec} \Psi_{nuc} \\
 \Psi_{elec} \hat{T}_N \Psi_{nuc} - \frac{1}{2} (\Psi_{nuc} \nabla_e^2 \Psi_{elec} + 2 \nabla_e \Psi_{elec} \nabla_e \Psi_{nuc} + \Psi_{elec} \nabla_e^2 \Psi_{nuc}) \\
 + \Psi_{nuc} (\hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{elec} + \hat{V}_{NN} \Psi_{elec} \Psi_{nuc} &= E_{tot} \Psi_{elec} \Psi_{nuc} \\
 \Psi_{elec} \hat{T}_N \Psi_{nuc} - \frac{1}{2} (2 \nabla_e \Psi_{elec} \nabla_e \Psi_{nuc} + \Psi_{elec} \nabla_e^2 \Psi_{nuc}) \\
 + \Psi_{nuc} (\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{elec} + \Psi_{elec} \hat{V}_{NN} \Psi_{nuc} &= \Psi_{elec} E_{tot} \Psi_{nuc} \\
 \Psi_{elec} \hat{T}_N \Psi_{nuc} + \Psi_{elec} E_{elec} \Psi_{nuc} + \Psi_{elec} \hat{V}_{NN} \Psi_{nuc} &= \Psi_{elec} E_{tot} \Psi_{nuc} \\
 [\hat{T}_N + E(\mathbf{R})] \Psi_{nuc} &= E_{tot} \Psi_{nuc} \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

Ici nous avons pris en compte l'approximation adiabatique ($\nabla_e \Psi_{nuc} = 0$, $\nabla_e^2 \Psi_{nuc} = 0$) pour dériver l'équation aux valeurs et fonctions propres pour les noyaux (1.9). On dit alors que, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux bougent dans une surface d'énergie potentiel (SEP), $E(\mathbf{R})$, provoquée par le champ des électrons, et qui dépend des positions nucléaires. Enfin, le problème électronique peut être exprimé comme :

$$(\hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN}) \Psi_{elec} = E(\mathbf{R}) \Psi_{elec} \quad (1.10)$$

Dans la plupart des cas, les noyaux peuvent être traités comme des particules classiques, dont la fonction d'onde est considérée comme une superposition de paquets d'onde nucléaires individuels et indépendants (non corrélés) centrés sur les positions cartésiennes \mathbf{R} . D'ailleurs, en général, la longueur d'onde de De Broglie associée au mouvement des noyaux est si petite par rapport aux dimensions du système que les paquets d'onde sont assez localisés et l'on peut les considérer comme étant des fonctions delta de Dirac. En effet, les noyaux étant, en général, des particules assez lourdes, les effets quantiques qu'ils subissent sont négligeables. C'est ce que l'on appelle *approximation des noyaux classiques* que l'on utilise pour obtenir $E(\mathbf{R})$ dans des théories connues comme *semi-classiques*.

1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il faut tout d'abord préciser l'opérateur Hamiltonien \hat{H} du système et puis trouver ses fonctions et valeurs propres, Ψ_n et E_n . En effet, l'Hamiltonien d'un système quelconque est défini par les nombre d'électrons

1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

N et le potentiel agissant sur les électrons, appelé potentiel externe V_{ext} . Néanmoins, on trouve que, pour des systèmes complexes à plusieurs particules, ce potentiel déterminé par les interactions à plusieurs particules n'est pas défini exactement. L'équation de Schrödinger ne peut donc être résolue qu'en faisant des approximations pour l'un ou plusieurs de ses termes.

1.3.1 Le principe variationnel

Le *principe variationnel* est une méthode pour résoudre une équation aux valeurs propres complexe qui donne une procédure pour approcher d'une façon systématique la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental, c'est-à-dire, l'état de plus basse énergie E_0 (la valeur propre la plus basse de \hat{H}).

La valeur moyenne d'un observable représenté par l'opérateur correspondant peut être obtenue à partir de la fonction d'onde. Pour l'énergie, en utilisant une fonction normalisée quelconque Ψ_{test} , on a donc :

$$\langle E_{test} \rangle = \int \cdots \int \Psi_{test}^* \hat{H} \Psi_{test} dx_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (1.11)$$

Le principe variationnel établit que l'énergie exacte de l'état fondamental du système, E_0 , est une limite inférieure de l'énergie calculée via l'équation (1.11) :

$$E_{test} \geq E_0 \quad (1.12)$$

Ainsi, le principe variationnel donne une méthode pour se rapprocher systématiquement de l'énergie de l'état fondamental d'un système, même si cette dernière est inconnue. Pour n'importe quel choix de Ψ_{test} , la valeur moyenne calculée sera toujours plus haute que l'énergie exacte de l'état fondamental, et ceci constitue un critère pour décider laquelle parmi plusieurs est la meilleure approximation à la fonction d'onde exacte. Plus Ψ_{test} ressemble à Ψ_0 , plus E_{test} sera proche de E_0 . La fonction qui donne l'énergie la plus basse sera donc la meilleure fonction décrivant le système dans le niveau d'approximation choisi ou sous la forme fonctionnelle choisie.

On peut choisir Ψ_{test} de sorte qu'elle ne dépende que de quelques paramètres arbitraires, appelés *paramètres variationnels*. L'énergie E_{test} en dépendra aussi, et l'on peut donc minimiser l'intégrale variationnelle (1.11) par rapport à ces paramètres. Cette procédure mène à un système d'équations dont la solution donne les valeurs des paramètres pour lesquelles la valeur calculée de E_{test} est la plus proche de l'énergie exacte. On approche ainsi l'énergie exacte de l'état fondamental E_0 en trouvant la meilleure solution possible parmi les fonctions de test constituant une famille de même

forme fonctionnelle.

1.3.2 La théorie des perturbations

Une autre méthode approximée de résolution de l'équation de Schrödinger, la *Théorie des Perturbations*, cherche à exprimer la solution du problème en termes d'un autre problème dont la solution est connue. Cette méthode donne des approximations convenables aux valeurs et fonctions propres de la fonction d'onde exacte quand l'Hamiltonien \hat{H} d'un système n'est pas significativement différent de l'Hamiltonien $\hat{H}^{(0)}$ d'un autre système dont les valeurs et les fonctions propres sont connues. La différence $\hat{H}^{(1)}$ entre les deux Hamiltoniens, en principe petite, est traitée comme une *perturbation* de l'Hamiltonien $\hat{H}^{(0)}$ du système *non-perturbé*, de telle façon que :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (1.13)$$

On veut donc résoudre le problème

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1.14)$$

où \hat{H} est donné par (1.13), et où le problème

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \quad (1.15)$$

a des solutions connues $\{\Psi_n^{(0)}\}$ et $\{E_n^{(0)}\}$. Pour trouver la relation entre les quantités perturbées et non-perturbées on peut introduire un paramètre λ défini sur l'intervalle $[0,1]$, tel que :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} \quad (1.16)$$

Pour $\lambda = 0$, les systèmes perturbé et non-perturbé sont identiques. Quand λ augmente, on se rapproche du système perturbé à partir du système non-perturbé. Comme \hat{H} dépend du paramètre de perturbation λ , ses fonctions propres Ψ_n et valeurs propres E_n en dépendront aussi. On peut alors développer Ψ_n et E_n en séries de puissances de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots \quad (1.17)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.18)$$

On voit que pour $\lambda \rightarrow 0$, $\Psi_n \rightarrow \Psi_n^{(0)}$ et $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$. Il faut noter que cette expression implique qu'à l'énergie $E_n^{(0)}$ n'est associée qu'une seule fonction $\Psi_n^{(0)}$, c'est-à-dire que l'état à $E_n^{(0)}$ n'est pas dégénéré. Notre but étant celui de montrer les fondements

1.3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

généraux de la méthode des perturbations, le cas des états dégénérés ne sera pas traité ici.

En substituant ces développements dans l'équation de Schrödinger (1.14) et en regroupant les termes de même puissance de λ , on a :

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda \left(\hat{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(1)} \right) + \dots = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda \left(E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} \right) + \dots \quad (1.19)$$

On peut alors identifier les termes associés à un même ordre de λ de chaque côté de l'équation (1.19) pour trouver les relations entre les quantités perturbées et les quantités non-perturbées, à différents niveaux de perturbation. Ainsi, pour $\lambda^0 = 1$ on retrouve l'équation du système non-perturbé, (1.15). Pour $\lambda^1 = \lambda$ on a :

$$\hat{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} \quad (1.20)$$

Pour λ^2 :

$$\hat{H}^{(2)}\Psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(1)}\Psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} \quad (1.21)$$

et ainsi de suite. À partir de là, on peut dériver des expressions permettant d'évaluer successivement les corrections $E_n^{(k)}$ de l'énergie en utilisant les fonctions d'onde connues du système non-perturbé. Pour cela, on multiplie les équations correspondant à chaque puissance de λ par le complexe conjugué de la fonction d'onde, et l'on intègre sur tout l'espace. Par exemple, pour l'équation (1.20) :

$$\begin{aligned} \int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} d\boldsymbol{\tau} + \int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(1)} d\boldsymbol{\tau} &= E_n^{(1)} \int \Psi_n^{*(0)} \Psi_n^{(0)} d\boldsymbol{\tau} + E_n^{(0)} \int \Psi_n^{*(0)} \Psi_n^{(1)} d\boldsymbol{\tau} \\ \int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} d\boldsymbol{\tau} &= E_n^{(1)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

où $d\boldsymbol{\tau}$ représente toutes les variables d'intégration de Ψ (il est l'élément de volume comprenant les N coordonnées spin-spatiales, $d\boldsymbol{\tau} = d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$). Ici nous avons utilisé le fait que la fonction d'onde est orthonormale :

$$\int \Psi_i^{*(0)} \Psi_j^{(0)} d\boldsymbol{\tau} = \delta_{ij} \quad (1.23)$$

et que l'opérateur Hamiltonien est hermitien :

$$\int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(1)} d\boldsymbol{\tau} = \int \Psi_n^{*(1)} \hat{H}^{*(0)} \Psi_n^{(0)} d\boldsymbol{\tau} = E_n^{(0)} \int \Psi_n^{*(1)} \Psi_n^{(0)} d\boldsymbol{\tau} \quad (1.24)$$

De façon analogue, pour la correction au deuxième ordre on a :

$$E_n^{(2)} = \int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(1)} d\tau \quad (1.25)$$

et en général :

$$E_n^{(k)} = \int \Psi_n^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(k-1)} d\tau \quad (1.26)$$

Les corrections à la fonction d'onde peuvent être dérivées de façon similaire en multipliant par $\Psi_i^{*(0)}$ et en intégrant dans tout l'espace. Ainsi, pour la correction au premier ordre des perturbations, on a :

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \frac{\int \Psi_i^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \Psi_i^{(0)} \quad (1.27)$$

En général, les corrections au premier ordre de l'énergie sont assez simples à calculer, et la méthode des perturbations est largement utilisée dans l'étude de l'effet de champs externes dans les atomes et les molécules. Ceci est valable pourvu que la perturbation soit assez faible pour que la convergence de la série des perturbations puisse être atteinte au premier ordre, ce qui est le cas dans un nombre important de systèmes. Plus loin (section 1.4.2), nous verrons comment cette méthode est implémentée dans les calculs de structure électronique pour introduire des effets de corrélation électronique.

1.4 Méthodes quantiques de calcul *ab initio*

Comme mentionné précédemment, le problème clé pour étudier et analyser la structure de la matière consiste à résoudre l'équation de Schrödinger (1.10) pour un système à N électrons en interaction dans le champ coulombien externe généré par un ensemble de noyaux atomiques. Dans cette équation, $\Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R})$ est la fonction d'onde à plusieurs électrons, et les coordonnées nucléaires \mathbf{y} interviennent en tant que paramètres. Les valeurs propres $E(\mathbf{R})$ dépendent aussi paramétriquement des \mathbf{R} et définissent les surfaces d'énergie potentielle. Le problème de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1.10) pour un système atomique ou moléculaire est appelé un *calcul de structure électronique*.

Les méthodes quantiques de calcul peuvent être classifiées comme *ab initio* (de premiers principes) ou semi-empiriques. Les méthodes semi-empiriques utilisent des Hamiltoniens approximatifs à la place de l'Hamiltonien exact et des paramètres dont les valeurs sont ajustées sur des données expérimentales ou sur des résultats de calculs *ab initio*. Ces méthodes requièrent des temps de calcul relativement courts et sont appropriées pour l'étude de gros systèmes. De leur côté, les calculs *ab initio* utilisent

1.4 Méthodes quantiques de calcul *ab initio*

l'Hamiltonien exact et les valeurs des constantes physiques fondamentales. Comme nous le verrons, il existe plusieurs niveaux d'approximation dans les calculs *ab initio* et, en général, en fonction des caractéristiques physiques et chimiques du système étudié, on peut choisir le niveau de calcul le plus approprié pour obtenir les résultats souhaités.

Dans ce qui suit, nous allons détailler deux des méthodes *ab initio* les plus largement utilisées et que nous avons appliquées à l'étude de systèmes chimiques complexes. La première d'entre elles, la méthode de Hartree-Fock, correspond à la méthode de calcul *ab initio* la plus importante du point de vue historique. Ensuite, nous discuterons l'une des méthodes post Hartree-Fock la plus connue : la méthode de perturbations de Møller-Plesset. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité, la méthode moderne de calcul de structure électronique dont l'argument principal n'est pas la fonction d'onde mais la densité électronique, sera présentée dans la section 1.5.

1.4.1 La méthode auto-cohérente de Hartree-Fock

Une des principales méthodes de calcul *ab initio* est la méthode de Hartree-Fock. Cette méthode a été développée vers la fin des années 1920 et début 1930 à partir des travaux de Hartree [33], qui a proposé la première approche au problème à plusieurs particules visant à trouver une solution approximée de l'équation de Schrödinger. Toujours largement utilisée de nos jours, la méthode de Hartree-Fock (HF) constitue la base d'autres méthodes plus récentes de calcul *ab initio* de structure électronique. Ici nous décrivons seulement les aspects de la méthode de Hartree-Fock les plus pertinents pour notre travail. Une description plus complète et détaillée de la méthode se trouve dans le livre de Szabo et Ostlund [28].

L'antisymétrie de la fonction d'onde

L'Hamiltonien électronique (1.6) dépend uniquement des coordonnées spatiales des électrons. Cependant, pour décrire complètement un électron, il faut spécifier son spin. On le fait en introduisant deux fonctions orthonormales de spin, $\alpha(\mathbf{s})$ et $\beta(\mathbf{s})$. Un électron est donc décrit par les trois coordonnées spatiales plus la coordonnée de spin : $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \mathbf{s}\}$, et la fonction d'onde pour un système à N électrons est une fonction de $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$. La fonction d'onde n'a une interprétation physique que lorsque l'on considère son carré.

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.28)$$

représente la probabilité des électrons $1, 2, \dots, N$, de se trouver en même temps dans les éléments de volume $d\mathbf{x}_1, d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N$. Étant donné que les électrons sont des par-

ticules indiscernables, cette probabilité ne doit pas changer si les coordonnées de deux électrons, quels qu'ils soient, sont échangées, c'est-à-dire :

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (1.29)$$

Pour satisfaire ce critère, ces deux fonctions doivent être identiques ou différer uniquement par un changement de signe lors de l'échange des coordonnées :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = \pm \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.30)$$

Dans le premier cas, avec le signe positif, il s'agit d'une fonction d'onde *symétrique*. Les particules satisfaisant cette condition sont appelées *bosons* et sont les particules dont le spin est entier ou nul. Dans le deuxième cas, avec le signe négatif, on parle d'une fonction d'onde *antisymétrique*. Cette condition est remplie par des particules à spin semi-entier, appelées *fermions*. Les électrons sont des fermions ayant pour spin les valeurs $\pm\frac{1}{2}$, c'est pourquoi, en plus de satisfaire l'équation de Schrödinger, une fonction d'onde à plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à l'échange de la coordonnée \mathbf{x} de deux électrons :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = (-1)^P \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.31)$$

où P est le nombre d'échanges réalisés.

Cette condition, appelé *principe d'antisymétrie*, est la représentation en mécanique quantique du principe d'exclusion de Pauli. Comme nous le verrons plus tard, l'antisymétrisation de la fonction d'onde est obtenue en utilisant des fonctions particulières appelées déterminants de Slater (§ 1.4.1).

Orbitales et déterminants de Slater

Dans l'esprit du modèle de Hartree-Fock, la fonction d'onde est considérée comme un produit de fonctions spatiales, chaque terme étant une fonction des coordonnées d'un électron unique. Ces fonctions d'onde à un seul électron sont appelées *spin-orbitales* $\chi(\mathbf{x})$ et décrivent la distribution spatiale ainsi que le spin de l'électron. Dans le cas électronique, l'opérateur de spin a deux fonctions propres orthonormales, $\alpha(\mathbf{s})$ et $\beta(\mathbf{s})$. Les *spin-orbitales* sont considérées comme le produit de la contribution spatiale et de celle de spin, de telle façon qu'à partir de chaque orbitale spatiale deux spin-orbitales

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

différentes peuvent être formées :

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\mathbf{s}) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\mathbf{s}) \end{cases} \quad (1.32)$$

Les spin-orbitales sont des fonctions orthonormales :

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (1.33)$$

Une fonction construite comme un produit de spin-orbitales est connue comme *produit de Hartree*, Ψ^{PH} ,

$$\Psi^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_i \chi_i(\mathbf{x}_i) \quad (1.34)$$

Il s'agit d'une fonction d'onde d'électrons indépendants (non corrélés), puisque

$$|\Psi^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\chi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2 \cdots |\chi_N(\mathbf{x}_N)|^2 \quad (1.35)$$

Or, Ψ^{PH} ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Il est alors nécessaire de prendre une combinaison linéaire de produits de Hartree, connue comme un produit antisymétrisé d'orbitales de spin qui peut être représenté par un déterminant de la forme :

$$\Psi^{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.36)$$

Cette fonction est appelée *déterminant de Slater* et le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction. Ce genre de fonction prend en compte de façon exacte l'invariabilité de $|\Psi|^2$ lors de l'échange des coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons quelconques et introduit ainsi exactement les *effets d'échange* électronique. Un déterminant de Slater inclut donc une corrélation cohérente d'échange, ce qui veut dire que le mouvement de deux électrons de spin parallèle est corrélé. Si deux électrons de spin parallèle se trouvent dans des orbitales spatiales différentes, la fonction d'onde contient des termes croisés qui dépendent des coordonnées de ces deux électrons. À l'inverse, si les deux électrons de spin parallèle se trouvent tous les deux dans une même orbitale spatiale, c'est-à-dire qu'ils ont la même probabilité de se trouver dans la même région de l'espace, la fonction d'onde est nulle. On dit qu'il existe un *trou de Fermi* autour de l'électron. Cependant, dans cette description de la fonction d'onde,

il existe une probabilité finie non nulle de trouver deux électrons de spin opposé dans une même orbitale spatiale, et le mouvement des électrons de spin opposé n'est pas corrélé.

L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock consiste à considérer la fonction d'onde antisymétrisée (le déterminant de Slater) (1.36) comme la meilleure approximation possible pour décrire l'état fondamental d'un système à N électrons. Connaissant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde, il ne reste qu'à trouver le déterminant de Slater qui minimise l'énergie du système. La flexibilité variationnelle d'un déterminant de Slater réside dans le choix des spin-orbitales $\{\chi_i\}$. On leur applique donc le principe variationnel sous la contrainte qu'elles soient linéairement indépendantes et normalisées (orthonormales). Pour cela, on considère un Hamiltonien électronique d'un système général à N électrons de la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{V}_{ij}, \quad (1.37)$$

où

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \quad (1.38)$$

est un opérateur à un seul électron, $V_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ étant le potentiel coulombien ressenti par l'électron i dû à l'ensemble des P noyaux :

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = - \sum_{A=1}^P \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (1.39)$$

et

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.40)$$

est l'interaction coulombienne entre l'électron i et l'électron j , ce qui représente une contribution à deux électrons. Cet Hamiltonien ne contient pas de termes dépendants du spin électronique et les énergies seront donc dégénérées dans la variable de spin. La valeur moyenne de l'énergie pour cet opérateur agissant sur un déterminant de Slater est :

$$E_{HF} = \int \Psi^{*DS} \hat{H} \Psi^{DS} d\boldsymbol{\tau} = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [(ii|jj) - (ij|ji)] \quad (1.41)$$

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

où

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \quad (1.42)$$

$$(ii|jj) = \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\mathbf{x}_i) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (1.43)$$

$$(ij|ji) = \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_i) \chi_i(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (1.44)$$

On peut réécrire l'équation (1.41) comme :

$$E_{HF} = \sum_i E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.45)$$

où E_{ii} sont des contributions mono-électroniques à l'énergie et nous avons défini les intégrales *coulombienne* $J_{ij} \equiv (ii|jj)$ et *d'échange* $K_{ij} \equiv (ij|ji)$ qui représentent l'interaction entre paires d'électrons.

Il faut noter que, dans l'équation (1.45), nous n'avons pas inclus le terme \hat{V}_{NN} correspondant au potentiel inter-nucléaire. Nous nous référons donc à une énergie totale électronique. À partir d'ici nous n'inclurons pas des termes dépendant uniquement des coordonnées des noyaux dans le calcul de l'énergie, étant donné que ces termes sont constants dans l'approximation de Born-Oppenheimer et n'affectent pas le développement mathématique des équations ni leurs implications physiques. Dans la pratique, ces contributions sont prises en compte à un moment quelconque pendant les calculs pour estimer l'énergie totale du système.

L'énergie associée aux termes coulombiens J_{ij} est égale à l'énergie électrostatique classique entre deux distributions de charge. De son côté, l'énergie associée aux intégrales d'échange K_{ij} n'a pas d'analogue classique. Elle représente une énergie de stabilisation additionnelle qui est une conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde et qui peut être interprétée en termes du principe d'exclusion de Pauli. Dans l'équation (1.45) nous avons inclus le terme $i = j$ dans la partie dépendant des coordonnées des paires d'électrons notamment car $K_{ii} = J_{ii}$. Ceci veut dire que l'approximation de Hartree-Fock est formellement libre d'effets d'*auto-interaction* coulombienne d'un électron avec sa propre distribution de charge.

Les équations de Hartree-Fock

La minimisation de E_{HF} par rapport aux spin-orbitales $\chi_i(\mathbf{x})$ sous la contrainte de leur orthonormalité est réalisée en introduisant des multiplicateurs de Lagrange ε_{ij} .

L'équation variationnelle est donc :

$$\frac{\delta}{\delta \chi_i^*} \left[E_{HF} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left(\int \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right) \right] = 0 \quad (1.46)$$

La procédure de minimisation de E_{HF} produit un ensemble d'équations à un électron qui, après diagonalisation de l'ensemble de spin-orbitales solutions de ces équations, peuvent être écrites comme :

$$\hat{F}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.47)$$

Ces équations solutions de (1.46), nommées les *équations de Hartree-Fock*, déterminent les meilleures spin-orbitales : les $\{\chi_i\}$ dont l'énergie E_{HF} atteint sa valeur minimale. Les équations de Hartree-Fock (1.47) ressemblent à des équations aux valeurs et fonctions propres, ayant les multiplicateurs de Lagrange ε_i en tant que valeurs propres de l'opérateur \hat{F}_i . L'opérateur de Fock \hat{F}_i est un opérateur effectif à un seul électron :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \hat{V}_i^{HF} \quad (1.48)$$

avec

$$\hat{V}_i^{HF}(\mathbf{x}_i) = \sum_j \left(\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right) \quad (1.49)$$

et dont les valeurs propres, les multiplicateurs ε_i ,

$$\varepsilon_i = E_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.50)$$

ont l'interprétation physique d'*énergies orbitales*.

Le *potentiel de Hartree-Fock*, V_i^{HF} (1.49), dénote le potentiel répulsif moyen ressenti par l' i -ème électron dû aux $N - 1$ autres électrons. Le potentiel complexe d'interaction des paires d'électrons de l'Hamiltonien exact (1.1) est donc remplacé, dans l'approximation de Hartree-Fock, par le potentiel simple d'un électron V_i^{HF} où la répulsion électron-électron n'est prise en compte qu'en moyenne. On dit donc que la méthode HF est une méthode de champ moyen.

Dans (1.49) les opérateurs coulombien \hat{J}_j et d'échange \hat{K}_j sont définis en terme de

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

leur action sur les spin-orbitales :

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_l)\chi_k(\mathbf{x}_l) = J_{jk} = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_m) \frac{1}{r_{lm}} \chi_j(\mathbf{x}_m) \chi_k(\mathbf{x}_l) d\mathbf{x}_m \quad (1.51)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_l)\chi_k(\mathbf{x}_l) = K_{jk} = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_m) \frac{1}{r_{lm}} \chi_k(\mathbf{x}_m) \chi_j(\mathbf{x}_l) d\mathbf{x}_m \quad (1.52)$$

L'opérateur coulombien \hat{J} est un opérateur *local*, dans le sens où son action sur l'orbitale $\chi_k(\mathbf{x}_1)$ dépend uniquement de la valeur de χ_k dans la position \mathbf{x}_1 . Il représente alors le potentiel local ressenti par un électron dans la position \mathbf{x}_1 dû à la distribution de charge moyenne des autres électrons dans la spin-orbitale χ_j . De son côté, l'opérateur d'échange \hat{K} entraîne un échange de variables entre deux orbitales et son action sur $\chi_k(\mathbf{x}_1)$ dépend de la valeur de l'orbitale sur tout l'espace, puisqu'elle devient dépendante de la variable d'intégration \mathbf{x}_2 . Cet opérateur, et le potentiel qu'il produit, est ainsi *non local*. Il faut aussi remarquer que, étant donné que la partie des orbitales dépendant de la variable de spin est orthogonale, l'opérateur d'échange n'a d'effet que sur des électrons de spin parallèle. Ainsi, dans l'approximation de Hartree-Fock, la seule corrélation électronique prise en compte est, comme signalé avant, celle correspondant au principe d'exclusion de Pauli.

Le modèle Hartree-Fock à couche fermée

Jusqu'ici nous avons discuté les équations de Hartree-Fock en termes d'un ensemble général de spin-orbitales χ_i , pourtant il en existe deux types : des spin-orbitales *restreintes*, conditionnées à avoir une même fonction spatiale ψ pour les deux fonctions de spin α et β , et les spin-orbitales *non restreintes*, qui ont des fonctions spatiales différentes pour les spins α et β . Dans le cas très commun des systèmes à nombre pair d'électrons où ils sont tous appariés, appelés systèmes à *couche fermée*, la méthode de *Hartree-Fock restreinte* (RHF – *Restricted Hartree-Fock*) utilise des spin-orbitales restreintes et décrit le système à N électrons en termes d'une fonction d'onde à $N/2$ orbitales spatiales doublement occupées.

Dans ce cas-là, les équations générales HF deviennent des équations spatiales aux valeurs propres où chaque orbitale spatiale $\{\psi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N/2$) est doublement occupée. Ainsi, en substituant les orbitales restreintes $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\omega(\mathbf{s})$ avec $\omega = \alpha, \beta$, dans l'équation (1.47), et en tenant compte de l'orthonormalité de la partie de spin $\omega(\boldsymbol{\sigma})$, on obtient les équations RHF :

$$\left[\hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.53)$$

Ces équations sont maintenant indépendantes du spin. Pour les résoudre, on peut développer les orbitales spatiales ψ_i comme une combinaison linéaire d'un ensemble de K fonctions de base spatiales connues $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad (1.54)$$

Si le nombre de fonctions de base est infini, on dit que l'ensemble de base est *complet* et le développement est exact. On peut alors utiliser n'importe quel ensemble $\{\phi_\mu\}$. Néanmoins, pour des raisons pratiques, on est limité à un ensemble fini de K fonctions de base. Ainsi, il est important de trouver une base qui permette d'approximer le plus exactement possible les orbitales $\{\psi_i\}$, notamment celles qui sont occupées et qui déterminent l'énergie de l'état fondamental, E_0 . Le problème du choix de l'ensemble de base sera abordé avec plus de détails dans la partie 1.6. Pour l'instant, nous dirons uniquement que le fait de construire les orbitales $\{\psi_i\}$ à partir d'un ensemble de fonctions $\{\phi_\mu\}$ est à la base des concepts d'orbitales « moléculaires » (ψ_i) et « atomiques » (ϕ_μ), et en conséquence on dit que les orbitales ψ_i sont une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Avec cette expression de la fonction d'onde formée à partir des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des fonctions $\{\phi_\mu\}$, le problème de calculer les orbitales spatiales de Hartree-Fock se réduit au calcul des coefficients du développement $c_{\mu i}$. On peut obtenir une équation matricielle pour ces coefficients en substituant le développement linéaire (1.54) dans l'équation de Hartree-Fock (1.47), en la multipliant par ϕ_ν^* , et en l'intégrant sur tout l'espace :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} F_{\nu\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} S_{\nu\mu} \quad (1.55)$$

Même si elles sont linéairement indépendantes, les fonctions de base ϕ_μ ne sont pas, en général, orthonormales. Les intégrales $\int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ ne sont donc pas forcément égales à $\delta_{\nu\mu}$, et les orbitales se recouvrent avec une grandeur $0 \leq |S_{\nu\mu}| \leq \int |\phi(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1$. On définit alors la *matrice de recouvrement*, \mathbb{S} , dont les éléments sont $S_{\nu\mu}$.

De même, on définit la *matrice de Fock*, \mathbb{F} , dont les éléments sont $F_{\nu\mu}$. \mathbb{F} est la représentation matricielle de l'opérateur de Fock (1.48) dans l'ensemble de base $\{\phi_\mu\}$. Ainsi, l'équation de Hartree-Fock (1.55) devient :

$$\mathbb{F}\mathbf{C} = \mathbb{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.56)$$

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

où ε est la matrice diagonale des énergies orbitales ε_i :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & 0 \\ 0 & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

et \mathbb{C} est la matrice des coefficients :

$$\mathbb{C} = \{c_{\mu i}\} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

L'équation (1.56) est appelée *équation de Roothan*. Maintenant, le problème de déterminer les orbitales $\{\psi_i\}$ et les énergies orbitales ε_i correspond à celui de résoudre l'équation matricielle (1.56). En résolvant l'équation de Roothan, on obtient un total de K orbitales moléculaires, dont N occupées et $K - N$ non occupées (ou virtuelles).

Dans la base $\{\phi_\mu\}$ la matrice de Fock peut être exprimée en termes d'une matrice Hamiltonienne effective mono-électronique $H_{\nu\mu}^{\text{cœur}}$, et d'une partie bi-électronique $G_{\nu\mu}$:

$$F_{\nu\mu} = \hat{H}_{\nu\mu}^{\text{cœur}} + G_{\nu\mu} \quad (1.59)$$

où les éléments de la matrice Hamiltonienne du cœur $H_{\nu\mu}^{\text{cœur}}$ sont des intégrales contenant l'opérateur \hat{h}_1 d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire à un électron :

$$\begin{aligned} H_{\nu\mu}^{\text{cœur}} &= \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= T_{\nu\mu} + V_{\nu\mu}^{\text{nuc}} \end{aligned} \quad (1.60)$$

et la partie bi-électronique $G_{\nu\mu}$:

$$\begin{aligned} G_{\nu\mu} &= \sum_a^{N/2} \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \left[2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1) \right] \phi_\mu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= \sum_{\lambda\sigma} \rho_{\lambda\sigma} \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (1.61)$$

dépend de la *matrice densité*

$$\rho_{\lambda\sigma} = 2 \sum_a^{N/2} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* \quad (1.62)$$

et d'un ensemble d'intégrales à deux électrons.

Une fois établi l'ensemble de base, on peut résoudre les équations de Roothan en évaluant les différents parties de l'opérateur de Fock. Étant donné qu'il en existe un grand nombre (de l'ordre de K^4), l'évaluation et la manipulation des intégrales à deux électrons constitue la difficulté principale dans un calcul HF. De son côté, la matrice $H_{\nu\mu}^{\text{cœur}}$ nécessite d'être évaluée qu'une fois pour un ensemble de base $\{\phi_\mu\}$ donné puisqu'elle ne dépend pas de la matrice des coefficients et que les positions atomiques intervenant dans $V_{\nu\mu}^{\text{nucl}}$ sont fixes (approximation de Born-Oppenheimer). Enfin, les fonctions de base n'étant pas, en général, orthonormales, il faut diagonaliser la matrice de recouvrement $S_{\nu\mu}$. Elle devient alors la matrice identité, et les équations de Roothan prennent la forme d'un problème matriciel aux valeurs propres des coefficients :

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{C}\varepsilon \quad (1.63)$$

qui est résolu en diagonalisant \mathbb{F} . Les orbitales formées à partir des solutions de ces équations s'appellent des orbitales *canoniques* de Hartree-Fock.

Bien que très largement utilisée, l'approche RHF devient inadéquate pour des systèmes contenant un nombre impair d'électrons, ou même pour des systèmes à nombre pair d'électrons mais où ceux-ci n'occupent pas tous des orbitales spatiales de spin apparié. Dans le modèle Hartree-Fock, ces systèmes, dits à *couche ouverte*, peuvent être décrits par des fonctions d'onde aux orbitales spatiales doublement occupées en traitant explicitement les quelques orbitales occupées par des électrons de spin non apparié. Ils peuvent aussi être représentés par des fonctions d'onde à spin-orbitales non restreintes, chacune ayant sa propre partie spatiale. Dans le premier cas on parle de la méthode restreinte de Hartree-Fock à couche ouverte (ROHF – *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*), et dans le second de la méthode de Hartree-Fock non restreinte (UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*).

La procédure du champ auto-cohérent

L'opérateur de Fock (1.48) étant dépendant des fonctions $\{\phi_\mu\}$ à travers V^{HF} , les équations de Roothan (1.56) ne sont pas linéaires et ne peuvent pas être résolues directement. Pour contourner ce problème, on utilise une méthode itérative. Dans cette méthode, un ensemble initial d'orbitales est considéré, à partir duquel on estime la densité de charge décrivant les positions des électrons. Puis, on utilise cette densité

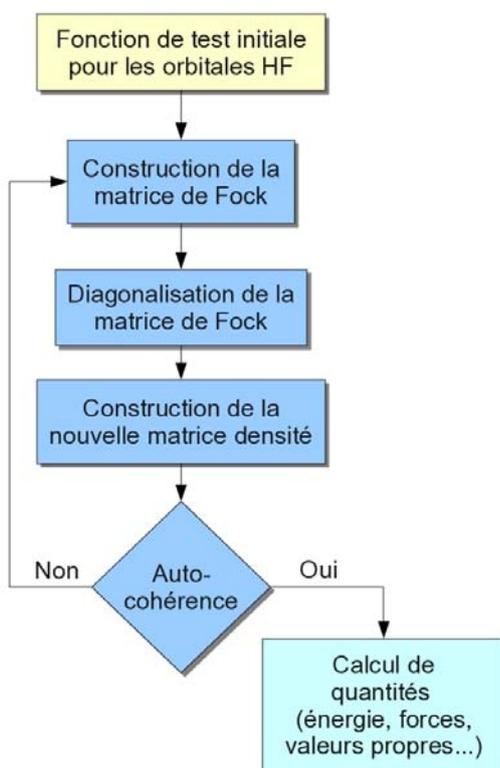


Fig. 1.1 – Illustration schématique de la procédure HF-SCF.

de charge pour calculer un potentiel effectif mono-électronique $V_{HF}(\mathbf{r}_i)$ pour chaque électron i . On obtient ainsi l'opérateur de Fock et l'on résout l'équation de Schrödinger à un électron pour déterminer les états $\{\psi_i\}$ dans le potentiel effectif. Ces nouveaux états mono-électroniques (les orbitales $\{\psi_i\}$) sont alors utilisés pour obtenir une meilleure approximation de la densité de charge et, donc, du potentiel. On répète cette procédure jusqu'à ce que le potentiel reste le même, c'est-à-dire que le champ produisant une densité de charge déterminée soit cohérent avec le champ calculé à partir de cette densité de charge, le tout pour une limite d'erreur préétablie. Cette procédure est ainsi appelée la procédure du *champ auto-cohérent* (SCF – *Self Consistent Field*). La figure 1.1 montre une représentation schématique simplifiée de la procédure SCF.

Dans la méthode de Hartree-Fock, on n'introduit pas d'approximations pour le calcul des intégrales ou de l'Hamiltonien électronique, qui est déterminé par les positions atomiques et par l'ensemble des fonctions de base. La fonction d'onde représentée par un déterminant de Slater est, elle aussi, complètement déterminée par l'ensemble de base $\{\phi_\mu\}$. Ainsi, les limitations de la méthode HF résident dans la supposition d'un champ moyen, qui ne rend pas compte des effets de corrélation électronique, et dans la taille finie des ensembles de base. En principe, si l'on utilise un ensemble de fonctions de base assez large (voir section 1.6), les orbitales Hartree-Fock seront alors des

approximations précises des orbitales atomiques ou moléculaires exactes, représentées dans la fonction d'onde mono-déterminantale Hartree-Fock.

Même si elle n'est qu'une approximation, la fonction d'onde Hartree-Fock introduit d'une façon exacte l'effet de l'échange de deux particules. Cette approximation permet donc d'obtenir une description convenable des systèmes atomiques et des liaisons chimiques, les corrélations à plusieurs électrons étant pourtant absentes. Pour améliorer les résultats HF, diverses méthodes *ab initio* cherchent à introduire des effets de corrélation électronique, ou proposent des meilleures approximations à la fonction d'onde exacte. Ces méthodes *post Hartree-Fock* utilisent, par exemple, des combinaisons linéaires d'orbitales de Slater pour approximer la fonction d'onde exacte, ou sont basées sur la théorie des perturbations, qui est présentée dans ce qui suit.

1.4.2 La méthode des perturbations de Møller-Plesset

Indépendamment de la pertinence du choix de la forme fonctionnelle des orbitales Hartree-Fock, les résultats du calcul ne ressembleront pas forcément aux résultats expérimentaux. Cela vient du fait que la méthode HF, étant une méthode de champ moyen, ne comprend pas la corrélation électronique dans sa totalité. En effet, la seule corrélation incluse est celle due au principe d'exclusion de Pauli. Plusieurs méthodes sont utilisées pour inclure la corrélation électronique et, conséquemment, améliorer les résultats HF.

Dans la méthode Hartree-Fock, on utilise la méthode variationnelle pour trouver une approximation convenable de Ψ_0 . Une fois obtenue cette fonction, on peut utiliser la théorie des perturbations pour introduire des corrections à l'approximation de Hartree-Fock. Plusieurs méthodes ont été développées dans cette direction pour améliorer la fonction d'onde décrivant un système à N particules, et ainsi trouver des valeurs plus proches de l'énergie de son état fondamental. Parmi ces méthodes, l'une, dans le contexte de la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT – *Many Body Perturbation Theory*), a été développée par Møller et Plesset en 1934 [34]. Dans cette méthode, que nous décrivons dans cette partie, la fonction d'onde Hartree-Fock est la fonction d'ordre zéro.

Corrélation électronique

Comme conséquence du terme de répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien électronique, en restant dans l'approximation de Born-Oppenheimer et sans prise en compte d'effets relativistes, la fonction d'onde d'un système corrélé à plusieurs particules ne peut pas être écrite comme un produit antisymétrisé d'orbitales à un électron.

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

Ainsi, bien que le déterminant de Slater utilisé comme fonction d'onde dans la méthode de Hartree-Fock minimise l'énergie, E_{HF} sera toujours plus haute que l'énergie de l'état fondamental du système E_0 , étant donné qu'une fonction d'onde mono-déterminantale ne correspond pas à la fonction d'onde exacte d'un système à N particules. En accord avec le principe variationnel, des améliorations dans la fonction d'onde dues à l'inclusion de la corrélation électronique à plusieurs électrons donneront une énergie plus basse. Cette différence d'énergie entre l'énergie exacte (Born-Oppenheimer, non relativiste) de l'état fondamental et l'énergie du système non corrélé, pour un ensemble de base donné, est l'*énergie de corrélation*.

Si l'énergie de Hartree-Fock est prise comme étant l'énergie du système non corrélé, l'énergie de corrélation E_C peut être définie ainsi :

$$E_C^{(HF)} = E_0 - E_{HF} \quad (1.64)$$

Ainsi, $E_C^{(HF)}$ est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de Hartree-Fock. Il faut remarquer que cette définition n'est pas la seule possible pour E_C [30]. Comme nous le verrons plus tard, dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (§ 1.5), l'énergie de corrélation peut aussi être définie relativement à l'énergie d'un état d'un système non interagissant dont les orbitales sont contraintes à reproduire exactement la densité électronique du système corrélé.

La corrélation électronique est notamment due à la répulsion instantanée des électrons, ce qui a pour conséquence que le mouvement d'un électron n'est pas indépendant des autres. Cet effet n'est pas pris en compte par le potentiel effectif Hartree-Fock V^{HF} (1.49), où l'interaction électrostatique est traitée comme un champ moyen. La corrélation électronique peut être classifiée comme *dynamique* et *non dynamique*. La première comprend le trou de Fermi, conséquence du fait que deux électrons de spins parallèles ne peuvent pas coïncider dans l'espace, déjà inclus dans l'approximation de Hartree-Fock, et le *trou de Coulomb*, dû aux interactions Coulombiennes, qui est dominant pour des électrons de spins opposés. La corrélation non dynamique, ou *statique*, est due aux déficiences de la fonction d'onde mono-déterminantale de Hartree-Fock pour approximer la fonction d'onde exacte. Sa contribution est importante dans les cas où il existe d'autres déterminants de Slater à énergie comparable à E_{HF} qui, de ce fait, apportent aussi une contribution à la fonction d'onde exacte Ψ .

L'importance relative de la corrélation électronique et l'effet de chacune de ses contributions est à évaluer pour chaque système étudié. On peut introduire les effets de corrélation de plusieurs façons. Dans certains cas, ceci est fait au moyen des termes de l'Hamiltonien et, dans d'autres cas, à travers les fonctions de base utilisées dans la fonction d'onde. Ici nous verrons comment la méthode des perturbations peut être

utilisée pour inclure des effets de corrélation électronique dynamique dans des systèmes à plusieurs particules.

Théorie des perturbations de Møller-Plesset

Comme nous l'avons déjà vu (§ 1.3.2), la théorie des perturbations décrit les propriétés d'un système, décrit par un Hamiltonien $\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}$, en utilisant un développement systématique en puissance de la perturbation, que l'on réalise convenablement en organisant les termes du développement en puissances de λ . Ainsi, la MBPT peut être appliquée à des systèmes dont l'Hamiltonien peut être exprimé comme la somme de deux contributions : l'Hamiltonien d'ordre zéro et la perturbation. Si cette partition est appropriée, la série de corrections à l'énergie sera convergente et l'estimation de l'énergie exacte sera acceptable dans un développement limité.

Le développement le plus commun de la MBPT appliqué à la détermination de la corrélation électronique est l'approche de Møller et Plesset (MP) [34]. Dans la théorie des perturbations de MP, la fonction d'onde HF est la référence pour le développement en série des perturbations. Ainsi, l'Hamiltonien d'ordre zéro (non perturbé) du système à N électrons est pris comme la somme d'opérateurs de Fock à un électron :

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \quad (1.65)$$

Ce choix de l'Hamiltonien de référence a pour avantage que les solutions d'ordre zéro sont les déterminants générés à partir de l'ensemble $\{\psi_n\}$ d'orbitales Hartree-Fock occupées et non occupées (virtuelles) :

$$\Psi_n^{(0)} = \Psi_n^{HF} \quad (1.66)$$

et les énergies sont la somme sur tous les états occupés des valeurs propres de l'opérateur de Fock (les énergies orbitales) correspondantes :

$$E_n^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1.67)$$

L'état fondamental HF correspond à $n = 0$. La perturbation $\hat{H}^{(1)}$ utilisée dans la méthode de MP est la différence entre l'Hamiltonien électronique exact \hat{H} (1.6), et $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.68)$$

où r_{ij} est la distance entre les électrons occupant les i -ème et j -ème orbitales, et \hat{J} et

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

\hat{K} sont les opérateurs coulombien et d'échange utilisés dans la théorie Hartree-Fock. Autrement dit, la perturbation $\hat{H}^{(1)}$ est la différence entre les répulsions électroniques exactes et le potentiel inter-électronique Hartree-Fock, qui est un potentiel de champ moyen.

La correction MP de premier ordre à l'énergie de l'état fondamental, $E_0^{(1)}$, est :

$$E_0^{(1)} = \int \Psi_0^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{(0)} d\tau = \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \quad (1.69)$$

avec $\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{HF}$, la fonction d'onde HF de l'état fondamental. Au premier ordre, l'énergie du système sera alors :

$$\begin{aligned} E_{MP1} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(0)} \Psi_0^{HF} d\tau + \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \\ &= \int \Psi_0^{*HF} (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) \Psi_0^{HF} d\tau \\ &= \int \Psi_0^{*HF} \hat{H} \Psi_0^{HF} d\tau \end{aligned} \quad (1.70)$$

On remarque que cette intégrale est l'intégrale variationnelle (1.41) pour la fonction d'onde HF. Ainsi :

$$E_{MP1} = E_{HF} \quad (1.71)$$

Ce résultat est la conséquence du choix de l'Hamiltonien non perturbé et est une évidence du fait que l'énergie HF n'est pas la somme des énergies orbitales (les valeurs propres de \hat{F}), mais qu'elle comprend la correction au double calcul des interactions des paires électroniques apparaissant dans la somme des énergies orbitales ε_i (1.50), c'est-à-dire

$$E_{HF} = \sum_i E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} + K_{ij}) = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} + K_{ij}) \quad (1.72)$$

Ainsi, la correction au premier ordre de l'énergie rend compte de ce double calcul, mais non pas encore de l'énergie de corrélation à plusieurs électrons. Ceci montre que, pour améliorer l'énergie HF dans le schéma MP, il est nécessaire de trouver la correction de deuxième ordre, $E_0^{(2)}$, au minimum. En utilisant les relations (1.25) et (1.27) on obtient :

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \int \Psi_s^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (1.73)$$

où les $\Psi_s^{(0)}$ sont les fonctions d'onde (déterminants) non perturbées des états excités, et $E_s^{(0)}$ sont les énergies d'ordre zéro correspondantes.

Calculs MP2

D'après l'équation (1.73) on peut voir que, dans la méthode des perturbations MP, la corrélation électronique est prise en compte au travers de l'incorporation d'interactions avec des états excités du système. Le nombre total de déterminants excités qui peut être généré dépend de la taille de l'ensemble de base. Pour un ensemble de K fonctions de base, on obtiendra N spin-orbitales occupées et $K - N$ spin-orbitales inoccupées. On peut générer les déterminants correspondant aux états excités à partir du déterminant HF, en remplaçant des orbitales occupées par des orbitales virtuelles. Dans chacun de ces déterminants, on peut donc remplacer n'importe quelle orbitale, générant des excitations simples, ou n'importe quelle paire d'orbitales, pour générer des états doublement excités, et ainsi de suite, jusqu'au maximum de N orbitales excitées par rapport à la fonction d'onde HF. Si, pour un ensemble de base donné, tous les déterminants possibles étaient inclus, toute la corrélation électronique représentée dans cet ensemble de base pourrait être récupérée. D'ailleurs, si l'ensemble de base était complet ($K \rightarrow \infty$), on retrouverait l'énergie exacte. En termes pratiques, ceci est évidemment infaisable et les calculs MP souffrent, eux aussi, des erreurs dues à des effets de troncature de la fonction d'onde exprimée dans une base finie.

La correction MP au 2-ème ordre (MP2) à l'énergie implique des éléments de matrice de l'opérateur de perturbation $\hat{H}^{(1)}$ entre l'état HF de référence et tous les états excités possibles. Cependant, comme la perturbation est un opérateur à deux électrons, il est possible de montrer que tous les éléments de matrice contenant des excitations triples, quadruples, etc., sont nuls [32]. Par ailleurs, on peut aussi montrer que, si l'on utilise des orbitales HF canoniques, les éléments de matrice à états excités simples sont eux aussi nuls [32].

Ainsi, les seules excitations prises en compte dans les calculs MP2 sont des excitations doubles. Les déterminants doublement excités, Ψ_{ij}^{ab} , sont générés en remplaçant dans Ψ_0^{HF} les orbitales occupées χ_i et χ_j par les orbitales virtuelles χ_a et χ_b , respectivement. La correction au 2-ème ordre à l'énergie devient alors :

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\left(\int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(1)} \Psi_{ij}^{ab} d\tau \right) \left(\int \Psi_{ij}^{*ab} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \right)}{E_0^{(0)} - E_{ij}^{ab}} \quad (1.74)$$

Les éléments matriciels entre l'état fondamental HF et les états doublement excités sont des intégrales à deux électrons sur les orbitales moléculaires et la différence d'énergie totale, $E_0^{(0)} - E_{ij}^{ab}$, est approximativement la différence entre leurs énergies

1.4 Méthodes quantiques de calcul ab initio

orbitales. Ainsi, on a :

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{(ij|ab) - (ij|ba)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.75)$$

en faisant référence aux équations (1.43) et (1.44).

L'approximation MP2 consiste à terminer le développement des perturbations de l'énergie à ce niveau-là, tandis que les fonctions d'onde restent corrigées au premier ordre. L'énergie corrigée MP2 est donnée par :

$$E_{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (1.76)$$

En général, un calcul MP au deuxième ordre, qui rend compte de la corrélation entre paires d'électrons, inclut, en bonne partie, la corrélation électronique. Ces calculs sont relativement rapides [30] : le coût de la correction MP2 sur un système de taille moyenne (environ 10 atomes) est comparable à celui d'un calcul HF [31]. Ce niveau est en conséquence utilisé souvent pour des systèmes à basse corrélation électronique. De plus, le gradient d'énergie dans les calculs MP2 est déterminé analytiquement assez facilement, ce qui permet de réaliser des calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences vibrationnelles.

D'autres niveaux d'approximation MP sont aussi implémentés dans les différents codes de calcul de structure électronique. Au 3-ème ordre, la correction à l'énergie MP contient, comme pour le niveau MP2, seulement des excitations doubles. Pour cette raison, le niveau suivant de correction est le niveau MP4 (théorie des perturbations au 4-ème ordre). Les calculs MP4 sont plus exacts dans le traitement de la corrélation électronique, car ils incluent des excitations triples et quadruples, mais ils sont beaucoup plus coûteux que les calculs MP2 [31].

Pour faire un calcul MP, l'ensemble de base doit d'abord être choisi et un calcul SCF doit être fait pour obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock de l'état fondamental Ψ_0^{HF} , son énergie $E_0^{(0)}$, les fonctions d'onde excitées $\{\Psi_s^{(0)}\}$, et leurs énergies $\{E_s^{(0)}\}$. Ensuite, $E_0^{(2)}$ est calculée par évaluation des éléments matriciels impliquant les spin-orbitales, en termes des intégrales à deux électrons qui comprennent les fonctions de base (équation (1.75)).

Dans l'utilisation de la méthode MP, il faut tenir compte du fait que, dans la pratique, l'ensemble de fonctions de base est incomplet et que les calculs contiennent des erreurs de troncature de la base, en plus des erreurs inhérentes à l'ordre de perturbation. D'ailleurs, quand la séparation énergétique entre les orbitales moléculaires occupées et virtuelles devient trop petite, la somme de l'équation (1.73) risque de diverger et la

méthode MP n'est plus convenable. Ce phénomène peut se présenter dans le cas de l'étude des dissociations moléculaires, par exemple, où la séparation des énergies des orbitales diminue quand la distance interatomique augmente. Par ailleurs, les calculs MP n'ont pas un caractère variationnel, ce qui empêche de connaître le signe de l'erreur faite dans l'estimation de l'énergie.

Bien qu'ils soient rigoureux, les calculs *ab initio* n'offrent pas toujours des résultats complètement en accord avec les observations expérimentales. Il y a plusieurs sources d'erreur dans les calculs *ab initio* de structure électronique dont une est liée au choix des ensembles de base, ce qui sera abordé dans la partie 1.6 de ce chapitre. D'autres sources d'erreur sont dues aux effets relativistes non inclus, ou au traitement incorrect de la corrélation électronique. Finalement, il y a des déviations dues à l'approximation de Born-Oppenheimer (§ 1.2) qui introduisent des très petites erreurs dans les calculs quantiques, mais qui sont importantes pour la prédiction de la grosse majorité des propriétés spectroscopiques, par exemple. Certaines des sources d'erreur rencontrées peuvent être traitées d'une manière satisfaisante dans la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT – *Density Functional Theory*) est une approche pour l'étude du problème des systèmes à N particules dans laquelle le développement des équations se fait en termes de la densité électronique exacte du système. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [35], qui ont montré en 1964 que toutes les propriétés d'un système à N variables peuvent être exprimées comme des fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamental du système. En 1965, Kohn et Sham [36] ont formulé une méthode qui est devenue la base de plusieurs des méthodes de structure électronique des atomes, des molécules, et de la matière condensée.

Bien qu'elle ne soit pas tout-à-fait considérée comme une méthode *ab initio* à cause de l'utilisation de fonctionnelles qui peuvent comprendre des paramètres empiriques, la DFT est très similaire à la théorie de Hartree du point de vue conceptuel et du calcul. Elle permet d'inclure la corrélation électronique et donne, en général, des meilleurs résultats pour la plupart des systèmes. De plus, les calculs DFT sur de systèmes de grande taille (de l'ordre de la centaine d'atomes) sont moins coûteux qu'avec d'autres méthodes, ce qui a permis son application à la physique de la matière. C'est ainsi que, récemment, la DFT est ainsi devenue une excellente option pour des calculs de

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

structure électronique dans une grande variété de domaines, depuis la chimie organique jusqu'à la physique de l'état solide.

1.5.1 La densité électronique

La *densité électronique*, $\rho(\mathbf{r})$, d'un système à N électrons est définie comme l'intégrale sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes sauf une de leurs coordonnées spatiales du carré de la valeur absolue de la fonction d'onde du système :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\boldsymbol{\sigma} dx_2 \cdots dx_N. \quad (1.77)$$

$\rho(\mathbf{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron de spin arbitraire dans la position \mathbf{r} dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ tandis que les $N - 1$ autres électrons, aussi de spin arbitraire, sont dans des positions arbitraires dans l'état représenté par Ψ .

La densité électronique a des caractéristiques qui la rend intéressante pour la description d'un système :

- $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction définie positive à trois variables spatiales seulement (contraire aux $3N$ variables spatiales et N variables de spin de la fonction d'onde).
- Elle devient nulle à l'infini, et son intégrale totale définit le nombre d'électrons N du système : $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$
- La densité électronique est une observable qui peut être mesurée expérimentalement.
- Dans la position d'un atome donné, $\rho(\mathbf{r})$ présente un sommet dont la valeur peut être reliée à la charge nucléaire Z du noyau.

En sachant que, pour définir l'Hamiltonien d'un système électronique, il est nécessaire de connaître le nombre d'électrons N et les positions R_A et les charges Z_A des noyaux, la densité électronique est alors convenable pour la description du système.

Le concept de densité électronique répond à la question de la probabilité de trouver un électron quelconque dans un volume quelconque, étant donné que les autres électrons se trouvent dans n'importe quelle région de l'espace. Néanmoins, pour résoudre le problème de l'interaction inter-électronique, il est nécessaire de se poser la question de la probabilité jointe de trouver de façon simultanée deux électrons de spin $\boldsymbol{\sigma}_1$ et $\boldsymbol{\sigma}_2$, dans les positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 dans les volumes $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_2$ de l'espace, tandis que les autres $N - 2$ électrons se trouvent dans des positions arbitraires. Cette *densité électronique à deux électrons* est donnée par :

$$\rho_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.78)$$

Il faut noter que cette densité dépend aussi des coordonnées de spin des deux électrons.

1.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [35] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Leur contribution a consisté à formuler la DFT comme une théorie *exacte* pour des systèmes à N particules. Cette formulation peut s'appliquer à n'importe quel système de particules en interaction dans un potentiel externe, incluant des problèmes à noyaux fixes et aux électrons dont l'Hamiltonien peut être écrit ainsi :

$$\hat{H} = \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.79)$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK) établit que la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ d'un système à N particules interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine ce potentiel de manière univoque. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, pour étudier un système électronique il est nécessaire de connaître son nombre d'électrons et les types et positions des noyaux. Ces informations sont contenues dans $\rho(\mathbf{r})$. Ainsi, comme $\rho(\mathbf{r})$ détermine $V_{ext}(\mathbf{r})$ univoquement, elle détermine aussi la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 , via la solution de l'équation de Schrödinger à N particules. De là on déduit que toutes les propriétés du système peuvent être obtenues au travers de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Le second théorème dit qu'il est possible de définir une fonctionnelle universelle, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, pour l'énergie $E[\rho]$ qui dépend de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Pour un $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie exacte de l'état fondamental du système correspond au minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Ainsi, la fonctionnelle $E[\rho]$ suffit à la détermination de l'énergie et de la densité exactes de l'état fondamental.

La densité de l'état fondamental peut être trouvée en minimisant, par rapport à la densité, une expression de l'énergie totale de la forme

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (1.80)$$

où la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1.81)$$

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

est une fonctionnelle de la densité qui ne dépend pas du système (parce qu'elle ne dépend pas du potentiel externe et, ainsi, elle est indépendante de N , Z_A , et $\{R_A\}$) et qui est, en conséquence, universelle ou valable pour tous les systèmes. $F[\rho]$ inclut la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons $T[\rho]$ et celle des interactions électron-électron $E_{ee}[\rho]$. Cette dernière est composée d'un terme d'attraction électrostatique classique (appelé aussi le terme de Hartree) qui a la plus grande contribution à E_{ee} , d'un terme d'échange (dont on connaît la forme et qui est inclus de façon exacte dans le formalisme HF) et d'un terme de corrélation.

Le second théorème de HK garantit que, à partir de (1.80), on peut trouver la densité exacte de l'état fondamental, puisque

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.82)$$

doit être satisfait pour toute densité de test $\tilde{\rho}$. C'est à dire que $F[\tilde{\rho}]$ donnera l'énergie de l'état fondamental seulement si $\tilde{\rho} = \rho_0$. Par ailleurs, à partir de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, on peut obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental : de toutes les fonctions d'onde qui donnent $\rho_0(\mathbf{r})$, celle qui permet d'obtenir l'énergie minimale E_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 .

Il faut noter que, même si $\rho_0(\mathbf{r})$ détermine univoquement l'Hamiltonien et que celui-ci caractérise tous les états du système, l'équation (1.80) ne donne accès qu'aux propriétés de l'état fondamental. Pour avoir accès aux propriétés des états excités il faudrait utiliser des fonctionnelles autres que $F[\rho_0]$. Des méthodes comme la DFT dépendante du temps [37] (TDDFT – *Time Dependent Density Functional Theory*) ou l'approximation GW [38], dont nous ne parlerons pas ici, ont été conçues dans ce but.

Les théorèmes de HK n'offrent malheureusement pas une formulation pour la résolution du problème à plusieurs particules et le problème des électrons en interaction qui bougent dans le champ des noyaux reste encore irrésolu. En effet, si $F[\rho_0]$ était connue, on pourrait trouver l'énergie et la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie totale du système (1.80) par rapport à ρ . Cependant, même si l'existence et le caractère univoque de $F[\rho]$ sont en fait garantis par les théorèmes de Hohenberg-Kohn, sa forme est inconnue. Approximer $F[\rho]$ est alors le problème fondamental de la DFT.

1.5.3 La méthode de Kohn et Sham

Bien que la formulation théorique de la DFT ne dépendant que de la densité électronique était robuste, les difficultés dans son implémentation comme méthode *libre d'orbitales* n'ont pas permis son développement dans le monde de la chimie et de la physique computationnelles. Le succès des méthodes DFT modernes est basé sur la

proposition de Kohn et Sham [36] pour que l'énergie cinétique électronique soit calculée à partir d'un ensemble auxiliaire d'orbitales utilisé pour représenter la densité électronique.

Pour trouver la fonctionnelle de la densité, Kohn et Sham (KS) proposent l'existence d'un système auxiliaire à N électrons sans interaction, dont la densité est la même que celle du système à électrons en interaction. L'approche de KS consiste à réécrire l'expression de HK (1.80) pour la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental comme :

$$E_{KS}[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{KS}[\rho], \quad F_{KS}[\rho] = T^{KS}[\varphi] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.83)$$

où $T^{KS}[\phi]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons sans interaction, $J[\rho]$ est la fonctionnelle correspondant au terme classique coulombien de Hartree,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.84)$$

et $E_{XC}[\rho]$ est la *fonctionnelle d'échange et corrélation* qui comprend toutes les interactions électroniques non-classiques non incluses dans les autres termes : l'échange de Pauli, la corrélation électronique et la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle du système à électrons indépendants.

Un système à électrons sans interaction peut être décrit de manière exacte par une fonction antisymétrique du type déterminant de Slater, composé par des orbitales à un électron. Son énergie cinétique exacte est la somme de l'énergie cinétique de chacun des électrons

$$T^{KS}[\varphi] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d\mathbf{r}. \quad (1.85)$$

Ici, les φ_i sont les *orbitales de KS* composant le déterminant de Slater du système sans interaction.

Suivant le principe variationnel établi par le théorème de HK, la minimisation de l'énergie totale (1.83), de façon analogue à (1.46) dans le cas HF, produit un ensemble de N équations de Schrödinger à un électron

$$\hat{H}^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.86)$$

où les ϵ_i sont les énergies des orbitales KS. À partir de (1.86), on remarque que l'Hamiltonien du système est :

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.87)$$

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

avec

$$V^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (1.88)$$

où

$$V_H = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.89)$$

et

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.90)$$

Les orbitales KS $\{\varphi_i\}$ sont les N orbitales résultant de la minimisation de l'énergie et elles satisfont

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.91)$$

Les orbitales φ_i sont univoquement définies par le potentiel $V^{KS}(\mathbf{r})$ qui est, lui-même, univoquement défini par la densité $\rho_0(\mathbf{r})$. Il faut noter que $V^{KS}(\mathbf{r})$ dépend des solutions des équations de Schrödinger à un électron (1.86) au travers de la densité électronique. Ces équations doivent donc être résolues de façon auto-cohérente.

Les équations (1.86) à (1.90) sont les *équations de KS*, dont le résultat est l'énergie et la densité, données par (1.83) et (1.91), respectivement.

Pour résumer, ces résultats montrent que, dans la procédure KS, un système à N électrons soumis à un potentiel externe V_{ext} est remplacé par un autre système à N électrons indépendants soumis à un potentiel effectif V^{KS} , tel que la densité de l'état fondamental du système sans interaction soit la même que celle du système en interaction. Ainsi, les équations de KS donnent, en principe, pour un système quelconque, une expression exacte du système original par la résolution d'un ensemble de N équations auto-cohérentes à une particule (1.86), ce qui permet de décrire la physique du système à N particules.

On peut donc voir que le modèle KS est similaire à la méthode HF, ayant des expressions identiques pour les énergies cinétique, d'interaction électrons-noyaux, et coulombienne électron-électron. Néanmoins, dans le formalisme de KS le terme de correction de l'auto-interaction est absent. Ce terme, important surtout pour les électrons du cœur, peut être introduit moyennant l'utilisation de pseudopotentiels atomiques (décrits plus loin, § 1.6.3) à l'auto-interaction corrigée (SIC – *Self-Interaction Correction*). Une autre différence de la méthode KS par rapport à la HF réside dans l'interprétation des valeurs propres des équations de Schrödinger à un électron. Comme les orbitales KS appartiennent à un système fictif, et non pas au système exact dont on reproduit la densité ρ_0 , les énergies de KS, ϵ_i , ne sont plus associées aux énergies orbitales. Par ailleurs, la fonction d'onde exacte à N particules Ψ du système en interaction n'est pas le déterminant de Slater formé avec les orbitales de KS. Cependant, Ψ est déterminée

par les $\{\varphi_i\}$ au travers de la densité (pour le théorème de HK). Enfin, il faut remarquer que, au contraire du cas HF, l'approche de KS est, en principe, exacte, étant donné qu'aucune approximation n'est faite lors de la construction des équations.

Grâce à l'introduction des orbitales dans le formalisme DFT, le schéma de KS permet de calculer chaque contribution à l'énergie de manière exacte, sauf pour la fonctionnelle E_{XC} . L'énergie d'échange et corrélation, qui est une partie plutôt petite, mais toujours très importante, de l'énergie totale, est alors la seule fonctionnelle inconnue.

1.5.4 Fonctionnelles d'échange et corrélation

Malgré l'élégance des équations de KS, cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. Il faut noter que l'utilisation d'une approximation pour la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ implique l'utilisation d'un Hamiltonien approximé. Les résultats obtenus avec la DFT pour différentes fonctionnelles d'échange et corrélation (XC) peuvent donc, dans certains cas, donner des énergies plus basses que les énergies exactes. Cependant, avec ces approximations, des résultats quantitatifs expérimentalement vérifiables peuvent être obtenus et c'est pour cela que la recherche de meilleures fonctionnelles est un problème complexe et central de la DFT.

Le modèle le plus simple est l'Approximation de Densité Locale (LDA – *Local Density Approximation*), où l'on suppose que la densité électronique varie doucement, de sorte que l'énergie XC peut être calculée à partir de la densité d'un gaz d'électrons homogène. Dans la LDA, on définit une énergie XC par particule, $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$, telle que

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.92)$$

Dans $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$, les contributions à l'échange et à la corrélation sont écrites séparément :

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \epsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (1.93)$$

Le gaz d'électrons homogène à densité constante $\rho(\mathbf{r})$ est alors le modèle pour la partie d'échange :

$$\epsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (1.94)$$

et l'énergie de corrélation par particule, ϵ_C^{LDA} , a des expressions différentes dans les différentes implémentations de la LDA. Parmi les premières approximations à ϵ_C^{LDA} , on trouve les fonctions de Hedin-Lundqvist [39], dérivées à partir des méthodes MBPT, et de Ceperley et Adler [40], obtenue par des calculs de Monte Carlo quantique. Ces fonctions offrent des résultats essentiellement exacts pour le cas de systèmes non pola-

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

risés et complètement polarisés et, à partir d'elles, des formes analytiques interpolées pour ϵ_C^{LDA} ont été développées. C'est le cas, par exemple, des formules paramétrisées de Vosko, Wilk et Nusair [41], et Perdew et Zunger [42].

Dans des systèmes à couche ouverte, les densités correspondant aux spins α et β sont différentes et doivent être minimisées séparément (même si pas de façon indépendante). Dans ce cas, la LDA devient la LSDA (*Local Spin Density Approximation*) et l'équation pour l'énergie XC du spin ω ($\omega = \alpha, \beta$) est donnée par [31] :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LSDA}[\rho^\omega] &= E_X^{LSDA}[\rho^\omega] + E_C^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \\ &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho^\omega)^{1/3} + \int \rho^\omega(\mathbf{r}) \epsilon_C^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.95)$$

Cette approche est aussi connue comme UKS (*Unrestricted Kohn-Sham*).

La L(S)DA entraîne une difficulté : dans beaucoup de systèmes réels, la densité n'est pas uniforme et, en fait, elle présente des variations rapides dans l'espace. On s'attend ainsi à ce que la validité de la LDA soit limitée pour décrire avec exactitude l'interaction électronique. Toutefois, on trouve souvent que la LDA donne des prédictions assez bonnes des résultats expérimentaux dans des systèmes isolants covalents et, en général, dans des systèmes dont la densité est approximativement constante, ce qui n'est pas le cas de systèmes moléculaires.

Les résultats quantitatifs de la LDA peuvent être sensiblement améliorés en ajoutant à la fonctionnelle XC L(S)DA une dépendance de la première dérivée de la densité, ce qui est appelé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA – *Generalized Gradient Approximation*). Cette approximation résulte en une expression générale de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] f_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.96)$$

où la fonctionnelle f_{XC} permet de modifier l'expression L(S)DA conformément à la variation de la densité dans le voisinage du point \mathbf{r} considéré.

Plusieurs développements de E_{XC}^{GGA} pour différents f_{XC} ont été proposés, parmi lesquels ressortent la fonctionnelle de Becke [43], connue comme la fonctionnelle *B88*, ultérieurement modifiée par Lee, Yang et Parr [44], résultant en la fonctionnelle *BLYP*, la fonctionnelle *PW91* de Perdew et Wang [45], et la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [46], connue comme fonctionnelle *PBE*. Cette dernière, à la différence des autres fonctionnelles mentionnées, ne contient pas de paramètres ajustables et est donc considérée très satisfaisante du point de vue théorique.

La GGA est une approximation semi-locale de l'énergie XC qui comprend des informations sur les déviations par rapport à l'homogénéité en ne considérant que les

gradients des densités de charge de spin polarisées, et ne rend pas compte des effets non-locaux à longue portée. Ainsi, bien que la GGA permette en général d’obtenir des résultats avec une meilleure précision que celle de la LDA, ces résultats sont encore souvent éloignés des valeurs exactes. Ce fait est dû au terme d’échange, dont la non-localité n’est pas complètement prise en compte. La corrélation peut aussi jouer un rôle important (pour des systèmes fortement corrélés). Enfin, comme la L(S)DA, la GGA souffre des erreurs dues à la non compensation adéquate de l’auto-interaction, présente dans le terme de Hartree.

Pour contourner le problème des approximations faites dans le terme d’échange, un autre type de fonctionnelles, les *fonctionnelles hybrides*, cherchent à incorporer la partie d’échange de la fonctionnelle E_{XC} de façon exacte, étant donné qu’elle est connue pour les orbitales de KS. Ainsi, des fonctionnelles hybrides ont été proposées comme un mélange des méthodes HF et DFT. Dans ce contexte, la fonctionnelle XC est une somme de potentiels KS correspondant à la partie semi-locale de la fonctionnelle, et une fraction de l’opérateur de potentiel de Fock, qui est spécifique de l’orbitale, provenant de la partie d’échange exacte :

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (1.97)$$

Parmi ces fonctionnelles dépendantes des orbitales, la fonctionnelle B3LYP [47] (avec la corrélation GGA-BLYP) est devenue l’option par excellence pour des applications pratiques des fonctionnelles hybrides en chimie moléculaire, malgré sa construction à partir de paramètres ajustables à des données moléculaires, qui n’est pas compatible avec l’esprit *ab initio* de la DFT. En outre, pour des systèmes périodiques, décrits avec des bases d’ondes planes (§ 1.6), des calculs avec ces fonctionnelles n’ont été que très récemment possibles à réaliser. Ceci vient du fait que la partie HF de la fonctionnelle doit être calculée sur une base d’orbitales localisées, ce qui entraîne, pour ce type de systèmes, un coût de calcul assez haut.

Dans le cas des systèmes fortement corrélés, correspondant aux matériaux dont les électrons sont plutôt localisés et leurs interactions sont fortes (comme les oxydes de métaux de transition, ou les éléments et les composés des terres rares), des méthodes ont été développées pour élargir l’approche fonctionnelle et y inclure des effets considérés comme physiquement importants [30]. Une de ces méthodes, la DFT+ U , concerne des calculs de type LDA ou GGA couplés avec une interaction additionnelle dépendante des orbitales, et constitue donc les approches LDA+ U [48] et GGA+ U [49], respectivement. L’interaction n’est ajoutée qu’aux orbitales très localisées sur un même site atomique (comme les orbitales d ou f des métaux de transition ou des terres rares), comme dans le modèle de Hubbard [50], d’où le terme U . Cette interaction permet de corriger

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

l'erreur d'auto-interaction en évitant la délocalisation excessive des électrons dans les orbitales concernées. Dans l'approche DFT+ U , si un électron occupe un état localisé sur un site particulier, le fait de placer un autre électron sur le même site est pénalisé avec une énergie additionnelle proportionnelle à U . Ainsi, dans l'approche DFT+ U , on a une expression de la fonctionnelle XC du type :

$$E_{XC}^{DFT+U} = E_{XC}^{DFT} - \frac{1}{2}U \cdot N(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (1.98)$$

où n_i et n_j sont les occupations des orbitales i et j .

L'estimation du paramètre de Hubbard U peut être faite de façon empirique ou *ab initio*, à partir des calculs LDA/GGA. Cependant, le paramètre U est très dépendant du système et du modèle théorique utilisé pour le représenter, ce qui rend la méthode DFT+ U difficile à implémenter.

1.5.5 Méthode de solution des équations de Kohn-Sham

Les équations de KS sont un ensemble d'équations du type Schrödinger à particules indépendantes qui doivent être résolues sous la contrainte de la cohérence entre la densité $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel $V_{KS}(\mathbf{r})$. Comme dans le cas HF (voir figure 1.1), le cycle auto-cohérent SCF de résolution des équations de KS, schématisé dans la figure 1.2, commence avec une densité initiale à partir de laquelle on calcule $V_{KS}(\mathbf{r})$ (1.88). Ensuite, on résout les équations aux valeurs propres de KS (1.86), en obtenant les orbitales de KS $\{\varphi\}$. Avec les $\{\varphi\}$, on calcule la nouvelle densité électronique (1.91) et on la compare avec la densité initiale. Si ces densités sont différentes, on recalcule un nouveau potentiel $V_{KS}(\mathbf{r})$ et on répète la procédure. Ceci continue jusqu'à ce que les deux densités soient égales dans la limite d'erreur pré-établie (elles sont auto-cohérentes).

Les équations de KS (1.86) peuvent être écrites ainsi

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.99)$$

L'opérateur \hat{f}^{KS} est différent de l'opérateur de Fock (1.48) dans la façon dont le potentiel d'échange et corrélation est traité : dans HF on n'inclut pas la corrélation électronique mais on traite l'échange de manière exacte tandis que, dans la DFT, on inclut ces contributions non classiques via le potentiel d'échange et corrélation, $V_{KS}(\mathbf{r})$ qui comprend la dérivé fonctionnelle de l'énergie XC par rapport à la densité de charge et dont la forme exacte est inconnue. À la fin du cycle auto-cohérent, on obtient les orbitales $\{\varphi\}$, qui donnent la densité de l'état fondamental du système associée au V_{KS} choisi. Si le potentiel XC était le potentiel exact, on obtiendrait la densité exacte.

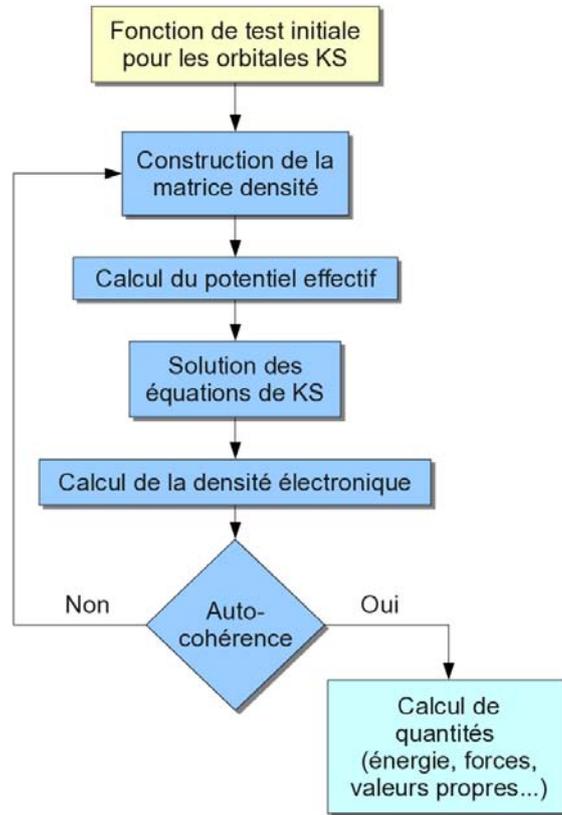


Fig. 1.2 – Illustration schématique de la procédure KS-SCF.

Dans la pratique, la résolution des équations auto-cohérentes de KS s'est faite en utilisant le formalisme LCAO de Roothan pour développer les orbitales de KS, comme dans l'équation (1.56). En introduisant un ensemble de L fonctions de base $\{\eta\}$ prédéfinies, les orbitales de KS sont développées ainsi

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (1.100)$$

Si l'ensemble $\{\eta\}$ était complet le développement (1.100) serait exact. Cependant, les ensembles de base sont finis et il faut les choisir de telle façon que l'on reproduise les $\{\varphi\}$ le plus exactement possible. Le choix de l'ensemble de base (forme fonctionnelle et taille), que nous discuterons dans la section qui suit, est donc un problème crucial dans les calculs DFT aussi.

En substituant (1.100) dans (1.99) et en multipliant par η_{μ} , on obtient un ensemble de L équations qui peut être écrit sous la forme d'équation matricielle

$$\mathbb{F}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.101)$$

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

où, de façon analogue au cas HF, les éléments de la matrice de recouvrement sont

$$S_{\mu\nu} = \int \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1)\eta_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1, \quad (1.102)$$

la matrice \mathbb{C} contient les vecteurs du développement (1.100), et ε est la matrice diagonale des énergies de KS. Les éléments $F_{\mu\nu}^{KS}$ de la matrice de KS sont

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{KS} &= \int \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right) \eta_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \\ &= h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{XC} \end{aligned} \quad (1.103)$$

où

$$h_{\mu\nu} = \int \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \eta_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \quad (1.104)$$

est la contribution mono-électronique,

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu} &= \iint \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1) \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \eta_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \iint \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1)\eta_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\lambda}(\mathbf{r}_2)\eta_{\sigma}(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (1.105)$$

est la contribution coulombienne classique pour la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ et les éléments $P_{\lambda\sigma}$ de la *matrice densité* \mathbb{P} définis comme

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_i^N \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L c_{\lambda i} c_{\sigma i} \eta_{\lambda}(\mathbf{r})\eta_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.106)$$

et

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i^N c_{\lambda i} c_{\sigma i}. \quad (1.107)$$

Finalement, le terme $V_{\mu\nu}^{XC}$ est l'intégrale d'échange et corrélation

$$V_{\mu\nu}^{XC} = \int \eta_{\mu}(\mathbf{r}_1)V_{XC}(\mathbf{r}_1)\eta_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \quad (1.108)$$

qui dépend de la forme explicite de V_{XC} .

Dans la théorie de HF, les intégrales à quatre centres comme (1.105) sont nécessaires pour déterminer les contributions coulombienne et d'échange, ce qui affecte le coût du calcul. Dans le formalisme de KS, la densité $\rho(\mathbf{r})$ dans (1.105) est souvent développée en termes d'un ensemble de base auxiliaire de K fonctions dont les coefficients du développement sont ajustés par différentes méthodes de minimisation suivant l'implémentation particulière des algorithmes dans les codes de calcul DFT. L'utili-

sation de cette densité approximée permet de réduire le coût du calcul des intégrales (1.105), qui augmente alors comme L^3K au lieu de L^4 . Ces intégrales peuvent être calculées analytiquement si les bases sont des fonctions Gaussiennes, ou sinon par intégration numérique sur une maille. Des techniques de quadrature numérique sont aussi employées pour le calcul des intégrales d'échange et corrélation (1.108), les schémas mathématiques variant selon l'implémentation particulière dans les différents codes.

1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base

La formulation LCAO requiert la définition d'un ensemble de fonctions en termes desquelles on développe la partie spatiale des orbitales (équation (1.54)). Pour cette raison, l'exactitude des résultats des calculs quantiques dépend, en plus de la méthode appliquée, de l'ensemble de base qui a été choisi pour approximer la fonction d'onde du système. Ainsi, le choix de l'ensemble de base n'obéit pas uniquement aux caractéristiques particulières du système étudié, mais aussi à la méthode employée, à la précision à laquelle les résultats sont requis et aux critères techniques liés aux capacités de calcul disponibles.

1.6.1 Systèmes moléculaires

Dans le cas des molécules polyatomiques, en substituant les fonctions de base dans les équations Hartree-Fock-Roothaan, deux types d'intégrales apparaissent. Des deux premiers termes de l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{V}_{ij} \quad (1.109)$$

on obtient des intégrales de la forme (voir § 1.4.1) :

$$H_{\nu\mu}^{\text{cœur}} = \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{h} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.110)$$

où \hat{h} a été défini dans (1.38). Notez que ces intégrales incluent un opérateur à un électron mais deux centres, ν et μ , autour desquels les fonctions de base sont centrées et qui coïncident en général avec des positions atomiques.

Du dernier terme de (1.109) viennent les intégrales à deux électrons,

$$(\nu\gamma|\mu\theta) = \iint \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\gamma}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \phi_{\theta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.111)$$

qui incluent des fonctions de base centrées sur quatre noyaux (ν , μ , γ et θ), parfois

1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base

tous différents. Parmi ces intégrales, on trouve deux types particulièrement importants : les intégrales coulombiennes (1.43), $(\nu\mu|\nu\mu)$, et les intégrales d'échange (1.44), $(\nu\mu|\mu\nu)$. Pour un ensemble de base donné $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$, parmi les possibilités existantes pour distribuer les fonctions de base dans $(\nu\gamma|\mu\theta)$, certaines représentent des intégrales identiques, comme $(\nu\gamma|\mu\theta) = (\gamma\nu|\mu\theta) = (\nu\gamma|\theta\mu) = \dots = (\theta\mu|\gamma\nu)$. Néanmoins, approximativement $n^4/8$ intégrales différentes de répulsion électronique doivent être calculées. Ainsi, si l'on tient compte du fait que, pour des molécules de taille modérée, un calcul SCF précis pourrait utiliser 200 ou plus de fonctions de base, plus de 10^8 intégrales de répulsion électronique devraient être évaluées. Le temps de calcul requis pour ceci est important, donc des fonctions approximées sont employées.

Parmi ces fonctions approximées, il y a les orbitales de type Slater (STO – *Slater Type Orbitals*),

$$s_{ijk} = Kx^i y^j z^k e^{-\zeta r}, \quad (1.112)$$

dont les formes spatiales sont similaires aux formes des solutions atomiques de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et qui sont particulièrement appropriées pour décrire des densités électroniques autour des noyaux. Ici, K est une constante de normalisation, ζ est déterminé par des règles empiriques simples ou par des méthodes d'optimisation, et i, j et k sont des nombres entiers qui déterminent les propriétés de l'orbitale. Ces fonctions reproduisent assez bien la dépendance exponentielle des fonctions hydrogénoïdes. Toutefois, la résolution analytique des intégrales à trois ou quatre centres est assez difficile et le calcul numérique est coûteux et pour cela, dans l'usage pratique, les fonctions de type Slater ont été substituées par d'autres de type Gaussiennes (GTO – *Gaussian Type Orbitals*),

$$g_{ijk} = K'x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (1.113)$$

ou par des combinaisons linéaires de celles-ci. Ici, K' est une constante de normalisation, α est un paramètre ajustable et les exposants i, j et k déterminent les propriétés spatiales de la fonction (du type s, p, d , etc.). En utilisant des fonctions Gaussiennes, toutes les intégrales peuvent être calculées analytiquement mais la dépendance radiale des GTO les rend moins précises que les STO, notamment dans la reproduction du comportement exponentiel des fonctions hydrogénoïdes. C'est pour cela que, dans la pratique, des combinaisons linéaires de fonctions Gaussiennes

$$\phi_\nu = \sum_{v=1}^L c_{\nu v} g_v, \quad (1.114)$$

appelées aussi STO, sont utilisées pour approximer les orbitales de type Slater. Les

fonctions Gaussiennes, g_ν , sont centrées sur le même noyau, mais ont des coefficients exponentiels α_ν différents. Les fonctions g_ν sont appelées *Gaussiennes primitives*, alors que les fonctions ϕ_ν sont connues comme *Gaussiennes contractées*. Avec ce schéma, on reproduit correctement le comportement asymptotique des fonctions spatiales, tout en gardant l'avantage du calcul analytique des intégrales.

Base minimale

Plusieurs méthodes sont utilisées pour former des ensembles de Gaussiennes contractées. On peut commencer avec un ensemble de base minimale : une STO (1.114) pour représenter chaque orbitale atomique (AO), avec des coefficients exponentiels fixés aux valeurs des atomes ou des petites molécules. Chaque STO est approximée comme une combinaison linéaire de L fonctions Gaussiennes, dont les coefficients de contraction $c_{\nu\nu}$ dans la combinaison linéaire et les coefficients exponentiels α_ν des Gaussiennes primitives g_ν sont choisis pour obtenir le meilleur ajustement des carrés moyens pour la STO.

Si trois Gaussiennes primitives sont utilisées ($L = 3$), l'ensemble de Gaussiennes contractées s'appelle STO-3G. Pour des calculs à base minimale, les résultats obtenus avec des ensembles STO-3G sont une bonne approximation de ceux obtenus avec des orbitales de type Slater. Ces résultats ne changent pas significativement en augmentant le nombre de Gaussiennes primitives, et l'ensemble STO-3G reste le plus populaire parmi les ensembles de base minimale.

Base étendue

Malgré leur importance historique, les ensembles de base minimale sont fréquemment incomplets et ils ne sont pas capables de décrire correctement la structure électronique des molécules complexes. Pour obtenir des résultats suffisamment précis, il est nécessaire d'ajouter plus de STO à l'ensemble de base, ce qui peut être accompli de différentes façons.

Le premier pas vers un ensemble de base plus complet correspond à l'utilisation de deux fonctions pour chacune des fonctions de base minimale. Ainsi, l'ensemble appelé double-zêta (DZ) est obtenu en substituant chaque STO de l'ensemble de base minimale par deux STO dont les exposants ζ_1 et ζ_2 sont différents. Comme chaque fonction de base ϕ_ν dans (1.114) a un nombre fixe L de coefficients variationnels, $c_{\nu\nu}$, le nombre des paramètres variationnels dans une fonction d'onde de l'ensemble de base double-zêta est le double de celui de l'ensemble de base minimale. Ceci donne aux bases DZ une plus grande flexibilité variationnelle mais agrandit aussi l'effort de calcul exigé.

1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base

Les mêmes considérations sont valables pour les bases de type triple-zêta (TZ), dont chaque orbitale est développée sur trois STO d'exposants différents.

Les ensembles de base SV (SV — *Split Valence*) utilisent deux STO pour chaque AO de la couche de valence, mais qu'une seule STO pour celles des couches internes. En d'autres termes, c'est une base minimale pour les AO des couches internes et c'est un ensemble double-zêta ou triple-zêta pour les AO de valence. La contribution des couches internes à la plupart des propriétés chimiques est plus petite que celle des couches de valence et elle ne change que très légèrement d'un atome à l'autre. L'utilisation des bases SV permet ainsi de diminuer l'effort de calcul en obtenant des résultats avec un meilleur niveau d'approximation par rapport aux calculs à base minimale. Les ensembles de base SV les plus souvent utilisés sont le 4-31G et le 6-31G (ou 6-311G pour le cas des bases TZ). Dans le premier, les électrons des couches internes sont représentés par des contractions à quatre Gaussiennes primitives, tandis que les électrons de valence le sont par deux STO, l'une formée par trois Gaussiennes primitives et l'autre par une Gaussienne primitive. Dans le second, les électrons de valence sont représentés d'une façon identique, mais les fonctions des couches internes sont des contractions à six Gaussiennes primitives. Dans les bases TZ, le développement des orbitales est analogue. L'hydrogène n'a pas de couches internes, et son électron est donc représenté comme dans le cas des électrons des couches de valence.

Cette augmentation du nombre de fonctions d'une même symétrie ne permet pas, en général, de reproduire la déformation ou la polarisation subies par les AO en formant des molécules. Pour tenir compte de cette polarisation, il faut introduire des fonctions de base de type STO dont les nombres quantiques $l = i + j + k$ sont plus grands que la valeur de l dans l'atome libre correspondant. Ces fonctions sont notamment importantes dès que l'on utilise des méthodes permettant d'inclure des effets de corrélation. L'inclusion de ces fonctions est indiquée par une étoile. Ainsi, l'ensemble de base 6-31G* (6-311G*) est un ensemble SV avec des fonctions de polarisation supplémentaires. Cet ensemble utilise, en plus des fonctions incluses dans l'ensemble 6-31G, un ensemble de 6 fonctions Gaussiennes primitives qui simule une orbitale de type d pour chaque atome différent de l'hydrogène. Si, en plus, on y ajoute des fonctions de type p pour l'hydrogène, on obtient l'ensemble 6-31G**, ou son équivalent TZ 6-311G**.

Erreurs liées à l'utilisation de bases localisées

Bien que, théoriquement, le développement des orbitales atomiques comme combinaison linéaire des fonctions de base soit exact, dans la pratique, le nombre total de fonctions de base utilisées dans le développement est fini. Ainsi, les orbitales atomiques ne sont qu'approximées. On dit alors que les erreurs introduites par l'incomplétude

de l'ensemble de base sont des erreurs de *troncature*. Ce type d'erreurs est systématique et, en conséquence, elles peuvent être diminuées en utilisant un ensemble de base plus complet. D'ailleurs, si l'on s'intéresse au calcul des différences d'énergie entre deux états différents d'un même système (deux conformères structuraux, par exemple), il est en principe possible d'éliminer les erreurs dues à l'ensemble de base pourvu que l'on compare des calculs faits à un même niveau de théorie et avec une même base. Cependant, en comparant les énergies d'un même système dans des géométries différentes, les ensembles de base de fonctions localisées, centrées dans les positions nucléaires fixes, introduisent une autre erreur. On trouve que la densité électronique autour d'un noyau peut être décrite, en plus des fonctions de base centrées dans ce noyau, par des fonctions centrées sur d'autres noyaux proches. Ceci produit un effet de double estimation de la densité électronique dans certains noyaux. Ainsi, pour des géométries différentes, la qualité dans la représentation de la densité électronique autour des noyaux peut varier d'une façon non systématique. Ces différences sont assez petites dans l'absolu, mais elles peuvent avoir des effets indésirables lorsque l'on calcule des interactions faibles comme dans des complexes de van der Waals ou les liaisons hydrogène. Cet effet de superposition non contrôlée qui existe dans les bases localisées est connu comme l'*erreur de superposition de l'ensemble de base* (BSSE – *Basis Set Superposition Error*).

Dans la limite d'un ensemble de base complet, la BSSE serait nulle puisque l'addition de fonctions de base n'entraînerait pas d'amélioration dans la description de la densité électronique du système. Ainsi, cette erreur est efficacement diminuée, voire éliminée, en augmentant le nombre de fonctions de base utilisées. Cette approche requiert, pourtant, des ensembles de base très grands (environ 180 fonctions pour une molécule de H₂O au niveau HF et environ 600 au niveau MP2 [51]) et elle est donc très coûteuse du point de vue du calcul.

1.6.2 Systèmes périodiques

Dans le cas des systèmes étendus, comme les solides, il faut rendre compte de leurs propriétés en considérant des conditions de bord périodiques dans les calculs. Ces systèmes sont modélisés par des cellules de taille finie, reproduisant les caractéristiques structurales de la cellule de base d'origine (paramètres de maille et positions atomiques), auxquelles on applique des conditions périodiques pour modéliser un solide infini. Bien que l'on pourrait utiliser des bases localisées, un autre choix de fonctions de base rendant compte des effets de périodicité est possible. Ce choix est basé sur les caractéristiques des électrons de valence dans les systèmes métalliques. Ces électrons se comportent comme des particules libres, ce qui suggère l'utilisation de fonctions d'ondes du type *ondes planes* comme fonctions de base. Les ondes planes (PW – *Plane*

1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base

Waves) sont les solutions de l'équation de Schrödinger d'une particule libre et sont des fonctions exponentielles simples de la forme générale

$$f_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.115)$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Le *théorème de Bloch* établit que la fonction d'onde d'un électron soumis à un potentiel externe périodique peut être écrite comme

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.116)$$

où $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction décrivant la cellule unitaire (*fonction de Bloch*) qui satisfait $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ ($\{\mathbf{a}_i\}$ sont les vecteurs unitaires de maille), ainsi

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.117)$$

et

$$|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)|^2 \quad (1.118)$$

ce qui implique que $\Psi_{\mathbf{k}}$ est périodique.

Ainsi, dans les calculs des systèmes solides, comme des phases condensées en général, on développe les orbitales sur une base d'ondes planes du type

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.119)$$

où \mathbf{G} sont les vecteurs de maille dans l'espace réciproque définis par la relation $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{G}_j = 2\pi\delta_{ij}$, et Ω est le volume de la cellule unitaire (représentant le système dans l'espace réciproque). Le facteur de phase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ implique un vecteur d'onde \mathbf{k} dans la *première zone de Brillouin* (la cellule définie par les vecteurs de maille primitifs dans l'espace réciproque), tandis que les vecteurs $\mathbf{G} > 0$ sont multiples de \mathbf{k} .

Taille de la base et *cutoff*

Pour une bande électronique, un état électronique j est

$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.120)$$

Dans le cas des orbitales de Kohn-Sham ceci est

$$\varphi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.121)$$

La description des orbitales spatiales à partir d'ondes planes requerrait un nombre infini de vecteurs \mathbf{G} pour représenter la fonction d'onde avec une précision infinie. Dans la pratique, la valeur des coefficients $c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ dans (1.120) diminue en augmentant $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$, et on peut donc tronquer le développement à un nombre fini de termes. Cette troncature s'est faite en fonction de l'énergie des ondes planes, en incluant toutes les ondes dont l'énergie est plus petite qu'une valeur maximale E_{cutoff} :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cutoff} \quad (1.122)$$

La taille de la base d'ondes planes est alors déterminée par le vecteur \mathbf{G} correspondant à l'onde plane d'énergie la plus haute. À partir de la relation quadratique entre l'énergie de *cutoff* et \mathbf{k} , on a que pour un *cutoff* de 200 eV, typique d'une cellule cubique d'environ 10 hartree de côté, le nombre d'ondes planes est d'environ 20.000.

Contrairement au cas des bases Gaussiennes, la taille d'un ensemble de base d'ondes planes est proportionnelle au volume de la cellule périodique représentée, et non pas directement au nombre d'atomes contenus, même s'il dépend aussi du type de système décrit. Par exemple, dans le cas d'atomes dont la densité électronique présente des variations abruptes dans la région proche du noyau, il est nécessaire d'utiliser un nombre plus important d'ondes planes pour en obtenir une représentation plus exacte. Ainsi, les ensembles de base d'ondes planes sont en général plus favorables pour des systèmes étendus. D'ailleurs, libres de la BSSE, les bases d'ondes planes peuvent être améliorées tout simplement en augmentant E_{cutoff} . Enfin, les ondes planes sont orthogonales ce qui rend les éléments des matrices hamiltonienne \mathbb{H} et de recouvrement \mathbb{S} assez faciles à calculer analytiquement dans l'espace réciproque.

Limitations des calculs en bases d'ondes planes

Les ondes planes décrivent très bien les densités électroniques avec des variations très petites, c'est-à-dire, avec des valeurs quasiment constantes ou qui varient lentement dans l'espace. C'est le cas des densités associées aux bandes de valence d'un métal. Cependant, les orbitales des électrons du cœur présentent des oscillations rapides autour du noyau et leur description adéquate requiert un grand nombre d'ondes planes présentant elles aussi des oscillations rapides. Ces oscillations sont représentées par une valeur importante de \mathbf{G} et, ainsi, la base d'onde planes aura une valeur de E_{cutoff} assez haute. Cet effet est particulièrement important dans l'hydrogène, dans les éléments de la première ligne, et dans les métaux de transition. Évidemment, le choix d'une valeur de E_{cutoff} plus haute entraîne une augmentation du coût du calcul, ce qui rend prohibitive l'utilisation de bases d'ondes planes. C'est en partie la raison pour

1.6 Le problème du choix de l'ensemble de base

laquelle les pseudopotentiels atomiques (voir § 1.6.3) ont été développés.

Malgré le temps de calcul plus important, il est possible d'augmenter la valeur de E_{cutoff} pour mieux décrire les zones à variation forte de la densité électronique, mais cela augmenterait aussi la précision dans la description d'autres zones de l'espace de moindre intérêt. Pour cette raison, ce type de bases n'est quasiment pas utilisé dans des systèmes moléculaires, pour lesquels il est souvent inefficace.

1.6.3 Pseudopotentiels atomiques

Les électrons du cœur ne participent pas aux liaisons chimiques, et on peut donc remplacer les noyaux atomiques par des ions à charge nucléaire *effective* $Z_V = Z - Z_{\text{cœur}}$, $Z_{\text{cœur}}$ étant la charge associée aux électrons du cœur. Ces ions représentent le noyau et les électrons des couches internes. De cette façon, le nombre d'électrons à traiter explicitement est bien plus petit, ce qui allège le temps de calcul en comparaison à celui d'un calcul tous électrons (calcul du type *all electrons*). Les bases utilisées dans cette approximation sont connues comme bases de potentiels effectifs des couches internes (ECP – *Effective Core Potential*) ou de *pseudopotentiels* atomiques et incluent les effets des électrons des couches internes au moyen de potentiels effectifs.

La construction et l'implémentation des pseudopotentiels dépend du type de base choisi pour le système (type Gaussienne ou ondes planes). Quand on utilise des bases Gaussiennes, des fonctions Gaussiennes sont aussi utilisées pour décrire les ECP, dont la qualité est déterminée par le nombre d'électrons du cœur qui sont inclus. Moins il y a d'électrons des couches internes représentés par l'ECP, plus la description énergétique du système est exacte.

Dans les calculs avec des bases d'ondes planes, la taille de la base est donnée par le vecteur d'onde associée à l'énergie E_{cutoff} . Ce vecteur d'onde est inversement proportionnel à la variation la plus rapide de la fonction d'onde que l'on veut décrire. Les singularités autour des positions des noyaux sont très difficiles à décrire avec une base d'ondes planes d'une taille raisonnable. Ainsi, dans le cas des bases d'ondes planes, les pseudopotentiels sont utilisés pour adoucir la singularité associée aux variations fortes de la fonction d'onde autour des positions nucléaires. En effet, pour ce type de calculs, ceci permet de réduire considérablement la taille de la base. Les pseudopotentiels utilisés dans les calculs d'ondes planes sont définis par un rayon du cœur, r_c , qui limite leur étendue spatiale. Le potentiel est alors décrit par une fonction analytique adéquate dans la région limitée par r_c , et par les ondes planes ailleurs, la fonction d'onde et sa première dérivée étant continues à r_c .

Aujourd'hui les méthodes ECP sont largement utilisées dans des calculs *ab initio* de molécules et de cristaux. De fait, les ECP sont utilisés dans la grande majorité des cal-

culs *ab initio* de systèmes contenant des éléments lourds ou semi-lourds, dont le nombre d'électrons du cœur, n'ayant pas d'intérêt du point de vue chimique, est important. La raison principale de leur utilisation réside dans l'économie de calcul associée au traitement des électrons de valence uniquement, ce qui a été d'une importance majeure dans le cas des calculs avec des bases d'ondes planes, mais il y a d'autres avantages responsables de leur succès. L'un d'eux vient du fait que, dans le cas de calculs avec des bases Gaussiennes, les EPC diminuent largement l'erreur de superposition de l'ensemble de base qui est due principalement, comme on l'a déjà mentionné, aux déficiences dans la représentation des électrons les plus internes. Un autre avantage vient de l'efficacité des calculs moléculaires avec des ECP dans la reproduction des résultats pour des atomes dont les effets relativistes sont importants.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré les bases théoriques des approximations réalisées dans les différentes approches pour le calcul de structure électronique de systèmes de plusieurs particules. En fonction des caractéristiques du système étudié et de la précision requise dans les résultats, ces approximations peuvent s'avérer plus ou moins valables. En même temps, nous avons vu que les critères pour le choix de l'ensemble de base le plus approprié pour décrire le système sont également importants pour obtenir des résultats corrects.

Dans le chapitre suivant, lui aussi de caractère théorique, nous réviserons les fondements des méthodes de dynamique moléculaire classique, semiclassique et *ab initio*.

Chapitre 2

La Dynamique Moléculaire

Les calculs de structure électronique permettent l'étude des propriétés d'un système à partir de la connaissance de ses états. Souvent, ces calculs se concentrent sur l'étude de l'état de plus basse énergie : son état fondamental. Cet état correspond à un état d'équilibre absolu du système isolé, où les particules sont uniquement sous l'influence de leur propre potentiel électrostatique et aucun effet thermique n'est considéré. Des méthodes de simulations spécialisées doivent être utilisées pour rendre compte des effets de température finie, ainsi que pour décrire les processus dynamiques dans les systèmes.

Ces méthodes de simulation peuvent être divisées en deux grandes classes : stochastiques et déterministes. Celles-ci sont largement couvertes par la méthode de *Monte Carlo* (MC) et la méthode de *Dynamique Moléculaire* (DM), respectivement. Les deux méthodes sont complémentaires par nature et aboutissent aux mêmes moyennes des quantités statiques, à condition que le système étudié soit ergodique et utilise le même ensemble statistique [32, 52].

Dans ce chapitre, nous aborderons les fondements des méthodes de Dynamique Moléculaire, notamment ceux rapportés aux simulations de systèmes complexes dans des conditions physiques proches de l'expérience. Selon leur nature, ces méthodes seront classifiées comme classiques ou quantiques.

2.1 La Dynamique Moléculaire Classique

Les méthodes de DM sont appliquées aujourd'hui à un très grand nombre de problèmes. Elles ont été utilisées pour étudier les propriétés des liquides, les défauts et fractures dans des solides, les propriétés des surfaces, les forces de friction, des agrégats moléculaires, des polyélectrolytes, des bio-molécules, etc. L'évolution temporelle de ces systèmes à N particules peut être décrite classiquement au moyen des solutions des équations de Newton ou d'Hamilton, ou quantiquement au moyen de la solution de

l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Il existe des processus dynamiques complexes, comme les réactions chimiques, où, en fonction du type de système considéré, on peut utiliser des méthodes classiques ou quantiques et, dans certains cas, des méthodes appelées semi-classiques, qui comprennent le mouvement d'électrons et de noyaux atomiques.

Dans les simulations de DM classique, les positions et les vitesses des particules au temps $t + \Delta t$ sont obtenues en intégrant les équations du mouvement à partir des conditions initiales au temps t et d'un certain nombre de paramètres ajustables. Ce processus est répété pour des temps successifs en générant des *trajectoires* (ensemble de points de l'espace de phases corrélés dans le temps). Cette intégration est faite de façon discrète, via l'application d'algorithmes numériques conçus pour propager les positions et vitesses des particules du temps t au temps $t + \Delta t$. Les *pas de temps* Δt sont en général de l'ordre d'une femtoseconde (10^{-15} s). La dynamique ou évolution temporelle d'un système peut alors être simulée en considérant un grand nombre de pas et en appliquant des méthodes permettant de décrire l'évolution des moyennes des grandeurs physiques d'intérêt.

Il est important de souligner que, plus le temps de simulation est long, plus de points de l'espace des phases seront échantillonnés par les trajectoires. Ainsi, si la simulation est suffisamment longue, une partie représentative de l'espace de phases aura été explorée et, dans ce cas, la moyenne temporelle sera équivalente à la *moyenne de l'ensemble*, correspondant à la moyenne sur tous les états possibles d'un système. Dans ce cas, on dit que la limite ergodique a été atteinte. Ceci est l'*hypothèse ergodique*, qui valide les moyennes temporelles dans la DM pourvu que le temps de simulation soit assez long.

Pour intégrer les équations du mouvement, on doit utiliser un modèle pour les potentiels d'interaction entre les composants du système (des atomes, des molécules, des surfaces, etc.), permettant d'évaluer, par le gradient du potentiel, les forces agissant sur ces composants. Dans la DM classique, on définit des potentiels dont la forme fonctionnelle est fixée et ne dépend que des positions des particules. D'ailleurs, la simulation doit être réalisée dans des conditions de pression, température, nombre de particules, etc., établies pour un ensemble statistique convenablement choisi en fonction du processus considéré.

Ces différents aspects sont développés avec plus de détails dans les paragraphes suivants.

2.1.1 Les équations du mouvement

Nous nous intéressons à l'évolution temporelle d'un système de N particules (des molécules ou des noyaux atomiques) qui interagissent via un potentiel \mathcal{V} indépendant des vitesses des particules et du temps. Dans les simulations de DM classique, on considère que la longueur d'onde de De Broglie correspondant au mouvement des noyaux est beaucoup plus petite que les distances caractéristiques du système. Ainsi, on considère les noyaux comme des particules classiques qui obéissent aux équations de Newton. Ceci est l'approximation des noyaux classiques (voir Chapitre 1, page 10). Les noyaux évoluent donc selon l'équation :

$$-\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = M \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2} = \mathbf{F} \quad (2.1)$$

où \mathbf{R} est le vecteur comprenant les coordonnées de toutes les particules du système ($3N$ coordonnées cartésiennes), M est une matrice diagonale contenant les masses de toutes les particules ($M_{IJ} = \delta_{IJ}M_J; I, J = 1, 2, \dots, N$) et $\mathcal{V}(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle au point \mathbf{R} . La force \mathbf{F} agissant sur les particules est le négatif du gradient de l'énergie totale, qui est une constante du mouvement :

$$E = \frac{1}{2} \sum M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \mathcal{V}(\mathbf{R}) = \text{constante du mouvement.} \quad (2.2)$$

Le calcul de cette force requiert un modèle décrivant l'interaction entre les particules. Par ailleurs, ce calcul est la partie la plus consommatrice de temps dans une simulation de DM. Une simulation avec un potentiel de paires, par exemple, croît comme N^2 à cause du calcul des forces. Nous reviendrons plus tard sur le problème du modèle d'interaction entre les particules, qui détermine le choix du potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{R})$.

Une fois que les forces sont connues, on peut intégrer l'équation (2.1). On commence avec un développement en séries de Taylor autour du temps t :

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{V}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2M}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \mathbf{R}}{\partial t^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.3)$$

Suivant le même développement, les positions au temps antérieur $t - \Delta t$ sont :

$$\mathbf{R}(t - \Delta t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{V}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2M}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \mathbf{R}}{\partial t^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.4)$$

En ajoutant ces deux équations on obtient :

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(t + \Delta t) + \mathbf{R}(t - \Delta t) &= 2\mathbf{R}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{M}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \\ \mathbf{R}(t + \Delta t) &\approx 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{M}(\Delta t)^2\end{aligned}\quad (2.5)$$

Au début de la simulation, les positions antérieures peuvent être estimées à partir d'une approximation de l'équation (2.3) du premier ordre :

$$\mathbf{R}(t - \Delta t) = \mathbf{R}_0 - \mathbf{V}_0\Delta t \quad (2.6)$$

L'équation (2.5) définit *l'algorithme de Verlet* [53] qui intègre numériquement les équations de Newton et permet de calculer les nouvelles positions des particules à partir de leurs positions au temps actuel et au temps antérieur et des forces, sans utiliser les vitesses (qui peuvent pourtant être calculées à partir des trajectoires). Ces nouvelles positions sont estimées avec une erreur de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Le choix du pas de temps est alors crucial dans les simulations de DM et un compromis doit être établi en cherchant à obtenir des résultats avec une bonne précision numérique et, en même temps, des temps de simulation suffisamment longs avec un effort de calcul raisonnable.

Il existe d'autres algorithmes pour l'intégration des équations de mouvement, notamment basés sur l'algorithme de Verlet, qui améliorent la précision numérique des résultats et permettent d'obtenir directement les vitesses des particules à chaque pas de temps (comme les algorithmes *velocity Verlet* [54] et *Leap Frog* [55]), ce qui est nécessaire pour le calcul de la température. Par ailleurs, d'autres algorithmes plus compliqués à implémenter, notamment du type *predictor-corrector* (comme le *Runge-Kutta* [56]), permettent d'augmenter l'exactitude des trajectoires en calculant des dérivées d'ordre supérieur. En tout cas, le choix d'un algorithme qui soit stable avec un pas de temps grand et qui donne des résultats exacts dépend, entre autres, des caractéristiques du système à simuler et de l'ensemble statistique choisi.

Un inconvénient lié à l'algorithme d'intégration utilisé est celui de la non-conservation à long terme de l'énergie totale. En général, on voudrait privilégier des algorithmes sophistiqués permettant d'utiliser un pas de temps assez grand sans perte de précision et avec une plus grande efficacité, étant donné que plus le pas de temps est grand, moins de fois les forces seront évaluées par unité de temps. Cependant, les algorithmes d'ordre supérieur, plus robustes et qui permettent d'utiliser un pas de temps plus grand, ont une tendance à ne pas conserver l'énergie pour des longs temps à cause de leur irréversibilité et des effets de non-conservation du volume dans l'espace des phases échantillonné [52]. Au contraire, les algorithmes plus simples type Verlet donnent une

2.1 La Dynamique Moléculaire Classique

meilleure conservation de l'énergie, mais requièrent un pas de temps plus court. Ceci augmente considérablement l'effort de calcul à cause du besoin d'un plus grand nombre d'évaluations des forces agissant sur les particules, nécessaire pour avoir des trajectoires plus longues.

Quant au pas de temps, c'est un des paramètres de contrôle les plus importants d'une simulation de DM. Comme règle générale, le processus le plus rapide du système détermine le pas de temps maximum qui peut être utilisé. Les mouvements moléculaires ont des fréquences typiques de l'ordre de 10^{13} s^{-1} , et des pas de temps de l'ordre d'une dizaine de femtosecondes sont appropriés. Ceci veut dire qu'une simulation d'une nanoseconde requiert 10^6 pas de simulation, et une microseconde en requiert 10^9 . Ce nombre de pas étant significativement important, les durées que l'on peut atteindre dans une simulation typique sont de l'ordre des nano ou picosecondes. Les phénomènes d'une durée plus longue, comme certaines réactions chimiques ou processus biochimiques intéressants dont la durée est de l'ordre des millisecondes ou même des secondes, sont hors de portée des simulations de dynamique moléculaire classiques.

Pour finir cette section sur les équations du mouvement, il faut signaler que d'autres schémas définissant le mouvement des particules, à part les équations de Newton, peuvent être utilisés. Les équations du mouvement peuvent être écrites d'une façon plus générale en introduisant une coordonnée généralisée et son moment conjugué, dénotés par \mathbf{Q} et \mathbf{P} ($\mathbf{P} = M\partial\mathbf{Q}/\partial t$), respectivement. Dans cette représentation, l'équation (2.1) devient :

$$-\frac{\partial\mathcal{V}}{\partial\mathbf{Q}} = \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.7)$$

Cette équation peut alors être formulée en termes du Lagrangien $\mathcal{L}(\mathbf{Q}, \dot{\mathbf{Q}})$, défini par les énergies cinétique, \mathcal{T} , et potentielle :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{T} - \mathcal{V} \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\mathbf{P}} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\mathbf{Q}} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

ou de l'Hamiltonien $\mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{T} + \mathcal{V} \\ \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{Q}} + \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} &= 0 ; \quad \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{P}} - \frac{\partial\mathbf{Q}}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ces formulations sont toutes équivalentes en considérant que $\mathcal{T} = \mathbf{P}^2/2M$. La formulation newtonienne est basée sur les coordonnées spatiales \mathbf{R} , tandis que les formulations lagrangienne et hamiltonienne sont basées sur les coordonnées \mathbf{Q} définies

N	P	V	T	E	μ	Acronyme	Nom
✓		✓		✓		NVE	Microcanonique
✓		✓	✓			NVT	Canonique
✓	✓			✓		NPE	Isobare
✓	✓		✓			NPT	Isotherme-Isobare
		✓	✓		✓	μ VT	Grand-canonique

Tab. 2.1 – Grandeurs constantes dans les différents ensembles statistiques utilisés en DM (modifié de [32]).

dans (2.7), plus générales. La formulation lagrangienne correspond à une équation différentielle du deuxième ordre pour les coordonnées uniquement et la formulation hamiltonienne à un ensemble d'équations différentielles couplées du premier ordre pour les coordonnées et les moments de toutes les particules du système. La formulation choisie, celle qui rend l'intégration des équations de mouvement plus simple, dépendra des caractéristiques du système et des contraintes spécifiques de la simulation.

Une fois établie la formulation la plus convenable pour les équations du mouvement, ces équations sont intégrées au moyen de l'algorithme considéré le plus approprié (Verlet ou autre) et l'évolution des propriétés d'intérêt, notamment celle des propriétés thermodynamiques, est estimée. Ces calculs sont faits en fonction de l'ensemble statistique utilisé pour contrôler les paramètres de la simulation, ce qui détermine, comme nous le verrons pour la suite, les propriétés les plus représentatives du système.

2.1.2 Ensembles en Dynamique Moléculaire

Une simulation peut être caractérisée par des grandeurs comme le nombre de particules (N), le volume (V), la pression (P), la température (T), l'énergie (E), le potentiel chimique (μ), etc. Dans les simulations de DM, on fixe quelques unes de ces grandeurs et les autres sont déterminées par leurs moyennes statistiques (moyennes de l'ensemble). En conséquence, les variables non fixées sont susceptibles de montrer des fluctuations au cours de la simulation.

C'est le choix des grandeurs fixées qui définit l'ensemble statistique utilisé dans la simulation et qui établit, donc, la situation expérimentale reproduite. Le tableau 2.1 résume cette définition pour plusieurs ensembles. Une simulation de DM standard génère un ensemble NVE : l'énergie est une constante du mouvement et la pression et la température fluctuent.

La façon d'estimer les valeurs des variables thermodynamiques lors d'une simulation de DM dépend de l'ensemble choisi. En tout cas, l'énergie totale peut être calculée à

2.1 La Dynamique Moléculaire Classique

partir des positions et des vitesses des particules :

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} = \sum_{I=1}^N \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \mathcal{V}(\mathbf{Q}) = E_{tot} \quad (2.10)$$

Pourvu que l'Hamiltonien ne dépende pas du temps, dans ce type de simulations, l'énergie totale est une quantité conservée. Ainsi, dans les simulations de DM conventionnelles (dans l'ensemble microcanonique), ou dans tout autre ensemble où l'énergie est fixée, la valeur de E_{tot} doit rester constante. Cependant, à cause des limitations numériques inhérentes à la simulation, la conservation de l'énergie dépend très fortement du pas de temps, comme nous l'avons déjà mentionné.

L'énergie potentielle varie en fonction des coordonnées des particules et présente des oscillations importantes pendant la simulation. Par conséquent, pour que l'énergie totale soit constante, l'énergie cinétique présentera, elle aussi, des variations statistiques importantes.

Le *théorème d'équipartition de l'énergie* [57] implique que la température instantanée du système soit proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne :

$$\frac{1}{2}k_B T(t) = \frac{\langle \mathcal{T} \rangle}{f} \quad (2.11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et f est le nombre de degrés de liberté du système (typiquement $3N - 3$). L'équipartition de l'énergie est valable pour les systèmes ergodiques et à l'équilibre thermique.

Les expressions pour le calcul d'autres variables thermodynamiques, comme la pression et le potentiel chimique, ou même l'entropie et les énergies libres de Gibbs et d'Helmholtz, sont déterminées en fonction de l'ensemble et des techniques spécifiques incluses dans les implémentations particulières, appelées méthodes d'énergie libre (voir Refs. [52, 58]). D'autres propriétés, comme les propriétés structurales, peuvent être directement estimées à partir d'expressions qui sont fonctions des coordonnées et des moments des particules du système.

DM à température constante

Le contrôle sur la température du système lors d'une simulation de dynamique moléculaire générant un ensemble canonique est possible grâce à l'introduction du concept de *thermostat*, développé par Andersen [54]. Dans l'approche d'Andersen, le système est connecté à un *bain thermique* qui ajoute ou enlève de l'énergie au système, en fonction d'un paramètre de couplage. Le couplage entre le thermostat et le système est représenté par des forces stochastiques impulsives qui agissent occasionnellement

sur des particules choisies au hasard, en simulant des collisions élastiques. L'intensité du couplage est déterminée par la fréquence ν de ces collisions stochastiques. L'évolution de la température pendant la simulation dépend alors du paramètre ν :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\nu}(T_{\text{désirée}} - T_{\text{actuelle}}) \quad (2.12)$$

Il existe plusieurs techniques pour implémenter ce type de DM à température constante (voir la Réf. [58]). Dans la plus commune, la simulation commence avec une distribution quelconque des coordonnées et moments des particules $\{\mathbf{Q}^N(0), \mathbf{P}^N(0)\}$, que l'on fait évoluer en intégrant les équations du mouvement pour un temps Δt . À ce temps, un certain nombre de particules est choisi, avec une probabilité égale à $\nu\Delta t$, pour interagir avec le bain. Les vitesses des particules choisies sont alors changées à des valeurs données par la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température désirée. Entre les collisions, le système évolue dans l'espace des phases sur une surface d'énergie constante et il « saute » à une autre surface à chaque fois qu'une collision avec le bain imaginaire a lieu. Le système échantillonne ainsi la totalité des régions importantes de l'espace des phases, en générant une distribution canonique.

Ce type de contrôle de la température est utile pour l'obtention des moyennes des variables statiques (comme la pression ou l'énergie), mais décrit d'une façon incorrecte les propriétés dynamiques (comme la diffusion) puisque les fluctuations générées sont des artefacts. Une description physiquement correcte des fluctuations dans une simulation de DM isotherme peut être obtenue d'une façon déterministe. Cette approche, introduite par Andersen [54] et dont l'implémentation a été développée par Nosé [59] et Hoover [60], est basée sur l'utilisation d'un Lagrangien étendu contenant des coordonnées et des vitesses additionnelles fictives pour le bain thermique, qui suit une dynamique fictive en même temps que le système auquel il est couplé.

En notant η le degré de liberté additionnel (la coordonnée du bain thermique) et par p_η son moment conjugué, le Lagrangien étendu a la forme :

$$\mathcal{L}_\eta = \mathcal{T} + \mathcal{T}_\eta - \mathcal{V} - \mathcal{V}_\eta \quad (2.13)$$

où

$$\mathcal{T}_\eta = \frac{1}{2}Q_\eta\dot{\eta}^2 = P_\eta^2/2Q_\eta \quad (2.14)$$

est le terme d'énergie cinétique associé à η (Q_η est le paramètre d'inertie thermique, une sorte de « masse effective » associée à η , qui contrôle la rapidité des fluctuations de la température),

$$\mathcal{V}_\eta = (f + 1)k_B T \ln \eta \quad (2.15)$$

2.1 La Dynamique Moléculaire Classique

est le terme d'énergie potentielle associé à η (T est la température fixée), l'énergie cinétique du système original est

$$\mathcal{T} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \mathbf{V}_I^2 \quad (2.16)$$

et le potentiel \mathcal{V} dépend de \mathbf{R} . En prenant en compte la relation entre les vitesses des particules réelles et la coordonnée du bain :

$$\mathbf{V} = \eta \dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P} / M\eta \quad (2.17)$$

on peut dériver les équations du mouvement pour le système étendu :

$$\ddot{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{F}}{M\eta^2} - 2\frac{\dot{\eta}\dot{\mathbf{R}}}{\eta} \quad (2.18)$$

$$\ddot{\eta} = \left(\sum_I M \dot{R}_I^2 \eta - (f+1) \frac{k_B T}{\eta} \right) / Q_\eta \quad (2.19)$$

Pour ces équations de mouvement, qui définissent le *thermostat de Nosé-Hoover*, la quantité $\mathcal{H}_\eta = \mathcal{T} + \mathcal{T}_\eta + \mathcal{V} + \mathcal{V}_\eta$ est conservée. Le paramètre ajustable Q_η sert à régler le couplage entre le système et le bain : i) si Q_η est petit, le couplage est fort et l'équilibration du système est difficile à cause d'oscillations très importantes de l'énergie, ii) si Q_η est grand, le couplage est faible et l'échantillonnage de l'espace de phases est lent ; dans la limite $Q_\eta \rightarrow 0$ la dynamique est une dynamique moléculaire conventionnelle (*NVE*). Il a été montré [61] qu'une masse $Q_\eta = Nk_B T / \omega^2$, où ω est la fréquence fondamentale (plus petite) de vibration des particules, est un choix approprié pour la plupart des systèmes.

Les équations du mouvement (2.18) et (2.19) génèrent une distribution canonique correcte pourvu qu'il n'existe qu'une quantité conservée (dans ce cas l'énergie) et que le centre de masse du système reste inchangé pendant la simulation [52]. Pour d'autres situations, Martyna, Klein et Tuckerman [61] ont proposé une généralisation de la méthode de Nosé-Hoover basée sur le couplage linéaire de deux ou plus thermostats, l'un à la suite de l'autre. Les équations du mouvement pour un système à N particules

couplé avec une chaîne de Nosé-Hoover à S thermostats sont :

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{P}}{M} \quad (2.20)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{F} - \frac{P_{\eta_1}}{Q_{\eta_1}} \mathbf{P} \quad (2.21)$$

$$\dot{\eta}_k = \frac{P_{\eta_k}}{Q_{\eta_k}} \quad k = 1, \dots, S \quad (2.22)$$

$$\dot{P}_{\eta_1} = \left(\sum_I \frac{P_I^2}{M_I} - 3Nk_B T \right) - \frac{P_{\eta_2}^2}{Q_{\eta_2}} P_{\eta_1} \quad (2.23)$$

$$\dot{P}_{\eta_k} = \left(\frac{P_{\eta_{k-1}}^2}{Q_{\eta_{k-1}}} - k_B T \right) - \frac{P_{\eta_{k+1}}}{Q_{\eta_{k+1}}} P_{\eta_k} \quad (2.24)$$

$$\dot{P}_{\eta_S} = \left(\frac{P_{\eta_{S-1}}^2}{Q_{\eta_{S-1}}} - k_B T \right) \quad (2.25)$$

avec une quantité conservée

$$H_{\eta_S} = H(\mathbf{R}, \mathbf{P}) + \sum_{k=1}^S \frac{p_{\eta_k}^2}{2Q_{\eta_k}} + 3Nk_B T \eta_1 + \sum_{k=2}^S k_B T \eta_k. \quad (2.26)$$

Les différents thermostats prennent en compte les possibles lois de conservation additionnelles et génèrent une distribution statistique correcte. D'ailleurs, les équations du mouvement additionnelles des S thermostats n'entraînent pas une augmentation importante du coût de calcul du fait que le couplage est linéaire (c'est une chaîne unidimensionnelle) et que seul le premier thermostat interagit directement avec le système. Étant plus robuste que la méthode de Nosé-Hoover, cette technique, appelée *chaînes de Nosé-Hoover*, est souvent utilisée dans les simulations dans l'ensemble canonique et c'est elle que nous avons adoptée dans nos calculs.

DM à pression constante

Comme pour le cas de la DM à température constante, la pression peut être maintenue approximativement constante au moyen du couplage du système avec un *barostat*. Dans ce type de simulations, le volume total du système est traité comme une variable additionnelle et subit des perturbations. Les interactions aléatoires du barostat avec les particules du système entraînent ainsi un changement de son volume total, ce qui est accompli en changeant proportionnellement toutes les coordonnées du système avec un facteur d'échelle qui prend en compte la compressibilité du système. Cette approche génère, elle aussi, une description peu réaliste de la dynamique du système dû au mélange de mouvements d'origine stochastique et déterministe et à la nature

2.1 La Dynamique Moléculaire Classique

ad hoc du facteur d'échelle pour le changement des coordonnées. C'est ainsi que l'approche de Nosé-Hoover précédemment décrite, basée sur la reformulation des équations de mouvement lagrangiennes du système, devient encore utile.

Cette fois-ci, la variable additionnelle externe (représentée ici par ϵ) correspond au volume de la cellule de simulation et son couplage avec le système produit un comportement qui ressemble à celui d'un piston agissant sur un système réel. En utilisant les variables réduites :

$$\mathbf{R} = \epsilon^{1/3} \mathbf{s} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{V} = \epsilon^{1/3} \dot{\mathbf{s}}, \quad (2.28)$$

où \mathbf{s} est le vecteur des coordonnées réduites de la particule dont les composantes prennent des valeurs allant de 0 à 1 à l'intérieur de la boîte, les énergies cinétique \mathcal{T}_ϵ et potentielle \mathcal{V}_ϵ du piston sont données par :

$$\mathcal{T}_\epsilon = \frac{1}{2} Q_\epsilon \dot{\epsilon}^2 = \frac{1}{2} M \epsilon^{2/3} \sum_I \dot{s}_I^2 \quad (2.29)$$

et

$$\mathcal{V}_\epsilon = P \epsilon \quad (2.30)$$

où Q_ϵ est un paramètre d'inertie associé à la variable additionnelle ϵ (la « masse » du piston) et P est la pression externe imposée au système.

À partir du Lagrangien

$$\mathcal{L}_\epsilon = \mathcal{T} + \mathcal{T}_\epsilon - \mathcal{V} - \mathcal{V}_\epsilon \quad (2.31)$$

on obtient les équations du mouvement :

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{F}}{M \epsilon^{1/3}} - \frac{2}{3} \frac{\dot{s} \dot{\epsilon}}{\epsilon} \quad (2.32)$$

$$\ddot{\epsilon} = (P_{int} - P) Q_\epsilon^{-1} \quad (2.33)$$

La force \mathbf{F} et la pression interne du système P_{int} sont calculées pendant la simulation, à partir des coordonnées et des moments originaux (non réduits). La quantité conservée :

$$\mathcal{H}_\epsilon = \mathcal{T} + \mathcal{T}_\epsilon + \mathcal{V} + \mathcal{V}_\epsilon \quad (2.34)$$

comporte un facteur d'énergie cinétique qui résulte de la variation du volume. Le paramètre Q_ϵ joue ici aussi un rôle important dans l'équilibration du système et son choix participe à l'obtention de la distribution désirée.

Malgré la simplicité de son implémentation, pour les simulations de DM à pression constante, la technique de Nosé-Hoover n'est pas tout-à-fait adéquate du fait que des variations dans le volume du système pourraient mener à des changements non contrôlés dans la forme de la boîte de simulation. D'ailleurs, ces changements pourraient même être envisagés dans le cadre des simulations de systèmes plus généraux, soumis à l'action de forces externes, ou des solides avec des transitions de phase, par exemple. Il est donc intéressant de permettre des changements non isotropes de la boîte de simulation.

Dans ce but, la méthode développée par Parrinello et Rahman [62, 63] permet de réaliser des simulations à volume et forme de la boîte variables. Dans cette méthode, la position \mathbf{R} d'une particule est exprimée comme :

$$\mathbf{R} = \mathbf{h}\mathbf{s} \quad (2.35)$$

où $\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ est une matrice de transformation dont les colonnes sont les trois vecteurs définissant la cellule de simulation (les côtés de la boîte), le volume de la boîte étant défini comme $V_{\text{boîte}} = |\mathbf{h}| = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$. Les énergies potentielle et cinétique associées au changement de volume de la boîte sont :

$$\mathcal{V}_V = PV_{\text{boîte}} \mathcal{T}_V = \frac{1}{2} Q_V \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dot{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^2$$

Ici encore, Q_V est la « masse » de la variable additionnelle représentant la boîte. Les équations de mouvement, obtenues à partir du Lagrangien, sont :

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{F}}{M\mathbf{h}} - \frac{\dot{\mathcal{G}}\dot{\mathbf{s}}}{\mathcal{G}} \quad (2.36)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = \frac{(\mathbb{P} - \mathbf{1}P)}{Q_V} V_{\text{boîte}} (\mathbf{h}^\dagger)^{-1} \quad (2.37)$$

où \mathbf{h}^\dagger est la transposée de \mathbf{h} , $\mathcal{G} = \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h}$ est un tenseur métrique et \mathbb{P} est le tenseur de contraintes du système, calculé à partir des coordonnées et des moments originaux.

En général, les méthodes de DM à pression constante sont combinées avec une méthode à température constante pour générer des trajectoires qui échantillonnent l'espace des phases isotherme-isobare, l'ensemble reproduisant les conditions expérimentales les plus communes pour les systèmes macroscopiques. La méthode de DM à NPT très utilisée de Martyna *et al.* [64], que nous avons adoptée pour nos calculs, en est un exemple. Dans tous ces cas, en plus du pas de temps, le choix des masses des thermostats et du barostat est extrêmement important pour obtenir une dynamique physiquement correcte et en tirer des moyennes appropriées des variables statistiques. Pour le barostat, on doit choisir Q_V de telle sorte que le barostat soit en résonance

2.2 Dynamique Moléculaire *ab initio*

avec les variables du système. Pour cela, le paramètre Q_V devrait être ajusté de façon à obtenir un temps de relaxation de la boîte de l'ordre de $\tau = L/c$ [54], où L est la dimension linéaire de la boîte et c la vitesse du son dans le système.

2.1.3 Modèles pour l'interaction des particules

Nous avons déjà mentionné que le calcul des forces est l'étape la plus coûteuse d'un pas de calcul de dynamique moléculaire. En principe, n'importe quel type de force peut être utilisée : potentiel de paires (du type Lennard-Jones, sphères dures, etc.), champs de force, ou des potentiels instantanés calculés à chaque pas de la simulation à partir de la configuration nucléaire (calculs « on-the-fly ») par moyen de techniques semi-empiriques ou quantiques (*ab initio* ou DFT). D'ailleurs, c'est le choix du modèle pour l'interaction des particules qui définit le type de simulation à réaliser : classique, quantique, semi-classique. Il est donc choisi à partir du type de système, du phénomène à simuler et des propriétés que l'on veut mesurer.

Pour des systèmes simples de particules lourdes ou dont les interactions sont purement classiques, les simulations de DM classique avec des potentiels de paires, ou de trois corps, sont souvent suffisantes. Pour des macromolécules et des processus de solvatation, on utilise généralement des champs de force paramétrisés : des fonctions fixes, construites à partir de données expérimentales et de calculs *ab initio*, générant une surface d'énergie potentielle (SEP) globale. Pour les systèmes complexes pour lesquels une description de premiers principes est nécessaire, la SEP peut être générée à chaque pas de la simulation grâce à un calcul de structure électronique.

Dans ce travail, nous avons étudié, du point de vue dynamique, deux types de systèmes différents où des effets quantiques sont importants. Pour ces systèmes, des approches différentes ont été adoptées, comme nous le décrivons dans les sections qui suivent.

2.2 Dynamique Moléculaire *ab initio*

Comme nous l'avons souligné précédemment, la dynamique moléculaire sert à estimer les propriétés dynamiques d'un système, en permettant l'étude de l'évolution temporelle de ses processus, comme dans le cas des réactions chimiques et des transitions de phase. Ainsi, il est possible d'explorer les chemins de réaction et l'espace des phases pour différents types de systèmes. Des moyennes statistiques en température peuvent également être estimées, ce qui permet d'évaluer des effets thermiques, impossibles à inclure dans les simulations statiques.

Pour réaliser des calculs de DM, la géométrie initiale du système doit être connue, ainsi que les vitesses initiales des particules de l'ensemble. Ces particules évoluent dans l'espace des phases sous l'effet d'un potentiel, en suivant une dynamique Newtonienne, Hamiltonienne ou Lagrangienne. Dans la dynamique moléculaire *ab initio* (DMAI), ce potentiel n'est pas pré-établi et les forces agissant sur les noyaux sont directement obtenues à partir des calculs de structure électronique au cours de la simulation. Ainsi, l'Hamiltonien et les fonctions d'onde du système dépendent paramétriquement des positions atomiques à chaque pas de temps. La structure électronique évolue de manière auto-cohérente alors que les positions nucléaires sont propagées, ce qui permet l'accès direct aux propriétés électroniques et les changements de la structure électronique du système tout au long de la trajectoire. Pour réaliser ceci, il est possible d'utiliser différentes méthodes de calcul de structure électronique et divers ensembles de base pour représenter les orbitales électroniques au cours de la simulation.

D'un point de vue algorithmique, le but est de maintenir la fonction d'onde qui minimise l'énergie en même temps que les noyaux sont propagés. Le problème de structure électronique doit donc être résolu, par diagonalisation ou minimisation, à chaque pas de temps. De plus, il est nécessaire d'intégrer les équations du mouvement sur une échelle de temps suffisamment grande pour décrire d'une façon appropriée le mouvement nucléaire. À cause de cela, les méthodes de DMAI sont limitées en taille du système et en échelle de temps du processus étudié.

Dans cette partie nous introduisons les fondements des méthodes de DMAI les plus utilisées.

2.2.1 Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer

Plusieurs méthodes ont été développées cherchant à produire des algorithmes de DMAI efficaces (voir, par exemple, Réf. [65]). Dans la plupart de ces approches, les mouvements des noyaux et des électrons sont intégrés par des algorithmes différents. En divisant le problème en deux parties, les algorithmes ont les caractéristiques suivantes [30] :

- Le pas de temps est gouverné par la dynamique des noyaux, comme dans la DM classique, ce qui permet de choisir des pas de temps similaires à ceux utilisés dans la DM classique.
- À chaque pas, le problème électronique doit être résolu de la manière la plus précise possible et plusieurs cycles auto-cohérents sont nécessaires.
- Différentes méthodes d'itération peuvent être utilisées pour trouver les valeurs propres et les fonctions propres, soit de tous les états occupés, soit du sous-espace appartenant aux fonctions propres.

2.2 Dynamique Moléculaire ab initio

- On peut jouer avec différents algorithmes conçus pour donner une meilleure fonction de test pour les fonctions propres et le potentiel à chaque pas de la dynamique et atteindre ainsi la convergence plus rapidement.

Étant donné que, dans ces approches, le problème électronique est résolu de manière à ce que les électrons suivent d'une façon instantanée le mouvement des noyaux, elles constituent des techniques de dynamique moléculaire dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (DMBO). La DMBO, proposée originalement par Bendt et Zunger dans les années '80 [66], consiste à résoudre directement le problème statique de structure électronique à chaque pas de la dynamique moléculaire à partir de l'ensemble des positions nucléaires fixées à cet instant-là.

On résout alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le problème quantique de structure électronique, alors que les noyaux sont propagés classiquement :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min\left\{ \int \Psi_0^* \hat{H}_e \Psi_0 d\mathbf{R} \right\} \quad (2.38)$$

$$\hat{H}_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2.39)$$

où M_I et \mathbf{R}_I dénotent la masse et la position du noyau I , respectivement, Ψ_0 est la fonction d'onde exacte de l'état fondamental du système et E_0 son énergie, \hat{H}_e est l'opérateur Hamiltonien électronique (voir Chapitre 1, eq. 1.6), et ∇_I est le gradient par rapport aux coordonnées du I -ème noyau.

En principe, le problème de structure électronique peut être résolu par n'importe laquelle des méthodes existantes (voir § 1) : *ab initio*, DFT, ou même semi-empiriques. Dans ce travail, nous avons réalisé des calculs de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer avec l'approche de Kohn-Sham de la DFT (§ 1.5). L'avantage de la DFT réside dans son coût de calcul, bien moins important que celui des calculs Hartree-Fock.

Dans ce cas, on a :

$$\int \Psi_0^* \hat{H}_e \Psi_0 d\mathbf{R} = E_{KS}[\rho, \{\mathbf{R}\}] \quad (2.40)$$

$$= T[\varphi, \{\mathbf{R}\}] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.41)$$

$$+ \sum_{I=1}^P \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.42)$$

où E_{KS} est l'énergie de Kohn-Sham, $T[\varphi, \{\mathbf{R}\}]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons dans le champ des noyaux, E_{XC} est l'énergie d'échange et corrélation, Z sont les charges nucléaires, V_{ext} est le potentiel agissant sur un électron dû aux autres électrons et \mathbf{r} représente les coordonnées électroniques. Pour la dynamique des P noyaux, les forces agissant sur les coordonnées nucléaires est obtenue par dérivation,

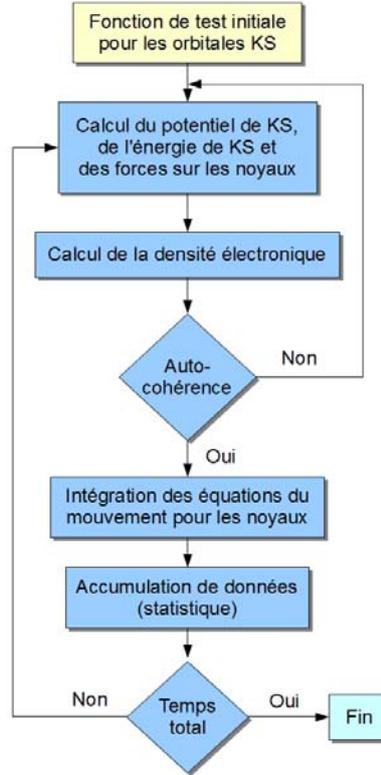


Fig. 2.1 – Illustration schématique d’une simulation de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer avec la DFT (adapté de [31]).

seuls les deux derniers termes ayant une contribution :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_{KS}[\rho, \{\mathbf{R}\}]}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.43)$$

$$= -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \sum_{J \neq I}^P Z_I Z_J \frac{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \quad (2.44)$$

Le schéma de calcul pour une DMBO (voir Fig. 2.1) consiste à maintenir le sous-système électronique dans l’état fondamental correspondant à la configuration nucléaire. Pour cela, la densité électronique doit être bien convergée à chaque pas pour empêcher l’introduction de perturbations systématiques dans la dynamique nucléaire. C’est pour cela que ces simulations deviennent assez coûteuses du point de vue du temps de calcul, et que le choix des conditions de simulation adéquates, tant pour la dynamique que pour le calcul de la structure électronique, est déterminant.

2.2.2 Dynamique Moléculaire Car-Parrinello

Une des méthodes de DMBO les plus employées est basée sur le formalisme Lagrangien. Car et Parrinello [67] (CP) ont développé, en 1985, une méthode dite *unifiée* pour le traitement simultané des degrés de liberté quantiques des électrons et des degrés de liberté classiques des noyaux. Cette méthode a popularisé les calculs de DMAI en les rendant possibles grâce à une économie importante du temps de calcul requis pour la partie électronique, très coûteuse à l'époque.

L'idée de base de l'approche CP consiste à faire une séparation adiabatique de l'échelle de temps des déplacements des électrons (rapides) et des noyaux (lents) au moyen d'une séparation classique des échelles d'énergie. Dans cette approche, les variables décrivant le mouvement des noyaux rentrent dans les équations de mouvement via un Lagrangien étendu, en y ajoutant un terme fictif d'énergie cinétique pour les électrons, dans le même esprit que les méthodes de Nosé-Hoover (§ 2.1.2) et Parrinello-Rhman (§ 2.1.2).

Le problème de deux composants (quantique et classique) est ainsi projeté sur un problème purement classique de deux composants avec deux échelles d'énergie séparées, en perdant la dépendance temporelle explicite de la dynamique du sous-système quantique.

La méthode CP donne ainsi une approche unifiée de la DM et de la DFT où les structures électronique et nucléaire évoluent de façon simultanée. Dans cette approche, les valeurs instantanées de l'énergie de Kohn-Sham utilisées pendant la simulation ne sont pas des valeurs minimales. Il n'est donc pas nécessaire d'optimiser les orbitales à chaque pas, ce qui rend la méthode assez économique en temps de calcul par rapport à d'autres méthodes de DMAI. Néanmoins, des pas de temps assez courts doivent être utilisés pour que les degrés de liberté électroniques fictifs soient adiabatiquement découplés des degrés de liberté des noyaux.

Du fait de l'amélioration de l'efficacité d'autres algorithmes de DMBO et de l'existence de moyens de calcul encore plus puissants, la dynamique fictive de la méthode CP n'est plus aussi avantageuse en terme de coût de calcul. Dans ce travail, nous avons donc opté pour l'utilisation d'une dynamique de type.

2.3 Dynamique Moléculaire semi-classique

Nous avons vu que des effets quantiques peuvent être introduits dans des simulations dynamiques de systèmes macroscopiques au moyen de calculs de structure électronique réalisés lors de la simulation. Cependant, dans ces techniques de dynamique moléculaire *ab initio*, ces effets ne sont reproduits que pour les électrons, les noyaux étant

traités par l'approximation des noyaux classiques. D'ailleurs, dans ces techniques, on assume que les degrés de liberté rapides des électrons et lents des noyaux sont séparables. Il s'agit alors de simulations de processus adiabatiques, très importants mais qui ne décrivent pas correctement d'autres phénomènes quantiques d'intérêt physique et chimique. Nous nous intéressons dans cette partie au cas des systèmes non-adiabatiques hors de l'approximation de Born-Oppenheimer, constitués par une ou plusieurs particules quantiques.

2.3.1 Dynamique quantique

Pour étudier la dynamique quantique d'un système, on doit résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V})\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.45)$$

Ici, \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle, respectivement, et la fonction continue Ψ (le *paquet d'onde*) décrit le mouvement de la particule quantique.

Cette équation peut être résolue de différentes façons. Dans des méthodes purement quantiques, la fonction d'onde est estimée numériquement sur une grille de points dont le rôle est analogue à celui des fonctions de base pour le calcul d'une fonction d'onde électronique. L'action de l'opérateur d'énergie potentielle comprend une multiplication de la fonction d'onde par le potentiel dans chacun des points de la grille. De son côté, l'action de l'opérateur d'énergie cinétique est plus difficile à estimer car elle requiert la dérivation de la fonction d'onde dans chacun de ces points.

Une grille assez dense, entraînant un coût de calcul assez important, serait donc nécessaire pour bien modéliser le système. Pour contourner ce problème, l'estimation de l'énergie cinétique se fait dans l'espace réciproque, au moyen d'une transformée de Fourier, où l'opérateur \hat{T} est un opérateur de multiplication proportionnel au carré du moment \mathbf{p} de la particule. Cette estimation numérique de la fonction d'onde est assez précise, mais le temps requis pour les transformées de Fourier dans chaque pas de simulation est très élevé. Par ailleurs, une représentation en grille de la fonction d'onde comporte des limitations dans la dimensionalité du problème. C'est pourquoi ces méthodes purement quantiques, dont les solutions sont considérées comme exactes, ne sont utilisées que dans le cas de systèmes à une, deux ou trois particules, au plus.

2.3.2 Méthodes semi-classiques

En plus des approches purement quantiques, il existe des approches qui utilisent des éléments classiques pour la simulation de processus dynamiques. Dans certaines de ces méthodes, un ensemble de trajectoires est utilisé pour représenter une fonction de distribution de probabilités de l'espace des phases, qui constitue une approximation à la fonction de densité de probabilités $|\Psi|^2$, représentée par un paquet d'onde localisé. Ces trajectoires évoluent dans l'espace des phases sous l'effet d'un potentiel interatomique connu, en suivant une dynamique Hamiltonienne. Les méthodes de dynamique moléculaire classique qui ont été modifiées pour incorporer des caractéristiques permettant de décrire des phénomènes quantiques sont regroupées sous le terme de méthodes *semi-classiques*. Cette approche de dynamique moléculaire semi-classique (DMSC) peut souvent décrire correctement des phénomènes dynamiques quantiques, comme dans le cas de l'effet tunnel, et est utile même quand le mouvement électronique est couplé avec le mouvement nucléaire. C'est le cas dans un grand nombre de situations d'intérêt chimique, comme les réactions de transfert électronique et de protons, la photo-isomérisation, etc. Ces phénomènes ne peuvent pas être correctement modélisés par des méthodes purement classiques et leur traitement par des méthodes purement quantiques présente des difficultés associées à l'impossibilité de traiter de manière exacte des systèmes à plus de trois particules.

Quelques méthodes semi-classiques gardent un traitement classique du mouvement des noyaux et seuls les états électroniques sont traités quantiquement. Dans le cas de la méthode de champ moyen d'Ehrenfest [68], les noyaux évoluent sur une surface d'énergie potentielle (SEP) effective unique qui est une moyenne de tous les états adiabatiques concernés pondérés par leurs populations. Dans d'autres cas, la dynamique non-adiabatique est introduite par l'existence de différents états adiabatiques ayant différents poids statistiques [69]. Un exemple est l'approche des sauts entre surfaces (*Surface Hopping*) [70], où les noyaux évoluent dans des SEP adiabatiques pures mais ils peuvent changer d'un état adiabatique à l'autre quand leurs poids statistiques changent. Dans la plupart de ces tentatives de combinaison d'éléments classiques et quantiques dans une théorie dynamique cohérente, la description probabiliste du sous-système quantique est couplée à une description classique formulée en termes de trajectoires classiques. Ces trajectoires n'ayant pas un analogue quantique direct, ce type de description de la fonction d'onde peut mener à des problèmes et des incohérences significatives.

D'autres méthodes de DMSC gardent l'esprit des méthodes purement quantiques pour la propagation, au moyen des transformées rapides de Fourier, du paquet d'onde représenté sur une grille de points (voir Réf. [71] pour une revue des méthodes standard

employées dans des calculs de dynamique moléculaire quantique de paquets d'onde). Dans ces méthodes, l'Hamiltonien est évalué en opérant sur la fonction d'onde dans la représentation la plus appropriée. Souvent, la fonction d'onde est représentée par une fonction de distribution de quasi-probabilité [72] permettant de construire des analogues quantiques de la densité dans l'espace des phases. Ces fonctions de distribution peuvent être utilisées pour calculer des valeurs moyennes des observables comme produits des opérateurs de position, \hat{q} , et de moment, \hat{p} . Cependant, les solutions sur des grilles de l'espace de phases présentent les mêmes limitations que les approches purement quantiques du point de vue numérique.

Ainsi, pour des raisons conceptuelles comme pour des raisons de coût de calcul, il est souvent utile de développer une description des phénomènes quantiques basée sur des trajectoires classiques permettant une implémentation pratique du formalisme dans un programme de dynamique moléculaire. Des méthodes de DMSC modernes, basées sur la propagation de paquets d'onde quantiques décrits par des trajectoires dans l'espace des phases, ont été développées dans ce but [23, 26, 73–79].

Nous détaillons, dans ce qui suit et pour finir ce chapitre, une de ces méthodes que nous avons utilisée pour étudier un système quantique modèle. Il s'agit d'une méthode de DM basée sur des trajectoires, fondée sur une formulation des équations quantiques de Liouville, développée par Donoso et Martens [23, 80–82].

2.3.3 Méthode de Liouville des Trajectoires Interagissantes

Dans les méthodes de DM classique traditionnelles, la description du système en terme des trajectoires classiques qui évoluent est maintenue. Néanmoins, les trajectoires classiques n'ont pas d'analogues quantiques et les effets quantiques du système ne sont pas forcément décrits correctement. On peut cependant formuler une théorie où la dynamique nucléaire semi-classique sur des états électroniques en interaction est obtenue en fonction de la distribution de probabilités dans l'espace des phases [22]. Dans cette théorie, au lieu des trajectoires classiques, les fonctions de distribution de l'espace des phases $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ sont les quantités dynamiques fondamentales.

La dynamique quantique d'un système unidimensionnel qui évolue dans un potentiel $V(\mathbf{q})$ est décrite par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{q}, t)$, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Celle-ci satisfait la condition de normalisation. Dans cette méthode, on associe à la densité de probabilité exacte $|\Psi(\mathbf{q}, t)|^2$ une fonction de distribution dans l'espace des phases, telle que pour les deux cas on a :

$$\int |\Psi(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q} = \iint \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1 \quad (2.46)$$

2.3 Dynamique Moléculaire semi-classique

Pour étudier la dynamique quantique d'un système avec cette approche, il est nécessaire de transformer les observables et leurs équations d'évolution temporelle dans l'espace de Hilbert dans leurs équivalents dans l'espace des phases. D'un point de vue quantique, la valeur moyenne de n'importe quelle observable A est déterminée en prenant la trace du produit de l'opérateur de l'observable par celui de la matrice densité. Dans l'espace des phases, la valeur moyenne de l'observable sera la moyenne de la fonction représentant l'observable pondérée par la fonction de distribution :

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho}(\hat{q}, \hat{p}, t) \hat{A}(\hat{q}, \hat{p}) \} = \iint A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (2.47)$$

Bien qu'il existe plusieurs types de fonctions de distribution [72], elles sont toutes équivalentes et déterminent correctement les valeurs moyennes des observables, en ne changeant que la manière de les calculer. Les fonctions de distribution de Wigner $\rho_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ [83] ou d'Husimi $\rho_H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ [84] sont les plus souvent employées.

Du point de vue quantique, l'évolution temporelle de la fonction de distribution est donnée par l'équation de Liouville :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.48)$$

où $[\hat{H}, \hat{\rho}]$ représente le commutateur de l'opérateur Hamiltonien, \hat{H} , avec l'opérateur densité, $\hat{\rho}$.

En utilisant les relations [72] :

$$[\hat{A}, \hat{B}] \rightarrow i\hbar \{A, B\} + \mathcal{O}(\hbar^3) \quad (2.49)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ \rightarrow 2AB + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (2.50)$$

on obtient la version semi-classique de l'équation de Liouville :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad (2.51)$$

où $\{H, \rho\}$ est le crochet de Poisson de H et ρ , défini comme [85] :

$$\{H, \rho\} \equiv \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p}. \quad (2.52)$$

À ce stade, les analogues classiques des opérateurs quantiques sont définis :

- L'opérateur matrice densité $\hat{\rho}$ devient la fonction de densité de probabilité $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$.
- L'opérateur Hamiltonien \hat{H} devient l'énergie totale du système $E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E_K(\mathbf{p}) + E_V(\mathbf{q})$.

– L’opérateur de couplage \hat{V} devient le potentiel de couplage $V(\mathbf{q})$.

Ces règles d’association des opérateurs quantiques avec leurs fonctions scalaires définissent univoquement la fonction de distribution. Pour la fonction semi-classique, si le potentiel est exprimé en termes de puissances de \mathbf{q} , en utilisant (2.51) et la condition de continuité de flux,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (2.53)$$

on peut obtenir une équation de mouvement de la forme générale suivante [81] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}} + V'(\mathbf{q}) \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\hbar^2}{24} V'''(\mathbf{q}) \frac{\partial^3 \rho}{\partial \mathbf{p}^3} + \dots \quad (2.54)$$

où les primes sur la fonction de potentiel V signifient la différentiation par rapport à q . La coordonnée et le moment satisfont les équations auxiliaires suivantes :

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}}{m} ; \quad (2.55)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -V'(\mathbf{q}) + \frac{\hbar^2}{24} V'''(\mathbf{q}) \frac{\partial^2 \rho_H}{\partial \mathbf{p}^2} \quad (2.56)$$

Dans (2.56) il est évident que l’évolution du moment de chaque trajectoire dépend de l’état global du système au travers de la contribution du terme de la densité. D’ailleurs, comme la densité est générée par l’ensemble de toutes les trajectoires, l’énergie de la trajectoire individuelle n’est pas conservée mais seulement l’énergie totale, ce qui correspond au fait que la densité ρ est invariante. De cette manière, avec cette méthode, les effets quantiques apparaissent naturellement dans la dynamique.

Dans ce travail, nous appliquerons cette *Méthode des Trajectoires Interagissantes* (MTI, ou « *entangled trajectories method* » en anglais), dans la représentation de Husimi, au calcul du temps de tunnel d’une particule quantique piégée dans un puits de potentiel métastable. Dans la représentation de Wigner, la MTI a déjà été appliquée à différentes situations et systèmes quantiques. Donoso *et al.* l’ont utilisée pour étudier la diffusion unidimensionnelle d’une particule quantique, la dynamique d’un oscillateur harmonique amorti et l’effet tunnel dans différents potentiels [80–82]. Plus tard, López, Martens et Donoso ont étendu la méthode en utilisant la représentation d’Husimi [77] et, récemment, Wang, Zheng, Martens et Ren l’ont modifiée pour permettre son application à l’étude de l’effet tunnel dans des potentiels généraux (non polynomiaux) [86].

Dans l’implémentation de la méthode, la fonction de distribution est approximée par un ensemble de points et son évolution l’est par un ensemble de trajectoires classiques [23]. Pour construire une fonction de distribution continue à partir d’un ensemble fini

2.3 Dynamique Moléculaire semi-classique

de N données, on utilise des méthodes d'estimation de la densité [87]. Dans notre travail, nous avons utilisé deux techniques : estimation de densité avec kernel (EDK) et estimation de densité avec kernel adaptatif (EDKA).

Dans l'EDK, la fonction de distribution est approximée comme :

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i(\mathbf{q} - v\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)) \quad (2.57)$$

où K_i est le kernel, donné par une Gaussienne de la forme :

$$K_i(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{|\mathbb{S}|^{1/2}}{2\pi h^2} \exp \left[\frac{-1}{2h^2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_i(t), \mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t))^\dagger \mathbb{S}^{-1} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_i(t), \mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)) \right]. \quad (2.58)$$

où \mathbb{S} est la matrice de covariance entre l'ensemble des trajectoires, décrivant la forme générale des données, et $h = N^{1/6}$ est la largeur optimale pour kernels Gaussiens [77]. Les kernels (2.58) « adoucissent » les contributions de toutes les trajectoires en leur attribuant une Gaussienne à chacune d'entre elles. Dans cette méthode, toutes ces Gaussiennes ont la même largeur, ce qui peut s'avérer inadapté pour décrire la dynamique de la densité et pour le calcul des dérivées d'ordre 2 et supérieur. C'est pourquoi on a recours à la EDKA, qui permet d'utiliser des kernels de largeurs locales.

Dans la EDKA, suivant la méthode EDK, on calcule une estimation de la densité, $\tilde{\rho}_i$, pour chaque point $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$. Puis, la largeur du kernel correspondant à chaque trajectoire est recalculée par :

$$\lambda_i = \left(\frac{\tilde{\rho}_i}{g} \right)^{-\alpha} \quad (2.59)$$

où α est un facteur de sensibilité pour l'adaptation des kernels et

$$\log(g) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \tilde{\rho}_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \quad (2.60)$$

La valeur du paramètre α est choisie de façon à ce que les largeurs des kernel adaptés soient assez similaires à celle des kernels originaux, pour que leur calcul ne soit pas très coûteux, mais soient suffisamment différentes pour obtenir une estimation plus proche de la densité exacte qu'avec l'EDK.

De cette manière, on obtient des kernels adaptés à chaque trajectoire, et il en résulte des facteurs de lissage locaux. Ainsi, la fonction de distribution est de la forme :

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{|\mathbb{S}|^{1/2}}{2\pi N h^2} \sum_{i=1}^N \lambda_i^{-2} \exp \left[\frac{1}{2h^2 \lambda_i^2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_i, \mathbf{p} - \mathbf{p}_i)^\dagger \mathbb{S}^{-1} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_i, \mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right] \quad (2.61)$$

Cette méthode est utilisée à chaque pas de la propagation pour calculer $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$,

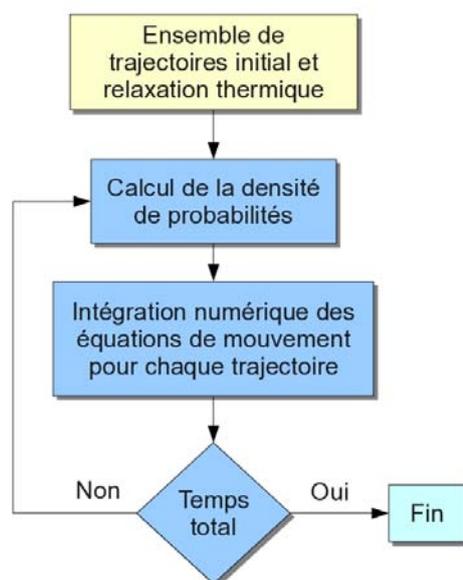


Fig. 2.2 – Illustration schématique d’une simulation de dynamique moléculaire semi-classique avec la méthode des trajectoires interagissantes (MTI).

avec le schéma de calcul suivant (voir Fig. 2.2) :

- (a) Un ensemble de trajectoires est construit représentant la condition initiale, qui est connue, en utilisant une méthode d’estimation de densité [87] correspondant aux caractéristiques du système et des trajectoires.
- (b) Pour obtenir une distribution initiale adéquate des particules, la relaxation thermique d’une grille régulière dans l’espace des phases est utilisée.
- (c) $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t = 0)$ est calculée en utilisant la méthode d’estimation de la densité.
- (d) Les équations du mouvement pour chaque trajectoire sont intégrées numériquement, en obtenant pour chaque temps des nouvelles valeurs de \mathbf{q} et \mathbf{p} pour chacune d’elles et, puis, une nouvelle ρ .

2.4 Conclusion

Nous finissons ici la description des aspects théoriques qui orientent ce travail. Dans les chapitres suivants nous présentons des cas d’application des méthodes décrites, dans lesquels des problèmes physicochimiques complexes différents ont été abordés.

Trois systèmes différents ont été étudiés. Le premier système correspond aux verres de gallium, lanthane et soufre dopés au chlorure de césium, dont les propriétés structurales et les fréquences de vibration ont été obtenues au moyen de calculs de structure électronique aux niveaux RHF, MP2 et DFT/B3LYP. Ensuite, une étude de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab initio* basées sur la DFT a été réalisé

2.4 Conclusion

pour des systèmes d'oxyde de vanadium et argent $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Enfin, une étude de la dynamique d'un système représentant une particule aux effets quantiques importants a été réalisée en appliquant la méthode de dynamique moléculaire semi-classique MTI pour le calcul du temps de tunnel.

Chapitre 3

Étude géométrique par calculs de structure électronique de verres Ga-La-S dopés au CsCl

Nous avons appliqué les méthodes de calcul de structure électronique à l'étude des verres de sulfure de gallium et lanthane (GLS) dopés au chlorure de césium (CsCl). Les verres GLS sont des matériaux potentiellement adéquats pour la fabrication des fibres optiques [88, 89] ; néanmoins, leur propriétés physiques compliquent ce processus (petite région de stabilité thermique du liquide, par exemple). L'amélioration de leurs propriétés physiques avec l'addition de CsCl a été rapportée [1, 2], mais la nature exacte des modifications structurales introduites par le CsCl, responsables des changements mentionnés, est encore mal connue.

En collaboration avec le Laboratório Nacional de Luz Síncrotron à Campinas, Brésil, nous avons réalisé en 2001 une analyse structurale locale de verres GLS dopés au CsCl (système GLSC), en utilisant la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*), dans le but de déterminer expérimentalement l'existence de liaisons gallium-chlore, probablement responsables du changement des propriétés physiques du système. Cependant, nous avons trouvé que l'environnement électronique du gallium dans les verres dopés est principalement identique à celui des verres non dopés. Pour rechercher des informations supplémentaires sur les caractéristiques des liaisons gallium-chlore et gallium-soufre, probablement présentes dans les structures des verres GLS et GLSC, et sur le type possible de ponts moléculaires présents dans ces réseaux vitreux, nous avons réalisé une étude géométrique et vibrationnelle au moyen de calculs *ab initio*. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de cette étude.

3.1 Introduction

Les verres au gallium, lanthane et soufre (GLS) sont les premiers verres chalcogènes dont le constituant principal est un élément des terres rares [90]. Grâce à la nature covalente de leurs liaisons, les verres GLS ont un indice de réfraction élevé et une faible conductivité thermique. Le poids important des ions dans ces verres et leur force de liaison faible donnent lieu à des fréquences de vibration assez faibles (des phonons aux énergies faibles), ce qui implique une bonne transparence dans l'infrarouge (IR) et une réduction des taux de désintégration multiphonon non-radiative de l'élément terre rare. En outre, les verres GLS ne sont pas toxiques, sont chimiquement stables, ont une température de transition vitreuse élevée et, en raison de la présence de lanthane dans la matrice vitreuse, ils sont très solubles [91].

Sur la base de ces propriétés favorables, les verres GLS ont été testés en tant que matériaux laser et il a été trouvé qu'ils montrent des propriétés laser actives. Mais au-delà de cela, ils se sont avérés adaptés aux applications dans des circuits, des dispositifs semi-conducteurs et des fibres et fenêtres optiques [88, 89]. Cependant, parallèlement à ces caractéristiques, les liquides formateurs de verre GLS dévitrifient rapidement, ce qui rend l'extraction de fibres de verre GLS difficile et avec une efficacité limitée [92]. Étant donné que ces dispositifs nécessitent des matériaux de haute qualité et que leur production doit être efficace et rentable, l'amélioration des propriétés physiques du système a été recherchée par l'ajout d'halogénures métalliques. Il a été signalé que des améliorations dans les propriétés physiques, comme la densité, l'indice de réfraction, la plage de température de formation de verre, etc., sont obtenues avec l'ajout de CsCl [1, 2]. Cependant, on connaît mal la nature exacte des modifications structurales induites par le CsCl qui peuvent être responsables des changements dans les propriétés mentionnées ci-dessus.

Dans les verres GLS, les atomes de gallium sont coordonnés par quatre atomes de soufre chacun, constituant un réseau covalent de tétraèdres GaS_4 [93]. Pareillement, dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}$, le gallium forme des tétraèdres GaS_4 connectés par des atomes de soufre pontants [94]. Pour ce système, il a été rapporté [95, 96] que l'ajout de CsCl a pour résultat la substitution d'un atome de soufre par un atome de chlore dans l'environnement tétraédrique de l'atome de gallium et que le nouveau complexe unitaire de formation du verre, $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]$, est favorable à l'augmentation de la température de la région de formation du verre. Ainsi, par analogie, on pourrait s'attendre à un comportement similaire pour le verre GLS, ce qui expliquerait l'amélioration observée de ses propriétés. Cette supposition a été testée au moyen de la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*) [3]. Les auteurs ont rapporté des environnements tétraédriques légèrement déformés identiques autour des

3.2 Détails des calculs

atomes de gallium dans les verres GLS et GLS dopés au CsCl (GLSC), quelque soit le contenu de CsCl (jusqu'à 40%). Par ailleurs, à partir de l'identification d'atomes de gallium en tant que deuxièmes voisins, ils ont conclu que les unités GaS_4 sont liées par les sommets dans le réseau vitreux. En outre, ils ont constaté que, dans les verres dopés, les atomes de chlore sont pour la plupart liés aux atomes de Cs, comme ils le sont dans les cristaux CsCl, proposant que le CsCl participe dans le verre GLSC plutôt sous forme d'agrégats désordonnés. Par conséquent, les auteurs ont conclu que l'hypothèse impliquant une substitution importante du S par le Cl dans les unités du réseau du verre GLSC doit être rejetée.

À la recherche d'un éclairage supplémentaire sur les caractéristiques des liaisons gallium-soufre et gallium-chlore pouvant être impliquées dans les structures des verres GLS et GLSC, nous avons réalisé, au moyen de calculs *ab initio*, une étude géométrique sur des molécules modèles $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_4$ et $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_3\text{Cl}$. De plus, dans la recherche d'informations sur la nature possible des ponts moléculaires présents dans ces verres, nous avons effectué des calculs similaires sur les dimères des molécules mentionnées ci-dessus. Enfin, les spectres de vibrations calculés pour les dimères sont présentés. Après les avoir comparés, nous explorons la possibilité de l'utilisation des techniques de spectroscopie vibrationnelle comme outil possible pour caractériser les verres GLS et GLSC.

3.2 Détails des calculs

Pour cette étude, nous avons fait des calculs d'optimisation de géométrie et des calculs de fréquences de vibration. La méthode de fabrication des verres ne correspondant pas à un processus stable du point de vue thermodynamique, une analyse des énergies calculées n'est pas pertinente dans notre étude. D'ailleurs, les modèles utilisés pour simuler le système comprennent un grand nombre de conformères structuraux et leur analyse d'un point de vue énergétique deviendrait une tâche assez complexe qui n'apporterait pas d'informations pertinentes pour cette étude.

Comme il a été expliqué dans le chapitre 1, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, avec la procédure SCF, on détermine une fonction d'onde électronique Ψ_0 (et, en conséquence, une énergie électronique E_0) pour un ensemble de N électrons dans le champ de P charges ponctuelles (les P noyaux de charges Z_A). En ajoutant la répulsion noyau-noyau classique à l'énergie électronique, on obtient alors une énergie totale qui est fonction de l'ensemble de coordonnées nucléaires $\{\mathbf{R}_A\}$. Si l'on refait ce calcul pour des coordonnées nucléaires différentes, on peut explorer la surface d'énergie potentielle (SEP). L'ensemble $\{\mathbf{R}_A\}$ qui minimise cette énergie totale détermine la géométrie de

l'équilibre du système.

Une fois déterminée cette géométrie, il est possible de calculer les fréquences de vibration des différents modes normaux du système. Ces fréquences sont obtenues à partir de la matrice des forces (matrice Hessienne) qui contient les dérivées partielles de l'énergie par rapport aux déplacements relatifs des atomes en coordonnées cartésiennes ($\xi = \Delta r$) :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_2 \partial \xi_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_2^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Une fois calculée, cette matrice est diagonalisée et on obtient ainsi les modes normaux. Pour ce faire, on approxime le potentiel internucléaire par un développement en série de Taylor autour de la distance d'équilibre $\xi = l_0$:

$$E(\xi) = E(l_0) + \left(\frac{dE}{d\xi} \right)_{\xi=l_0} (\xi - l_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{d\xi^2} \right)_{\xi=l_0} (\xi - l_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 E}{d\xi^3} \right)_{\xi=l_0} (\xi - l_0)^3 + \cdots \quad (3.2)$$

Le premier terme de cette équation est une constante que l'on prend comme énergie de référence et le deuxième terme est nul car il est évalué au point d'équilibre l_0 . Si l'on ne considère que des petits déplacements autour de la position d'équilibre, les termes d'ordre supérieur du développement sont négligeables et l'on peut alors ré-écrire l'équation (3.2) comme :

$$\delta E(\xi) = \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{d\xi^2} (\xi - l_0)^2 \quad (3.3)$$

L'énergie potentielle peut alors être approximée comme celle d'un oscillateur harmonique, $d^2 E/d\xi^2$ étant la constante de force associée au mode de vibration considéré (chacun des éléments de la matrice (3.1)). Il faut remarquer que cette approximation n'est valable que si toutes les premières dérivées de l'énergie par rapport au déplacement sont égales à zéro, ce qui n'est vrai que dans la géométrie de l'équilibre. La géométrie employée dans l'analyse vibrationnelle doit donc être optimisée au même niveau de théorie et avec le même ensemble de base que ceux avec lesquels on obtient les fréquences de vibration. Il est toutefois possible de faire des calculs de fréquences dans des états hors équilibre s'il s'agit, par exemple, d'un état de transition. Dans ce cas, au moins l'une des fréquences calculées sera négative, indiquant la direction de la pente descendante de la SEP qui mène à l'état de plus basse énergie.

Une fois obtenue, la matrice (3.1) est transformée dans les coordonnées pondérées par les masses atomiques et diagonalisée, donnant un ensemble de $3N$ vecteurs propres

3.2 Détails des calculs

et $3N$ valeurs propres : les modes normaux et les carrés des fréquences fondamentales du système, respectivement. Ensuite, une transformation dans les coordonnées internes et une autre diagonalisation permettent de séparer les $3N - 6$ modes de vibration (et les fréquences correspondantes) des modes de rotation et translation qui sont maintenant égaux à zéro.

Comme signalé précédemment, pour nos calculs de géométrie et de fréquences, nous avons utilisé des molécules modèles de $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_4$ et $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_3\text{Cl}$. En effet, la caractéristique de non-périodicité à longue portée de la structure de ces verres rend possible sa modélisation à partir de molécules isolées correspondant aux unités formatrices du réseau vitreux. C'est ainsi que nous avons choisi de ne représenter que l'atome central de gallium en environnement tétraédrique, lié à 4 atomes de soufre dans le cas du verre GLS et à 3 atomes de soufre et un atome de chlore dans le cas du verre GLSC en adoptant l'hypothèse d'une liaison Ga-Cl formée en substitution d'une liaison Ga-S avec l'introduction de CsCl dans la composition du verre GLS. Des groupes méthyle ont été placés en liaison avec les atomes de soufre pour compléter le nombre correct de ligands et, en même temps, reproduire grossièrement l'environnement tétraédrique des atomes de gallium en prenant en compte les effets stériques. Les molécules monomériques modèles considérées dans cette étude ont été construites à partir des longueurs standard des liaisons simples covalentes pour les couples Ga-S (2.30 Å), Ga-Cl (2.30 Å), S-C (1.30 Å) et C-H (1.09 Å). L'étude géométrique a été faite sur ces molécules, les monomères, ainsi que sur des dimères formés en liant deux monomères de différentes façons, en cherchant à représenter des réseaux de connectivités différentes (connecté par le sommet ou connecté par l'arête, le chlore faisant ou pas partie de l'unité formatrice du réseau) qui ressemblent à ceux rapportés dans la littérature [94, 95].

Les monomères considérés ont été complètement optimisés aux niveaux RHF, MP2 et DFT/B3LYP (voir chapitre 1) et la nature des géométries optimisées a été confirmée par le calcul de leurs fréquences de vibration. Nous avons choisi d'utiliser ces trois niveaux de théorie pour comparer leurs performances dans la description des structures moléculaires des monomères, ce qui nous servira dans l'étude des dimères de ces molécules, dont les structures optimisées ont été obtenues aux niveaux RHF et DFT/B3LYP. Les calculs ont été réalisés en utilisant un ensemble de base de type SV qui comprend des fonctions de polarisation pour tous les atomes (6-31G**). Pour valider ces résultats, nous avons aussi employé, au niveau de calcul DFT/B3LYP, un ensemble de base LANL2DZ [97], une base DZ paramétrisée pour son utilisation avec des potentiels de cœur effectifs (ECP), pour les atomes de Ga et Cl, et pour les atomes de S, C et H, nous avons utilisé un ensemble de base TZ aux fonctions de polarisation (6-311G**). Pour tous les cas considérés, les spectres vibrationnels correspondant aux

géométries optimisées des molécules modèles ont été obtenus avec l'ensemble de base 6-31G**. Tous les calculs (optimisation de la géométrie et fréquences de vibration, pour les monomères et pour les dimères) ont été réalisés avec le code de calcul GAUSSIAN 98 [98].

Il faut préciser ici que le but de ce travail n'est pas d'effectuer une comparaison quantitative entre les résultats calculés et expérimentaux. Au lieu de cela, notre but est de discuter si, en effet, la différence calculée entre les longueurs de liaison, probablement impliquées dans les verres GLS et GLSC, est clairement au-delà de l'erreur expérimentale de la XAS et d'explorer la possibilité d'utiliser une autre technique spectroscopique capable d'apporter des réponses non ambiguës concernant les caractéristiques structurales des verres GLSC.

3.3 Étude de la géométrie

Les auteurs dans la référence [3] ont rapporté que les atomes de gallium ont un environnement tétraédrique, entourés d'atomes de soufre, et ils ont trouvé une distance Ga-S de 2.26 ± 0.01 Å. Ils ont estimé, à partir des rayons covalents atomiques du Ga et du Cl, une distance Ga-Cl de près de 2.20 Å. Par conséquent, ils ont argué du fait que, si une liaison covalente Ga-S est substituée par une liaison Ga-Cl, elle aussi covalente, la différence entre les longueurs de ces deux liaisons pourrait être détectée au moyen de techniques de XAS. Les auteurs ont constaté que leurs résultats étaient compatibles avec la substitution d'un atome de chlore tous les dix atomes de soufre. Ils ont également rapporté une distance Ga-Ga de 3.5 ± 0.1 Å et, de ceci, ils ont conclu que, dans les verres GLSC, comme dans les verres GLS, les polyèdres GaS₄ sont connectés par le sommet et que l'introduction de CsCl ne change pas la structure du réseau.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des calculs sur les molécules modèle Ga(SCH₃)₄ et Ga(SCH₃)₃Cl et leurs dimères, en comparant les valeurs des distances de liaison calculées et celles rapportées dans la référence [3] obtenues à partir des données expérimentales.

3.3.1 Monomères

La figure 3.1 montre les géométries optimisées pour les deux monomères étudiés (Ga(SCH₃)₄ 3.1(a) et Ga(SCH₃)₃Cl 3.1(b)) et le tableau 3.1 donne les résultats pour les longueurs des liaisons entre l'atome central de gallium et chacun des atomes de soufre (numérotés dans la figure) et, pour le monomère dopé, entre les atomes de Ga et de Cl. Il est nécessaire de mentionner que, puisque la discussion est faite sur la

3.3 Étude de la géométrie

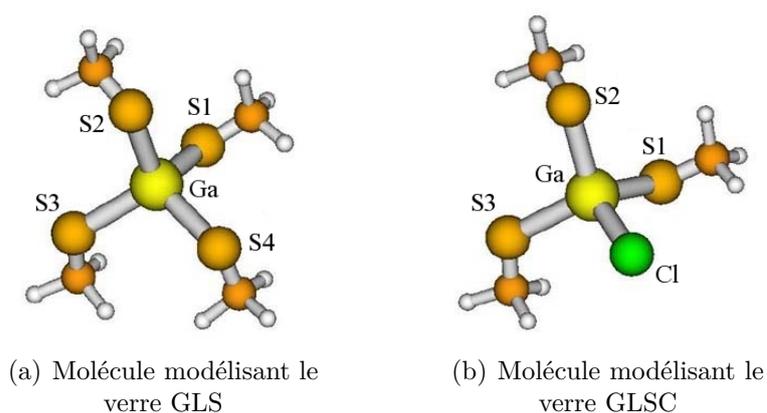


Fig. 3.1 – Structures optimisées des monomères étudiés. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau 3.1.

base des résultats expérimentaux, dans ce tableau et dans celui qui suit, les distances sont rapportées avec le même nombre de chiffres significatifs que celui utilisé pour les données expérimentales.

Ici, nous tenons à signaler que les variations observées entre les résultats des calculs sont une conséquence des différences entre les méthodes de calcul utilisées et à l'utilisation d'ensembles de base différents. La corrélation électronique n'étant pas incluse dans les calculs RHF, les résultats au niveau DFT/B3LYP avec la base la plus complète (LANL2DZ, indiqués DFT⁺ dans les tableaux) seront considérés comme les plus corrects.

De la figure 3.1, nous remarquons que, pour les deux cas, les géométries optimisées correspondent à des tétraèdres légèrement distordus. Du tableau 3.1, nous observons que la substitution d'un atome de soufre par un atome de chlore mène à un raccourcissement des liaisons Ga–S restantes (d'environ 0.02 Å) mais, bien plus important, indépendamment du niveau du calcul et de l'ensemble de base utilisé, la différence entre la distance moyenne Ga–S (équivalente à celle mesurée expérimentalement) et la distance Ga–Cl est égale à ou plus petite que 0.02 Å, une valeur proche de la limite expérimentale d'erreur de ± 0.01 Å.

D'ailleurs, rappelons que dans [3], il a été rapporté que la distance moyenne Ga–S pour des échantillons de verre GLSC était de 2.26 ± 0.01 Å, semblable à nos résultats pour le verre GLS, tandis que la distance Ga–Cl a été estimée comme étant proche de 2.20 Å. Clairement, dans ce travail, et contrairement à ce que nous avons trouvé, la différence se trouve au-delà de l'erreur expérimentale, ce qui leur a permis de rejeter l'hypothèse d'une présence significative de liaisons Ga–Cl. À la lumière de ces résultats, il semble nécessaire d'obtenir encore plus de pistes au sujet de l'environnement chimique du gallium. Par conséquent, dans la prochaine section plusieurs dimères

Liaison	Ga(SCH ₃) ₄				Ga(SCH ₃) ₃ Cl			
	RHF	MP2	DFT	DFT ⁺	RHF	MP2	DFT	DFT ⁺
Ga-S1	2.31	2.31	2.32	2.34	2.29	2.28	2.29	2.32
Ga-S2	2.29	2.28	2.30	2.32	2.28	2.27	2.28	2.31
Ga-S3	2.31	2.30	2.31	2.34	2.27	2.27	2.28	2.30
Ga-S4	2.29	2.28	2.30	2.32	—	—	—	—
Ga-Cl	—	—	—	—	2.26	2.25	2.28	2.32
⟨dGaS⟩	2.30	2.29	2.31	2.33	2.28	2.27	2.28	2.31

Tab. 3.1 – Longueurs de liaison pour les structures optimisées des monomères montrés dans la figure 3.1, obtenues à différents niveaux de calcul. Les colonnes marquées DFT⁺ correspondent aux résultats obtenus au niveau DFT/B3LYP avec un ensemble de base LANL2DZ (ECP) pour les atomes de Ga et Cl et un ensemble de base 6-311G** pour les atomes de S, C et H. ⟨dGaS⟩ correspond à la moyenne des longueurs des liaisons Ga-S. Toutes les longueurs sont en angströms.

seront considérés.

3.3.2 Dimères

Différents dimères peuvent être formés à partir des monomères utilisés. D’abord, les unités Ga(SCH₃)₄ peuvent être connectées par le sommet ou par l’arête (cas A et B, et figures 3.2(a) et 3.2(b), respectivement). Ensuite, pour chacun de ces cas, une des liaisons Ga-S ne faisant pas de pont peut être substituée par une liaison Ga-Cl (cas C et D, et figures 3.2(c) et 3.2(d), respectivement). Pour le dimère connecté par l’arête, un des atomes de soufre pontant peut être remplacé par un atome de chlore, menant à une structure équivalente à l’une de celles déjà considérées (la figure 3.2(c)). Enfin, une liaison Ga-Cl-Ga peut être également considérée (cas E, figure 3.2(e)), qui correspondrait à un réseau de gallium lié par des chlores. D’après les structures optimisées montrées dans la figure 3.2, nous voyons que, pour tous les cas, les atomes de gallium gardent un environnement tétraédrique. Les distances impliquées dans chaque cas sont présentées dans le tableau 3.2. Pour le nombre de chiffres significatifs employé ici, les résultats des calculs aux niveaux MP2 et DFT ne sont pas sensiblement différents. Nous avons donc choisi de ne présenter que les résultats obtenus aux niveaux RHF et DFT seulement.

3.3 Étude de la géométrie

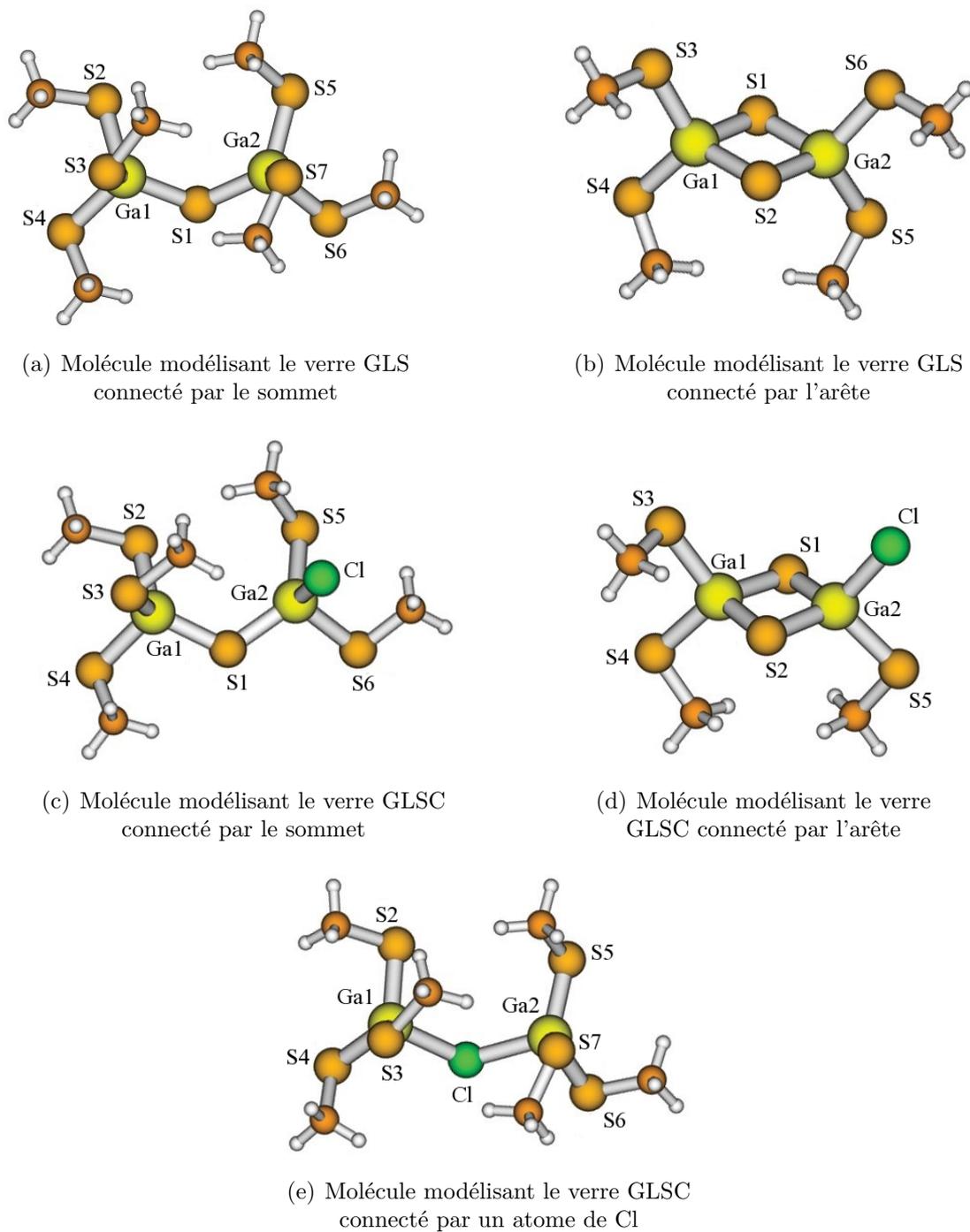


Fig. 3.2 – Structures optimisées des dimères étudiés. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau 3.2.

Liaison	A			C			B			D			E		
	RHF	DFT	DFT ⁺												
Ga1-S1	2.26*	2.27*	2.29*	2.27*	2.27*	2.30*	2.29*	2.30*	2.32*	2.29*	2.30*	2.31*	—	—	—
Ga1-S2	2.32	2.33	2.36	2.32	2.33	2.36	2.30*	2.31*	2.33	2.30*	2.31*	2.33*	2.25	2.26	2.28
Ga1-S3	2.31	2.32	2.34	2.31	2.32	2.34	2.32	2.33	2.35	2.32	2.33	2.35	2.25	2.26	2.29
Ga1-S4	2.32	2.33	2.35	2.32	2.33	2.35	2.33	2.34	2.36	2.33	2.34	2.36	2.24	2.24	2.27
Ga2-S1	2.26*	2.27*	2.29*	2.24*	2.25*	2.27*	2.29*	2.30*	2.32*	2.28*	2.29*	2.31*	—	—	—
Ga2-S2	—	—	—	—	—	—	2.30*	2.31*	2.33	2.28*	2.29*	2.31*	—	—	—
Ga2-S5	2.31	2.32	2.34	2.29	2.30	2.33	2.33	2.34	2.36	2.31	2.32	2.35	2.25	2.26	2.28
Ga2-S6	2.32	2.33	2.35	2.30	2.31	2.34	2.32	2.33	2.35	—	—	—	2.25	2.26	2.28
Ga2-S7	2.32	2.34	2.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.24	2.25	2.27
Ga1-Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.43*	2.44*	2.49*
Ga2-Cl	—	—	—	2.32	2.34	2.38	—	—	—	2.30	2.31	2.34	2.44*	2.44*	2.50*
<dGaS>	2.30	2.31	2.34	2.29	2.30	2.33	2.31	2.32	2.34	2.30	2.31	2.33	2.25	2.26	2.28
<dGa1S>	2.30	2.31	2.34	2.31	2.31	2.34	2.31	2.32	2.34	2.31	2.32	2.34	2.25	2.25	2.28
<dGa2S>	2.30	2.31	2.34	2.28	2.29	2.31	2.31	2.32	2.34	2.29	2.30	2.32	2.25	2.26	2.28
<dGa1Ga2>	3.97	3.92	3.99	3.93	3.88	3.96	2.98	2.97	3.04	2.98	2.97	3.04	4.45	4.35	4.65

Tab. 3.2 – Longueurs de liaison calculées pour les dimères considérés, à différents niveaux de calcul. Les colonnes A et B correspondent aux structures (a) et (b) de la figure 3.2, les colonnes C et D aux structures (c) et (d), et la colonne E à la structure (e) de la même figure. Les colonnes marquées DFT⁺ correspondent aux résultats obtenus au niveau DFT/B3LYP avec un ensemble de base LANL2DZ (ECP) pour les atomes de Ga et Cl, et un ensemble de base 6-311G** pour les atomes de S, C et H. Les valeurs notées comme <...> correspondent à la moyenne des longueurs des liaisons entre les atomes indiqués. Les distances Ga-S signalées avec un astérisque impliquent des atomes de soufre pontants. Toutes les longueurs sont en Angströms.

3.3 Étude de la géométrie

En comparant les résultats correspondant aux dimères connectés par le sommet, A et C, on peut voir que, en introduisant la liaison avec du chlore, toutes les distances Ga2S dans le dimère C raccourcissent (ici Ga2 dénote l'atome de gallium qui est lié au chlore). Ceci devient évident si nous comparons les distances Ga–S moyennes pour chacun des atomes de Ga impliqués. Ainsi, pour le dimère A avec l'ensemble de base plus complet, $\langle d_{\text{Ga1S}} \rangle = \langle d_{\text{Ga2S}} \rangle = 2.34 \text{ \AA}$, tandis que pour C $\langle d_{\text{Ga1S}} \rangle > \langle d_{\text{Ga2S}} \rangle$. Ensuite, si l'on ne compare que les distances Ga–S impliquant des atomes de soufre pontants (signalées avec un astérisque dans le tableau) et les distances Ga–Cl, la différence entre elles, pour tous les cas, tous les niveaux de calculs et tous les ensembles de base utilisés, est égale à ou plus grande que 0.05 \AA (0.06 \AA étant la différence rapportée dans [3]). Cette différence est assez grande et devrait être expérimentalement observée. Néanmoins, ce genre de comparaison, très précise, est impossible à faire par les techniques de XAS. Il faudrait plutôt faire la comparaison avec la distance Ga–S moyenne, ce qui est en effet observable expérimentalement. Dans ce cas, la différence entre cette valeur et celle correspondant à la liaison Ga–Cl diminue, tout en restant pourtant plus grande que l'erreur expérimentale. Ce fait devrait alors se manifester par des amplitudes de XAS théoriques du verre GLS mal ajustées dans les spectres expérimentaux du verre GLSC.

Pour les dimères connectés par l'arête (colonnes B et D du tableau 3.2), les différences entre la distance Ga–Cl et toutes les moyennes précédemment mentionnées sont plus petites que celles trouvées pour le dimère connecté par le sommet. Dans le cas où seuls les atomes pontants de soufre étaient considérés, ces différences seraient proches de l'erreur expérimentale. Par conséquent, les résultats montrent que, pour le réseau d'unités connectées par l'arête, la différenciation expérimentale au moyen des techniques de XAS entre un environnement purement tétraédrique de Ga–S et celui où un atome de soufre est substitué par un atome de chlore serait plus difficile que pour la structure connectée par le sommet.

Pour comparaison, nous avons également considéré un dimère connecté par le sommet au moyen d'un atome pontant de chlore (colonne E du tableau 3.2). Dans ce cas, le rôle du chlore comme pont induit des différences claires entre les distances Ga–S et Ga–Cl, ces dernières étant bien au-delà de l'erreur expérimentale de XAS. Ces liaisons devraient donc être clairement détectées par des techniques de XAS ($\langle d_{\text{GaCl}} \rangle - \langle d_{\text{GaS}} \rangle = 0.22 \text{ \AA}$ au niveau DFT/B3LYP avec la base LANL2DZ). Ainsi, sur la base de ces résultats, on peut sans risque supposer que ce type de réseau n'est pas impliqué dans les échantillons étudiés expérimentalement.

Avant de continuer, il est intéressant de mentionner que la distance Ga–Ga de $3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, trouvée expérimentalement, ne correspond à aucun des résultats trouvés pour

les modèles étudiés ici. Au lieu de cela, elle est égale à la moyenne entre les résultats calculés pour le dimère connecté par le sommet et le dimère connecté par l'arête. D'autre part, d'après ces distances calculées, on peut conclure que le réseau de gallium connecté par le sommet d'atomes pontants de chlore est peu probable. Ces résultats nous amènent donc à penser que les échantillons étudiés expérimentalement peuvent être un mélange entre des réseaux de gallium connectés par le sommet et des réseaux connectés par l'arête.

3.4 Fréquences de vibration

Dans cette section, nous présentons les spectres de vibration, dans l'approximation harmonique, des molécules modèles étudiées précédemment. Notre but ici n'est pas de mener une analyse détaillée ou de faire une élucidation des spectres. Au lieu de cela, notre souci est de mettre en évidence les différences entre les spectres, de façon à évaluer si une étude infrarouge permettrait clairement d'identifier le réseau ou les réseaux de gallium éventuellement présents dans les verres GLSC.

Les spectres vibrationnels ont été obtenus en employant une convolution Gaussienne des fréquences et des intensités calculées. Les calculs quantiques d'énergies de vibration sont, en général, faits dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, comme nous l'avons décrit ci-dessus. Cependant, les fréquences observées dans les spectres de vibration réels correspondent à des vibrations anharmoniques. Comme conséquence, les fréquences de vibration calculées par des méthodes *ab initio* sont plus grandes que les valeurs des fréquences fondamentales observées expérimentalement. Ainsi, dans l'absence de spectres expérimentaux auxquels confronter nos résultats et, encore plus, dû aux différences importantes entre nos modèles et les systèmes réels, nous limitons notre analyse des fréquences de vibration à la comparaison qualitative entre les spectres des différents modèles. Cette comparaison est alors valable du fait qu'elle est faite pour des spectres obtenus à un même niveau de théorie, indépendamment des décalages possibles des fréquences calculées par rapport aux fréquences réelles.

Nous avons trouvé, en accord avec d'autres résultats de spectroscopie vibrationnelle rapportés pour des systèmes similaires [94, 95], que les différences observées se trouvent principalement dans la région de 200-500 cm^{-1} . Dans le tableau 3.3, nous présentons les résultats obtenus pour les monomères. Nous observons que la substitution d'un atome de soufre par un atome de chlore mène à un décalage vers le bleu par rapport aux signaux $\text{Ga}(\text{SCH}_3)_4$. Ainsi, cette molécule montre un signal lié à un mode de stretching symétrique à 344 cm^{-1} (370 cm^{-1} pour le calcul au niveau RHF), où toutes les liaisons Ga-S sont impliquées, et deux autres signaux, à 344 cm^{-1} et à 330 cm^{-1}

3.4 Fréquences de vibration

Liaisons impliquées	Ga(SCH ₃) ₄		Ga(SCH ₃) ₃ Cl	
	RHF	DFT	RHF	DFT
Ga-S	356 cm ⁻¹	330 cm ⁻¹	—	—
	360 cm ⁻¹	337 cm ⁻¹	377 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹
	370 cm ⁻¹	344 cm ⁻¹	386 cm ⁻¹	362 cm ⁻¹
Cl-Ga-S	—	—	323 cm ⁻¹	300 cm ⁻¹
Ga-Cl	—	—	352 cm ⁻¹	328 cm ⁻¹

Tab. 3.3 – Fréquences de vibration calculées pour les monomères Ga(SCH₃)₄ et Ga(SCH₃)₃Cl.

Liaisons impliquées	A		C	
	RHF	DFT	RHF	DFT
Ga-S-Ga	430 cm ⁻¹	395 cm ⁻¹	439 cm ⁻¹	405 cm ⁻¹
	363 cm ⁻¹	341 cm ⁻¹	372 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹
Ga-S	345 cm ⁻¹	321 cm ⁻¹	353 cm ⁻¹	330 cm ⁻¹
	332 cm ⁻¹	315 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹	325 cm ⁻¹
	319 cm ⁻¹	308 cm ⁻¹	336 cm ⁻¹	312 cm ⁻¹
	302 cm ⁻¹	278 cm ⁻¹	308 cm ⁻¹	284 cm ⁻¹
Ga-Cl	—	—	273 cm ⁻¹	253 cm ⁻¹

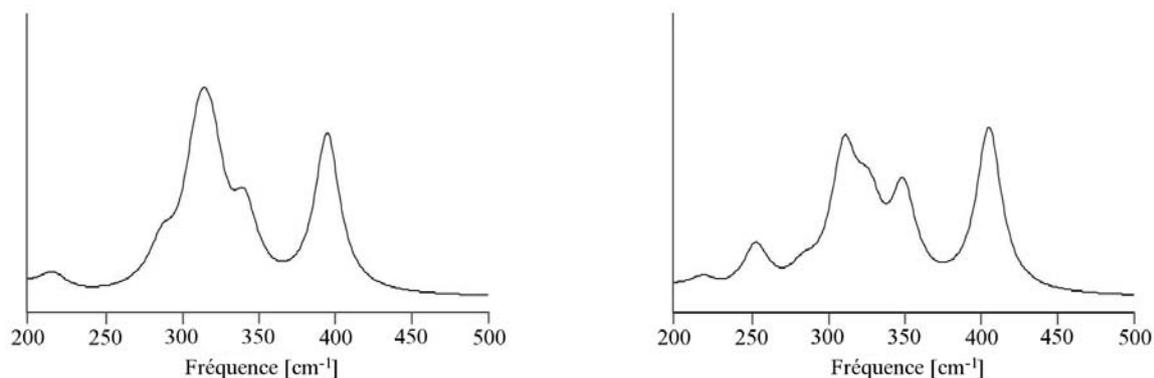
Tab. 3.4 – Fréquences de vibration calculées pour les dimères connectés par le sommet (A et C dans le texte).

(360 cm⁻¹ et 356 cm⁻¹), correspondant aux modes de stretching asymétriques, chacun impliquant une paire de liaisons Ga-S. D'autre part, la molécule Ga(SCH₃)₃Cl montre deux pics, l'un à 362 cm⁻¹ (386 cm⁻¹) concernant un mode de stretching symétrique, impliquant les liaisons Ga-S, et un autre à 350 cm⁻¹ (377 cm⁻¹) associé à un mode asymétrique, impliquant une paire de liaisons Ga-S. De plus, nous observons deux nouveaux signaux, l'un correspondant à un mode de stretching Ga-Cl à 328 cm⁻¹ (352 cm⁻¹) et un deuxième à un mode Cl-Ga-S à 300 cm⁻¹ (323 cm⁻¹). Il est important de préciser que, comme prévu, ces différences spectroscopiques se traduisent, en tant que manifestations géométriques, par le raccourcissement des distances Ga-S moyennes.

Dans la figure 3.3, nous présentons les spectres vibrationnels correspondant au dimère connecté par le sommet (a) et à sa molécule dopée au chlore (b) et dans la figure 3.4 les spectres du dimère connecté par l'arête (a) et sa molécule dopée au chlore (b). Les caractéristiques principales montrées dans ces spectres sont résumées dans les tableaux 3.4 et 3.5. En ce qui concerne les dimères connectés par le sommet, nous remarquons d'abord que, pour celui dopé, toutes les fréquences liées aux modes comportant des vibrations des liaisons Ga-S sont décalées vers le bleu d'environ 10 cm⁻¹ par rapport à celles du dimère non-dopé. Ces changements sont reflétés par un

Liaisons impliquées	B		D	
	RHF	DFT	RHF	DFT
Ga-S-Ga	400 cm ⁻¹	372 cm ⁻¹	399 cm ⁻¹	376 cm ⁻¹
	389 cm ⁻¹	361 cm ⁻¹	308 cm ⁻¹	283 cm ⁻¹
	350 cm ⁻¹	321 cm ⁻¹	348 cm ⁻¹	327 cm ⁻¹
Ga-S	341 cm ⁻¹	310 cm ⁻¹	330 cm ⁻¹	317 cm ⁻¹
	324 cm ⁻¹	303 cm ⁻¹	320 cm ⁻¹	303 cm ⁻¹
	329 cm ⁻¹	299 cm ⁻¹	—	—
	313 cm ⁻¹	282 cm ⁻¹	—	—
Ga-Cl	—	—	297 cm ⁻¹	276 cm ⁻¹

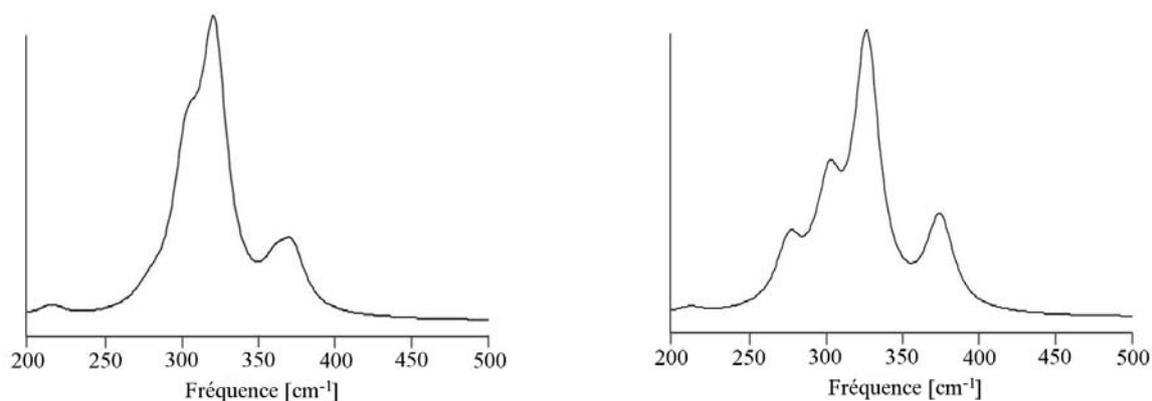
Tab. 3.5 – Fréquences de vibration calculées pour les dimères connectés par l'arête (B et D dans le texte).



(a) Dimère GLS connecté par le sommet

(b) Dimère GLSC connecté par le sommet

Fig. 3.3 – spectres de vibration calculés au niveau DFT/B3LYP(6-31G**) pour les dimères connectés par le sommet, dans la région de 200 à 500 cm⁻¹.



(a) Dimère GLS connecté par l'arête

(b) Dimère GLSC connecté par l'arête

Fig. 3.4 – spectres de vibration calculés au niveau DFT/B3LYP(6-31G**) pour les dimères connectés par l'arête, dans la région de 200 à 500 cm⁻¹.

3.5 Conclusion

raccourcissement des distances des liaisons Ga–S. En outre, pour le dimère dopé, on observe un nouveau signal sur le côté rouge du spectre, à 253 cm^{-1} (273 cm^{-1}), lié à un mode de stretching Ga–Cl. À partir de ces résultats spectroscopiques, il est clair que pour ce type de structure il serait possible d’identifier la présence de liaisons chlore-gallium dans la structure du verre dopé si elles étaient présentes.

La figure 3.4 montre les spectres obtenus pour les dimères connectés par les arêtes. Les différences entre ces spectres et ceux représentés dans la figure 3.3 sont facilement identifiables. En accord avec les résultats géométriques affichés dans le tableau 3.2, on observe que, pour ce cas, le décalage vers le bleu des fréquences dû à la substitution d’un atome de soufre par un atome de chlore est moins important que celui observé pour le dimère dopé connecté par le sommet. Comme pour ce dernier cas, un nouveau signal, correspondant à un stretching de la liaison Ga–Cl, apparaît à 276 cm^{-1} (297 cm^{-1}), décalé vers le bleu d’environ 23 cm^{-1} par rapport à celui observé pour son équivalent dans le dimère dopé connecté par le sommet.

La comparaison entre les fréquences de vibration obtenues avec les deux niveaux de calcul utilisés nous permet de confirmer les différences observées dans les spectres des systèmes considérés du fait que, bien que les fréquences ne soient pas exactement les mêmes, la position relative des pics est reproduite avec une précision remarquable. C’est ainsi que, de l’analyse des spectres montrés, nous pouvons affirmer que les différences sont telles qu’on pourrait clairement différencier, au moyen de techniques de spectroscopie vibrationnelle, si le réseau est formé d’unités connectées par le sommet ou par l’arête, ou s’il s’agit d’un mélange des deux. D’ailleurs, dans le cas où seulement l’un des réseaux serait présent, la comparaison entre le spectre du verre GLS et celui de sa version dopée permettrait d’identifier le type de réseau.

3.5 Conclusion

À partir des résultats des calculs réalisés, nous avons trouvé que les différences entre les distances des liaisons Ga–S et Ga–Cl présentes dans les modèles étudiés pour les verres GLS et GLSC, respectivement, sont dans l’erreur expérimentale de la technique utilisée (XAS). Ainsi, ces résultats théoriques permettent d’affirmer qu’il ne serait pas possible d’obtenir des conclusions définitives sur la structure du verre uniquement à partir des études expérimentales déjà faites. De nos calculs, seulement la structure en pont de chlore a pu être clairement rejetée comme hypothèse. Il est également important de mentionner que la distance Ga–Ga expérimentale est proche de la moyenne des distances correspondantes au dimère connecté par le sommet et au dimère connecté par l’arête, ce qui suggère que les échantillons expérimentaux puissent être, en effet,

formés par un mélange des deux types de réseaux. Ces résultats montrent aussi le besoin de réaliser des analyses supplémentaires pour répondre aux questions sur la structure du réseau de gallium dans les verres GLSC.

Ainsi, les calculs de structure électronique et de fréquences de vibration réalisés sur les modèles employés pour étudier les systèmes GLS et GLSC ont offert des orientations concrètes qui peuvent contribuer à mieux comprendre la manière dont les atomes sont organisés dans les réseaux vitreux, les différences entre les structures des deux systèmes et leur influence sur les propriétés physiques de ceux-ci.

En ce qui concerne les spectres calculés, nous avons montré qu'il existe des différences notables dans la fréquence et l'intensité de quelques modes de vibration des modèles étudiés. Ceci nous permet d'affirmer que la spectroscopie vibrationnelle pourrait être un bon candidat pour élucider les incertitudes sur la structure de ces verres.

Enfin, il est important de préciser qu'avec un modèle assez grossier que celui utilisé ici, nous ne prétendons pas extraire des conclusions finales concernant le réseau vitreux dans les verres GLSC. Notre intention est plutôt de démontrer que les résultats de la XAS qui ont été examinés ici ne devraient pas être pris comme concluants et finaux et que d'autres d'études, notamment par des techniques de spectroscopie vibrationnelle, devraient être envisagées.

Chapitre 4

Étude de systèmes Ag-V-O comme matériaux d'électrode pour les batteries au Li

Ce chapitre traite de l'application de méthodes de calcul *ab initio* basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT – *Density Functional Theory*) à l'étude de systèmes complexes de type oxyde de vanadium et argent. Ces systèmes sont d'un intérêt important du fait de leurs applications comme matériaux d'électrode pour les batteries au lithium, qui sont utilisées dans de nombreux dispositifs. Diverses études expérimentales sont réalisées à l'heure actuelle sur ces composés, cherchant entre autres à développer des méthodes de synthèse encore plus efficaces. De leur côté, les études théoriques sur ces systèmes permettent de mieux comprendre leur comportement physicochimique à partir de la connaissance de leur structure électronique, ce qui facilite la prédiction d'autres propriétés relatives aux interactions existantes entre les espèces chimiques qui forment le composé. Dans ce qui suit, nous décrivons l'étude réalisée sur un de ces systèmes, le composé $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, basée sur une approche théorique incluant des calculs DFT de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab initio*.

4.1 Introduction

Les batteries au lithium, dont l'électrode positive est un composé qui contient des ions V^{5+} , sont des batteries assez puissantes puisque le couple $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ présente un haut potentiel d'oxydo-réduction vis-à-vis du lithium [99]. Les oxydes de vanadium, où cet élément se trouve comme V^{5+} ou comme un mélange de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, sont donc des matériaux d'intérêt industriel grâce à leurs propriétés électrochimiques.

À ce sujet, de nombreuses études de structure électronique des systèmes d'oxyde

de vanadium basées sur des calculs *ab initio* ont été réalisées. L'un des plus étudiés est le pentoxyde de vanadium, V_2O_5 , qui est aussi très utilisé comme agent catalytique. En effet, plusieurs études théoriques ont été réalisées traitant de la réactivité de ses différentes surfaces [100–105], de l'effet du dopage par un métal alcalin sur son activité catalytique [106], ou l'étude de ses propriétés comme matériau d'électrode [99]. Pour plus d'informations sur les études théoriques réalisées sur V_2O_5 , le lecteur peut se référer à la publication de Ganduglia-Pirovano *et al.* [107].

Des études de structure électronique sur d'autres systèmes d'oxyde de vanadium ont aussi été réalisées. C'est le cas des composés α' - NaV_2O_5 [108], $Li_xV_6O_{13}$ [109] et β - SrV_6O_{15} [110], entre autres. Dans ces études, l'accent est souvent mis sur la description des interactions entre les atomes de vanadium et ses ligands oxygènes (transfert d'électrons des orbitales O 3p aux orbitales V 3d grâce au caractère covalent des liaisons V–O), ainsi que sur la clarification de l'état de valence des atomes de vanadium dans le composé, ce qui a des implications importantes sur ses propriétés magnétiques et chimiques (*rédox* et catalytiques). Néanmoins, le fait que les orbitales *d* du vanadium soient partiellement remplies rend difficile la description électronique de ces systèmes par les méthodes DFT traditionnelles. En fait, dans ces systèmes, on peut rencontrer des effets importants de corrélation électronique qui ne sont pas bien décrits par la DFT dans son approximation GGA. C'est ainsi que des calculs de type DFT+*U* ont été mis en place pour l'étude des réactions d'oxydation de différents oxydes de vanadium [111], ou encore du processus d'intercalation du lithium pendant la réduction du V_2O_5 [112]. Dans ces études, des améliorations par rapport aux résultats DFT ont été obtenues sur la détermination de la valence du vanadium dans ces composés et sur son changement d'état d'oxydation pendant les réactions *rédox*. D'autres composés d'oxyde de vanadium ont des propriétés magnétiques qui ne sont pas reproduites par les méthodes DFT. C'est le cas du α' - NaV_2O_5 [113], du β - $Cu_2V_2O_7$ [114] et du $CeVO_4$ [115] pour lesquels les calculs DFT+*U* ont permis de retrouver les états fondamentaux ayant les caractéristiques structurales et magnétiques en accord avec les observations expérimentales.

Malgré l'existence de toutes ces études théoriques sur différents oxydes de vanadium, il n'existe à notre connaissance aucune étude par calculs de structure électronique sur le système $Ag_2V_4O_{11}$ (SVO – *Silver Vanadium Oxide*), qui a pourtant été très étudié expérimentalement. Étant donnée son excellente performance comme matériau d'électrode positive dans les batteries au lithium [8], ce composé est utilisé couramment dans la fabrication de dispositifs cardiaques (des « pacemakers », ou ICD – *Implantable Cardiac Defibrillator*) [9]. En effet, les batteries au Li/SVO sont des batteries à haute capacité (entre 260 et 360 mAh/g [6, 11–13, 116] pour $Li_xAg_2V_4O_{11}$ avec *x* allant

4.1 Introduction

	Structure I [16, 119]	Structure I' [16]	Structure II [16, 118]
Volume [\AA^3]	412.24	387.14	396.65
a [\AA]	15.48	14.51	15.31
b [\AA]	3.58	3.58	3.61
c [\AA]	9.54	9.56	7.34
β [degrés]	128.7	128.7	101.8

Tab. 4.1 – Paramètres structuraux expérimentaux des différentes structures du SVO.

jusqu'à 7), sont stables à long terme et présentent une courbe de décharge dont la pente indique l'état de charge de la batterie [117].

Étant donné son intérêt industriel, de nombreuses études traitant des diverses méthodes de synthèse du SVO, plus ou moins efficaces, ont été publiées ces dernières années [7, 12, 13]. Les effets de la température [5], du composé précurseur porteur de l'argent [6] ou encore de l'utilisation d'additifs organiques [10] ou inorganiques [14, 15] dans le processus de synthèse ont été étudiés. Des nanostructures de SVO ont aussi été obtenues [11, 116]. En effet, le comportement électrochimique du composé dépend de la méthode de synthèse [117] et est très fortement lié à sa composition et à ses caractéristiques structurales [6].

La structure cristallographique du $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ a été résolue par Zandbergen *et al.* [16] par microscopie électronique à haute résolution et par diffraction des rayons X. Ces chercheurs ont identifié deux phases de SVO, toutes les deux constituées de feuillets de V_4O_{11} dans le plan xy (perpendiculaire au paramètre de maille \vec{c}). Les structures des deux phases (structure I et structure II, Tableau 4.1) sont différentes par l'agencement des feuillets suivant la direction \vec{c} , la structure II ressemblant à celle du composé $\text{Cu}_{1.8}\text{V}_4\text{O}_{11}$ [118]. Il faut mentionner que la structure II n'a été rapportée que dans la référence [16], en 1994. Une troisième structure (structure I'), différente de la structure I uniquement par la longueur du paramètre \vec{a} , a également été rapportée par Zandbergen *et al.* [16] mais n'a pas été observée par d'autres auteurs. Cette ambiguïté dans la définition de la structure du SVO a en partie motivé notre étude.

Dans les trois structures (voir Fig. 4.1), les atomes de vanadium dans les feuillets V_4O_{11} sont entourés de 6 atomes d'oxygène chacun, formant des octaèdres distordus. Il y a deux types d'atomes de vanadium, V1 et V2 (Fig. 4.2), dont les longueurs des liaisons V1–O et V2–O vont de 1.612 à 2.243 Å et de 1.622 à 2.414 Å, respectivement [119]. La structure du SVO est donc composée par des octaèdres VO_6 connectés par les arêtes et les sommets, formant les feuillets V_4O_{11} dans le plan xy . Les octaèdres V1 partagent trois arêtes et un sommet et les octaèdres V2 partagent cinq arêtes, chaque atome de vanadium ayant un ligand oxygène (l'oxygène vanadyl, $\text{V}=\text{O}$) qui

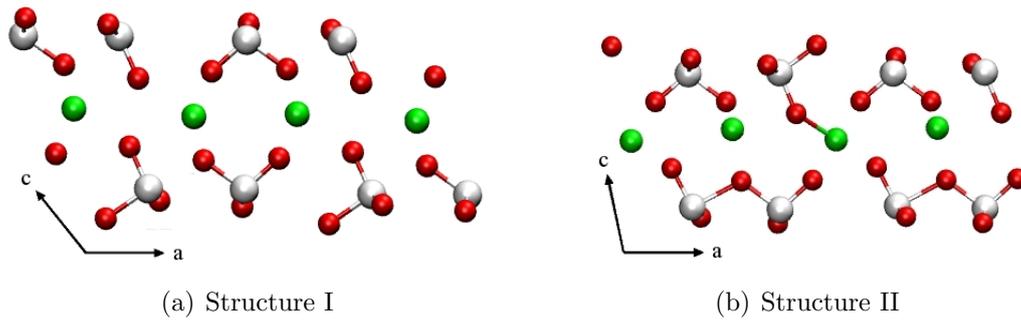


Fig. 4.1 – Différentes structures du $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO), projetées dans le plan xz . La structure du SVO consiste en feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$ (atomes de vanadium en gris, atomes d'oxygène en rouge) intercalées par des atomes d'argent (en vert) placés le long de \vec{b} (parallèles à l'axe y et perpendiculaires au plan de la figure).

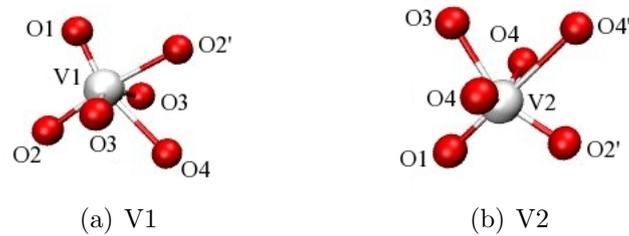


Fig. 4.2 – Octaèdres distordus VO_6 formant les feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$ du SVO. Deux types d'atomes de vanadium sont présents (V1 et V2), qui diffèrent dans la façon dont les octaèdres sont connectés. Les atomes d'oxygène sont classés suivant leur nombre de liaisons avec le vanadium : O1 correspond au sommet non partagé des octaèdres, et les autres oxygènes sont des atomes pontants. Les liaisons Vx-O2' et V2-O4' sont plus longues que celles des oxygènes équivalents ayant le même nombre de liaisons. La liaison avec O1 est la plus courte, étant donné qu'il s'agit d'une liaison de type vanadyl ($\text{V}=\text{O}$).

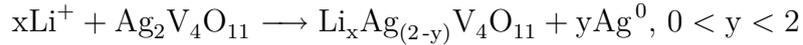
n'est partagé avec aucun autre octaèdre VO_6 [120]. Les atomes d'argent occupent des sites entre les feuillets, situés entre les oxygènes vanadyl. Ils forment alors des canaux suivant la direction \vec{b} .

La structure en feuillets du SVO rend ce composé particulièrement adapté pour l'intercalation ou l'insertion d'ions Li^+ qui entrent dans la structure en occupant des sites dans l'espace inter-feuillets. Cependant on connaît très mal les sites exacts qu'occupe le lithium et quel est le mécanisme électrochimique de la réaction. Cette réaction est souvent décrite comme étant réalisée en trois étapes (expliquées plus bas). Néanmoins, les profils de décharge (courbes de capacité versus potentiel) complexes indiquent que la réduction du SVO se passe en plus de trois étapes [12]. En effet, la réaction Li/SVO résulte en la réduction d' Ag^+ à Ag^0 , et de V^{5+} à V^{4+} et V^{3+} , amenant à un mélange d'ions métalliques avec des états d'oxydation divers à tout moment de la décharge [6]. Plusieurs études ont été menées cherchant à identifier les différentes étapes dans le processus de décharge de la batterie, notamment via l'examen des mesures de diffrac-

4.1 Introduction

tion de rayons X (DRX) d'échantillons prélevés à différents moments de la réaction. D'après Crespi, Skarstad et Zandbergen [121], le premier pas dans la lithiation du SVO est la réduction de l'argent accompagnée par le remplacement d'argent avec du lithium dans la structure de l'oxyde (insertion d'ions Li^+), mais d'autres études proposent des situations différentes.

Dans son ensemble, la réduction électrochimique du SVO combinée peut être représentée par l'équation suivante [12] :



Leising, Thiebolt III, et Takeuchi [6] expliquent le mécanisme de la réaction en trois étapes :

- (a) Pour $0 < x < 2.4$, la réduction de l'argent est dominante, avec une réduction simultanée de V^{5+} . Dans cette étape, le matériau peut être décrit comme un mélange de $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ et de Ag^0 au point $x \approx 2$.
- (b) Dans le domaine $2.4 < x < 3.8$, la réaction est exclusivement la réduction du V^{5+} en V^{4+} .
- (c) Au-delà de $x = 3.8$, la réduction du vanadium continue et on peut le trouver dans ses différents états d'oxydation (V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}).

Indépendamment du fait qu'elle soit accompagnée ou non par la réduction du vanadium, dans les études de Leising *et al.* de 1994 [6] et de Crespi *et al.* de 1995 [121], la réduction de l'argent constitue le premier pas de la réaction dans la batterie, avec une insertion conséquente d'ions lithium accompagnée d'une extrusion des ions argent. Une étude plus récente, publiée par Sauvage *et al.* en 2010 [122], vient contredire cette idée.

Sauvage *et al.* [122] ont réalisé des mesures DRX *in situ*, combinées avec la spectroscopie de résonance de spin (ESR – *Electron Spin Resonance spectroscopy*) pendant la réaction d'insertion et de désinsertion du lithium dans des batteries Li/SVO pour étudier la réduction du V^{5+} . Ils ont trouvé qu'en début de réaction, le lithium s'intercale dans des positions interstitielles dans la structure lors de la réduction du V^{5+} à V^{4+} et la réaction de déplacement de l'argent par le lithium ne commencerait qu'à partir de $x \approx 1$. Ainsi, Sauvage *et al.* proposent les étapes suivantes pour le mécanisme de la réaction :

- (a) Pour $0 < x < \sim 0.7$, il y a réduction du V^{5+} sans évidence directe de déplacement d'ions argent.
- (b) Pour $\sim 0.7 < x < \sim 5.5$, il y a compétition entre le déplacement Ag^+/Li^+ et la réduction du V^{5+} .

- (c) Enfin, pour $x > \sim 5.5$, la réduction du V^{5+} en V^{4+} et de celui-ci en V^{3+} est dominante.

D'après ces différents études, il est clair que le mécanisme de cette réaction *rédox* est loin d'être entièrement déchiffré.

En plus des controverses relatives au mécanisme de la réaction d'oxydo-réduction dans les batteries Li/SVO et à l'existence de différentes structures du SVO, il existe une autre controverse sur la réversibilité de cette réaction lors de la charge et de la décharge du matériau [8]. Il a été trouvé que le matériau de la cathode devient quasiment amorphe lors de l'incorporation du lithium dans le SVO [6]. La structure en feuillets V_4O_{11} est en fait conservée mais c'est son agencement aléatoire dans la direction \vec{c} qui entraînerait l'amorphisation du matériau [121]. Cet effondrement de la structure est supposé être dû à la différence significative des rayons des ions argent et lithium [122]. À cause de la différence de taille entre les Ag^+ et les Li^+ , on s'attendrait à ce que l'espace inter-feuillets soit diminué lors de l'insertion du lithium à la place de l'argent [121]. Cependant, des observations contradictoires ont été rapportées à ce sujet. Par exemple, Leising *et al.* [6] ont trouvé une augmentation du paramètre de maille \vec{c} qui serait expliquée en supposant un élargissement des canaux entre les feuillets pour mieux accommoder les ions Li^+ lors d'un processus d'intercalation, plutôt que d'insertion. À l'inverse, Sauvage *et al.* [122] ont rapporté une augmentation de 0.95% et de 1.61% des paramètres de maille \vec{a} et \vec{b} , respectivement, sans changement important du paramètre \vec{c} .

Enfin, très peu d'informations sont disponibles sur les propriétés électroniques du SVO, tel que le gap HOMO-LUMO, la structure de bandes, la valence des atomes de vanadium, ou le degré d'hybridation des liaisons V–O. Étant un composé stœchiométrique, dans l' $Ag_2V_4O_{11}$, le vanadium est supposé être sous la forme V^{5+} , et la forme V^{4+} n'est présente que dans le cas de déficit en oxygène [5, 6, 119]. Quant au gap HOMO-LUMO, il a été mesuré à une valeur de 1.94 eV [120]. Par ailleurs, au niveau de la structure cristalline, on comprend encore mal pourquoi trois structures différentes ont été observées pour ce matériau, ni quelle est la relation – si existante – entre ces structures et les propriétés *rédox* du composé vis-à-vis du lithium.

Cette absence de connaissances profondes et précises sur ce système rend intéressante et pertinente la réalisation d'études théoriques dans cette direction. Par contre, le manque d'informations rend l'analyse et la validation des résultats plus difficiles puisqu'il n'y a pas suffisamment de valeurs de référence disponibles pour ajuster les paramètres du calcul. Bien qu'il s'agisse de calculs dans l'esprit *ab initio*, les approximations utilisées requièrent l'ajustement de certains paramètres de la simulation. C'est le cas par exemple du choix de l'ensemble de base utilisé pour représenter les orbitales

4.2 Détails de calcul

atomiques, de l'énergie de coupure qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le cas de systèmes périodiques, du choix des pseudopotentiels, de la fonctionnelle d'échange et corrélation, etc . . .

Dans ce qui suit, nous décrivons l'ensemble des calculs mis en place lors de l'étude de la structure électronique du système SVO et présentons les résultats obtenus, en expliquant tout d'abord le protocole de réalisation des calculs et d'analyse des résultats. Ensuite, nous présentons les résultats des calculs de dynamique moléculaire réalisés sur ce système pour rendre compte des effets de la température. Enfin, les conclusions extraites de cette étude sont données.

4.2 Détails de calcul

Pour l'étude théorique du composé $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, nous avons utilisé l'implémentation QUICKSTEP (QS) [123] du code de calcul de chimie quantique CP2K [124]. Dans QS, des calculs DFT sont réalisés en utilisant une base mixte de fonctions Gaussiennes et ondes planes. La méthode consiste à utiliser les bases Gaussiennes localisées pour décrire les orbitales dans l'espace réel et les ondes planes pour décrire la densité dans une maille régulière de l'espace réciproque. Cette méthode à base hybride, nommée méthode GPW (*Gaussian and Plane Waves method*) [125], est efficace du fait de son utilisation de transformées rapides de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transformation*) pour gérer la représentation duelle de la densité électronique lors du traitement des interactions électrostatiques. Le calcul augmente linéairement avec la taille du système et la méthode GPW est alors prescrite pour la simulation de gros systèmes et de systèmes denses.

Dans la méthode GPW, la première représentation de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est basée sur un développement en fonctions Gaussiennes contractées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

avec

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i\mu} g_i(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

où $P_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice densité (voir équation (1.107), § 1.5) et $g_i(\mathbf{r})$ sont des Gaussiennes primitives.

La deuxième représentation utilise un autre ensemble de base, celui-ci d'ondes planes, et est donnée par :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (4.3)$$

où Ω est le volume et \mathbf{G} sont des paramètres de la maille primitive dans l'espace réciproque. Les coefficients $\tilde{\rho}(\mathbf{G})$ du développement sont définis tels que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ sur une grille régulière dans la cellule unitaire de l'espace réel. De cette façon, une conversion rapide entre $\rho(\mathbf{r})$, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ et $\tilde{\rho}(\mathbf{G})$ est possible en utilisant une procédure de maillage efficace et des FFT.

Dans l'implémentation QS, les termes d'énergie potentielle et d'énergie cinétique électronique, $T^{KS}[\varphi]$ dans l'expression de l'énergie DFT-KS (équation (1.83), § 1.5),

$$E_{KS}[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T^{KS}[\varphi] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (4.4)$$

sont calculés dans l'espace réel avec la représentation Gaussienne. Pour les termes d'énergie électrostatique, les interactions à longue portée (interactions électrons-électrons, ou terme d'Hartree, équation (1.84), § 1.5) sont traitées dans l'espace de Fourier, tandis que la partie à courte portée (interactions électrons-cœurs, par moyen des pseudopotentiels) l'est dans l'espace réel. Cette énergie électrostatique est exacte si l'on fait une somme sur un nombre infini de paramètres \mathbf{G} . Dans la pratique, l'utilisation de grilles finies (dont l'espacement est égal à $|\mathbf{G}|$) est convergente pour des énergies de coupure des ondes planes adéquates et en relation avec la taille de la base Gaussienne utilisée pour développer les orbitales KS.

Dans ces grilles, qui sont des bases auxiliaires, la précision dans la description des termes de la densité traités dans l'espace réciproque (J et E_{XC} dans 4.4) dépend uniquement de $|\mathbf{G}|$ et peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre de points de la grille. Ceci est équivalent à augmenter l'énergie de *cutoff* pour une base traditionnelle d'ondes planes (voir Chapitre 1, page 50) définie comme étant un quart du E_{cutoff} de la densité utilisé en QS. En augmentant ce *cutoff* de la densité, la convergence est vers une énergie totale qui est déterminée par la base Gaussienne et non pas vers la limite de taille de la base [126].

Les calculs faits avec la méthode GPW requièrent l'utilisation de pseudopotentiels pour décrire la densité électronique autour des noyaux. Pour cela, des pseudopotentiels duels Gaussiens qui peuvent être facilement transformés de l'espace réel à l'espace de Fourier ont été développés (pseudopotentiels *GTH* par Goedecker, Teter et Hutter [127]) et sont utilisés dans QS. Par ailleurs, des ensembles de base Gaussiens adaptés pour les simulations à grande échelle de systèmes moléculaires ont aussi été construits et mis au point pour leur utilisation avec les pseudopotentiels GTH et paramétrisés pour différentes fonctionnelles, dont la PBE [46].

Parmi les familles d'ensembles de base Gaussiens disponibles dans CP2K, nous avons choisi la base la plus complète pour Ag, et les bases équivalentes pour V et O, compatibles avec les pseudopotentiels GTH. Il s'agit de la famille DZBP [128], une

4.3 Tests préliminaires

base double-zêta (voir § 1.6) à six Gaussiennes primitives pour les STO des couches internes et des Gaussiennes contractées à six Gaussiennes primitives pour chaque STO des couches de valence (deux pour les orbitales de symétrie s et p et une pour les orbitales de symétrie d). Ces bases décrivent 11 électrons de valence pour l'argent, 13 pour le vanadium et 6 pour l'oxygène, le reste des électrons (ceux des couches plus internes) étant décrits par les pseudopotentiels.

Pour les différentes étapes de cette étude, nous avons réalisé quatre types de calculs. D'une part, des calculs d'énergie (*single point calculations*), permettant d'obtenir les informations sur la structure électronique et la stabilité du système, ont été réalisés sur différentes structures du SVO. Dans ces calculs, un seul pas auto-cohérent est fait pour l'obtention de la fonction d'onde SCF correspondant à une configuration donnée. D'autre part, des calculs d'optimisation de géométrie ont été faits dans quelques cas pour une vérification rapide de certaines conditions de calcul. Ces calculs sont peu coûteux puisque les paramètres de la cellule sont fixés tout au long du calcul lors de la relaxation des positions atomiques. Nous avons ensuite fait des calculs d'optimisation de cellule, où tous les degrés de liberté sont sujets à relaxation, obtenant ainsi la structure théoriquement la plus stable. Ces calculs comprennent des calculs d'optimisation de géométrie dans les différentes étapes de modification des paramètres de maille, qui se font sans contrainte, et ils comportent donc un effort de calcul important. Enfin, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* ont été mis en place. Ces calculs sont les plus coûteux puisqu'ils entraînent des calculs SCF de structure électronique et des gradients, modifiant la géométrie et parfois la cellule, à chaque pas de la simulation suivant les conditions de volume, pression et température choisies.

4.3 Tests préliminaires

Pour garantir l'obtention de résultats les plus précis possibles dans le niveau d'approximation choisi, nous avons réalisé plusieurs tests d'optimisation des conditions de calcul. Dans cette partie nous décrivons le protocole de réalisation de ces tests ainsi que les résultats obtenus, justifiant le choix des conditions de calcul utilisées dans la suite pour l'étude statique et dynamique du SVO.

4.3.1 Pentoxyde de vanadium

Étant donné qu'il existe certaines études théoriques sur le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et que ce composé comporte plusieurs des caractéristiques structurales présentes dans l'oxyde de vanadium et argent ($Ag_2V_4O_{11}$, SVO), nous avons réalisé les premiers

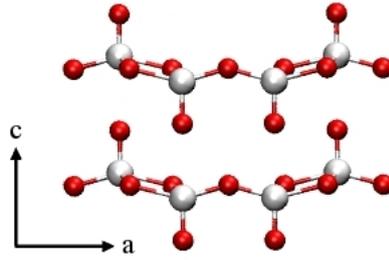


Fig. 4.3 – Structure du composé V_2O_5 , projetée dans le plan xz . La structure du V_2O_5 consiste en feuillets (atomes de vanadium en gris, atomes d'oxygène en rouge) joints par des forces de van der Waals le long de la direction z (perpendiculaire au paramètre \vec{c}).

tests des calculs de structure électronique avec CP2K dans le V_2O_5 , en comparant nos résultats avec ceux existants dans la littérature.

Le système V_2O_5 (Fig. 4.3) a une symétrie orthorhombique et est composé de feuillets orientés dans le plan xy ($\vec{a} = 11.51 \text{ \AA}$, $\vec{b} = 3.56 \text{ \AA}$, $\vec{c} = 4.37 \text{ \AA}$) [129], d'une façon similaire au SVO. Dans chaque feuillet, les atomes de vanadium sont entourés de cinq atomes d'oxygène, formant des pyramides à base carrée connectées par une arête. Dans chaque feuillet il existe trois types d'atomes d'oxygène, différents dans la façon dont ils sont liés aux atomes de vanadium : des oxygènes vanadyl, chacun lié à un atome de vanadium, des atomes d'oxygène pontants liés à deux atomes de vanadium et deux types différents d'atomes d'oxygène à coordination triple. Les feuillets sont liés par des forces faibles de type van der Waals, notamment entre un atome de vanadium et le plus proche oxygène vanadyl du feuillet voisin. Si l'on compte cette liaison, l'environnement du vanadium dans V_2O_5 peut être considéré comme octaédrique.

Nous avons réalisé des calculs de convergence en taille de la base d'onde planes (convergence en *cutoff*) et testé l'adéquation de la base Gaussienne et des pseudopotentiels, en cherchant à reproduire les données expérimentales avec une erreur minimale. Les pseudopotentiels et la base utilisés sont ceux spécifiés dans la section 4.2. Pour ces calculs, une cellule de 126 atomes, 1x3x3 fois la cellule de base expérimentale, a été complètement optimisée au niveau DFT/PBE. Des calculs du type LSDA ont également été réalisés pour évaluer de possibles effets de spin électronique. La taille de cellule a été choisie à partir des résultats de tests de convergence en points k , réalisées par Magali Benoit avec le code de calcul VASP [130–133] dans le cadre de la mise au point du code CP2K pour cette étude. Ces calculs ne seront pas discutés ici.

Énergie de coupure de la densité (*cutoff*)

Une fois choisis l'ensemble de base et les pseudopotentiels pour ce système, nous avons réalisé les tests de convergence en *cutoff*. Rappelons que, dans QS, le *cutoff*

4.3 Tests préliminaires

<i>Cutoff</i> (Ry)	V [\AA^3]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	E (u.a.)
280	190.200	11.638	3.549	4.601	-477.07643
400	192.312	11.567	3.570	4.659	-477.07684
500	191.942	11.591	3.561	4.650	-477.07668
600	195.732	11.535	3.572	4.751	-477.07607
700	193.940	11.520	3.579	4.704	-477.07564
800	195.536	11.492	3.580	4.802	-477.07571
900	198.187	11.506	3.576	4.816	-477.07583
1000	196.015	11.520	3.574	4.760	-477.07553
1100	196.378	11.529	3.572	4.769	-477.07561
1200	195.756	11.522	3.577	4.750	-477.07538

Tab. 4.2 – Paramètres structuraux et énergie du V_2O_5 calculés pour différentes valeurs du *cutoff*.

correspond aux termes de la densité qui sont calculés dans l’espace réciproque, sur une grille. S’agissant d’une base auxiliaire, la convergence n’est pas forcément vers des énergies plus petites. De plus, notre intention est la de trouver l’état d’équilibre correspondant au niveau de théorie que nous avons utilisé et, pour cela, ces calculs ont été réalisés pour des relaxations totales de la cellule. Ainsi, les paramètres de maille ne sont pas fixes et nous cherchons à obtenir une convergence du tenseur des contraintes.

Dans ces tests, des calculs d’optimisation de cellule ont été réalisés en modifiant le *cutoff* partant d’une valeur de 280 Ry et allant jusqu’à 1200 Ry. Nos calculs réalisés avec et sans prise en compte du spin ont donné des résultats strictement identiques. Ainsi, nous montrons ici les résultats obtenus sans considérer le spin.

Dans le tableau 4.2 et dans la figure 4.4, nous montrons l’évolution des paramètres de maille et de l’énergie du système en fonction du *cutoff*. On peut remarquer que l’énergie est convergée à partir de 1000 Ry. Pour cette valeur, les paramètres de maille montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales, sauf pour le paramètre \vec{c} .

Dans la littérature [99–101], et d’après nos propres calculs, nous avons remarqué que des valeurs très différentes des paramètres de maille peuvent être obtenues si la convergence en nombre d’onde planes n’a pas été atteinte. En effet, des calculs non convergés peuvent donner des valeurs calculées des paramètres de maille très proches des valeurs expérimentales, notamment pour le paramètre \vec{c} . Ce n’est qu’un artefact puisque des résultats bien convergés donnent, en fait, une valeur calculée de \vec{c} bien plus grande que la valeur expérimentale. Ceci est attendu du fait que la DFT, dans l’approximation GGA, sous-estime les interactions de dispersion [134, 135] à cause d’un traitement inadéquat de la corrélation électronique à longue portée dans les fonctionnelles approximées d’échange et corrélation. Ces interactions sont très importantes dans la description de la structure du V_2O_5 et des résultats DFT/GGA bien convergés

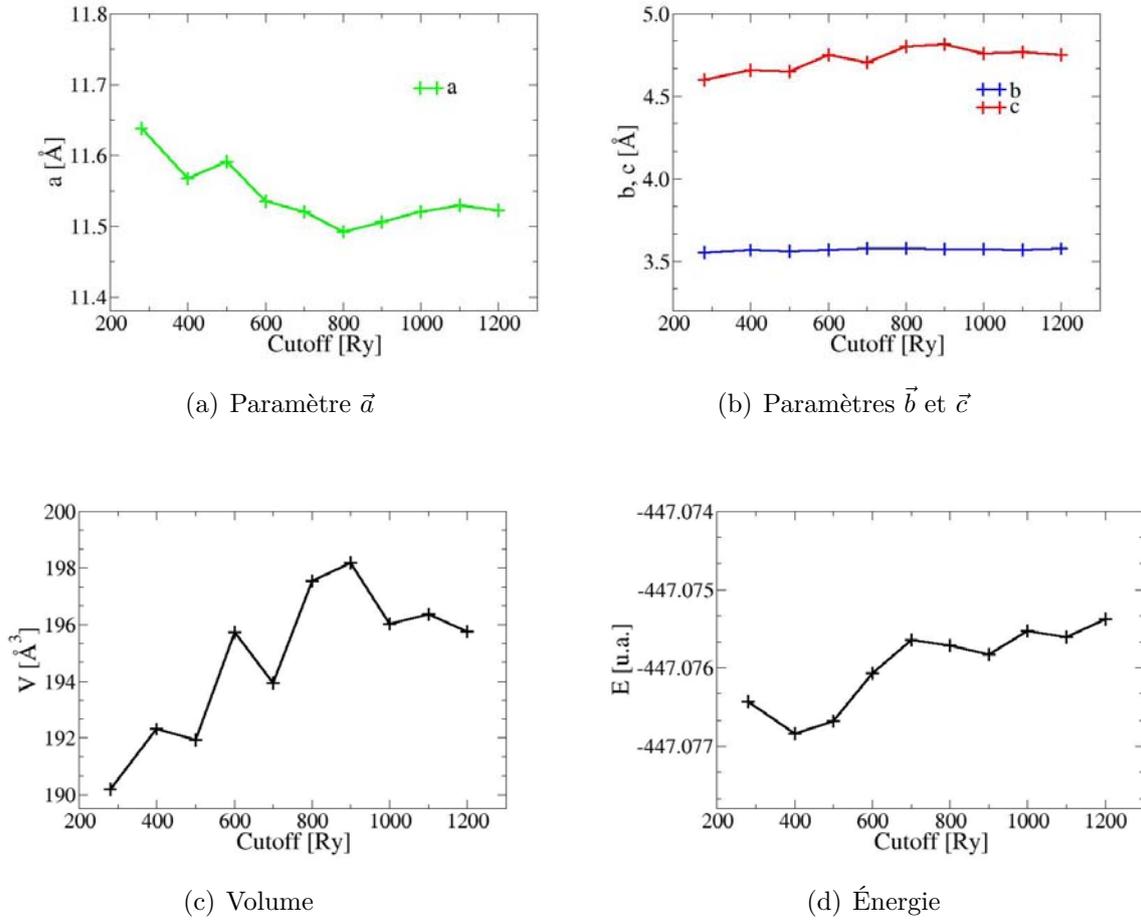


Fig. 4.4 – Paramètres de maille optimisés et énergie du V₂O₅ pour différentes valeurs du *cutoff*.

devraient donc refléter des écarts plus importants pour le paramètre \vec{c} dans ce système, comme nous l'observons dans nos calculs convergés à 1000 Ry.

Correction aux forces de dispersion

Pour bien rendre compte des interactions faibles présentes dans le V₂O₅, des corrections peuvent être introduites. Nous avons donc réalisé le calcul de structure électronique du V₂O₅ avec la fonctionnelle modifiée de la méthode DFT-D de Grimme [136, 137], qui introduit explicitement le traitement des forces de dispersion. Dans le tableau 4.3, nous présentons les résultats du calcul d'optimisation de cellule du V₂O₅ avec et sans la correction de dispersion.

La correction de dispersion permet d'obtenir des résultats plus corrects pour ce système. Notamment, une amélioration nette de la valeur du paramètre \vec{c} est obtenue avec la DFT-D par rapport aux résultats DFT. À partir des distances interatomiques

4.3 Tests préliminaires

	Exp [129]	DFT (PBE)	Erreur	DFT-D (PBE)	Erreur
Volume [\AA^3]	179.2	196.0	9.38%	185.4	3.45%
a [\AA]	11.507	11.520	0.11%	11.582	0.65%
b [\AA]	3.562	3.574	0.35%	3.544	-0.51%
c [\AA]	4.372	4.760	8.87%	4.517	3.32%
V–O1	1.584	1.585	0.06%	1.586	0.15%
V–O2	1.778	1.791	0.73%	1.785	0.39%
V–O3	1.876	1.891	0.80%	1.881	0.26%
V–O3'	2.021	2.041	0.99%	2.057	1.79%
V–O1 _{voisin}	2.788	3.177	13.95%	2.931	5.13%

Tab. 4.3 – Paramètres structuraux et distances interatomiques pour des calculs d’optimisation de cellule du V_2O_5 sans (DFT) et avec (DFT-D) la correction de dispersion de Grimme [136]. Pour chaque colonne de résultats, la colonne à droite montre l’erreur par rapport aux valeurs expérimentales.

calculées on peut voir que cette amélioration vient, en effet, d’une meilleure description des interactions (de type van der Waals) entre les atomes de vanadium d’un feuillet et les atomes d’oxygène vanadyl du feuillet voisin (distance V-O1_{voisin} dans le Tab. 4.3).

Nos résultats sont en accord avec des résultats récemment obtenus par Kerber, Sierka et Sauer [138] et par Londero et Schröder [139], tous les deux utilisant des fonctionnelles corrigées aux forces de dispersion.

4.3.2 Oxyde de vanadium et argent (SVO)

Dans le cas du SVO, des tests additionnels de *cutoff* et de taille de la cellule modèle ont été réalisés. Les calculs correspondants sont des calculs d’optimisation de cellule (relaxation complète) de la structure I du SVO, avec les bases et pseudopotentiels préalablement décrits et validés par les calculs réalisés sur V_2O_5 . Bien que, pour ce dernier, le traitement du spin électronique ne se soit pas avéré nécessaire, nous l’avons également testé dans le cas du SVO.

Énergie de coupure de la densité (*cutoff*)

Les tests de convergence en *cutoff* pour le SVO ont été réalisés avec une cellule à 272 atomes (1x4x2 fois la cellule de base expérimentale, voir Tab. 4.1). Le *cutoff* a été varié de 280 Ry à 700 Ry. Les résultats de ces calculs sont montrés dans le tableau 4.4 et dans la figure 4.5.

Nous observons que des résultats convergés sont obtenus à partir d’un *cutoff* égal à 600 Ry. C’est donc cette valeur de *cutoff* que nous choisissons pour cette étude. Il faut signaler que, en principe et du fait des ressemblances entre le SVO et le V_2O_5 , on

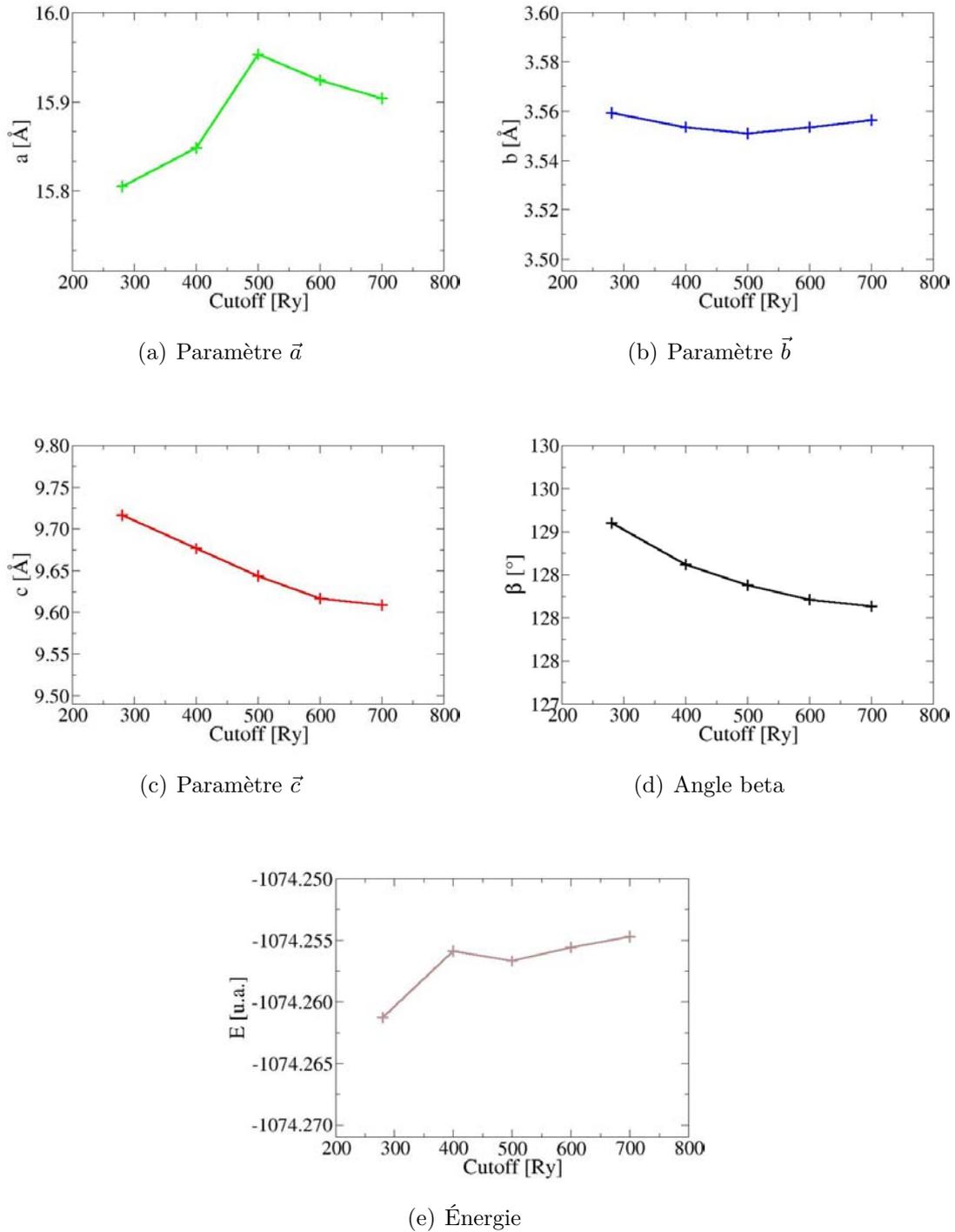


Fig. 4.5 – Paramètres de maille optimisés et énergie du SVO, structure I, pour différentes valeurs du *cutoff*.

4.3 Tests préliminaires

<i>Cutoff</i> (Ry)	V [\AA^3]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [degrés]	E (u.a.)
280	424.155	15.805	3.559	9.717	129.104	-1074.26129
400	425.780	15.848	3.554	9.677	128.619	-1074.25588
500	428.259	15.953	3.551	9.644	128.381	-1074.25668
600	427.567	15.924	3.554	9.617	128.210	-1074.25560
700	427.450	15.904	3.556	9.609	128.135	-1074.25474

Tab. 4.4 – Paramètres structuraux et énergie du SVO, structure I, calculés pour différentes valeurs du *cutoff*.

s’attendrait à ce que des résultats convergés pour ces deux composés soient obtenus à approximativement le même *cutoff*. Le fait que, pour le SVO, le *cutoff* nécessaire pour atteindre la convergence soit moins élevé que pour le V_2O_5 vient, très certainement, de la difficulté de la DFT de rendre compte de l’interaction inter-feuillets, de type Van der Waals, dans le V_2O_5 .

Taille de la cellule modèle

Dans CP2K, les calculs des systèmes périodiques sont basés sur un modèle du type *supercell* en ne prenant en compte qu’un seul point k (le point Γ). Sans un échantillonnage de la zone de Brillouin, la description des propriétés électroniques du système dépend directement de la taille de la cellule dans l’espace réel. Il est donc nécessaire de modéliser le système au moyen d’une cellule périodique dont la taille est suffisamment grande pour garantir une description correcte de la structure électronique du cristal.

C’est ainsi que, pour assurer la convergence en taille, nous avons fait des tests d’optimisation de cellule pour des cellules de différentes tailles du système $Ag_2V_4O_{11}$, structure I. L’utilisation de cellules de grande taille nous permettra, par ailleurs, d’étudier d’éventuelles délocalisations des ions Ag, comme suggéré par Rozier *et al.* [140], et la possible diffusion de ces ions au cours d’une simulation de dynamique moléculaire. D’autre part, une cellule modèle de taille optimale pourra par la suite être utilisée dans la modélisation des phases non-stœchiométriques du SVO [141], dues aux déficiences d’oxygène ($Ag_2V_4O_{11-y}$) [142] ou d’argent ($Ag_{2-x}V_4O_{11}$) [16].

Dans les tests de taille nous cherchons à prendre en compte les différentes interactions interatomiques suivant des orientations spatiales spécifiques. Des interactions importantes existent dans les trois directions des paramètres de maille :

- La structure du SVO est composée de feuillets $[V_4O_{11}]_n$ perpendiculaires à l’axe z . Ces feuillets sont construits à partir de chaînes en double zig-zag d’octaèdres VO_6 qui partagent une arête [118, 143], infinies le long du paramètre \vec{b} (parallèle à l’axe y).

Taille	Atomes	V [\AA^3]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [degrés]	E (u.a.)
1x2x1	68	425.626	15.927	3.548	9.608	128.380	-1074.29625
1x2x2	136	424.303	15.898	3.552	9.571	128.267	-1074.29203
1x2x3	204	425.907	15.967	3.550	9.570	128.262	-1074.29245
1x3x1	102	429.148	15.958	3.563	9.623	128.332	-1074.25782
1x3x2	204	426.510	15.872	3.569	9.571	128.123	-1074.25254
1x3x3	306	429.506	15.975	3.562	9.594	128.115	-1074.25326
1x4x1	136	428.849	15.959	3.546	9.664	128.357	-1074.25978
1x4x2	272	427.567	15.924	3.554	9.617	128.210	-1074.25560
1x4x3	408	427.740	15.929	3.552	9.627	128.244	-1074.25589
1x6x1	204	427.598	15.887	3.553	9.655	128.306	-1074.26017
1x6x2	408	427.563	15.922	3.554	9.617	128.218	-1074.25586
1x6x3	612	427.428	15.911	3.555	9.617	128.200	-1074.25614

Tab. 4.5 – Paramètres structuraux calculés pour des différentes tailles de cellule du SVO, structure I.

- En même temps, ces chaînes sont connectées aux chaînes voisines par l'intermédiaire de sommets (atomes d'oxygène) communs le long du paramètre \vec{a} . Les octaèdres ainsi connectés par un sommet forment alors les feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$.
- La direction de \vec{b} est, elle aussi, importante du fait de l'insertion des ions Li^+ lors de la réaction électrochimique, qui se passe le long de canaux formés par les liaisons vanadyl (Vx-O1) parallèles à \vec{b} .
- Des interactions faibles de type van der Waals existent entre les feuillets $[\text{V}_4\text{O}_{11}]_n$ et ont un rapport avec la longueur de \vec{c} . Ces interactions sont très importantes dans V_2O_5 [99, 112, 115], mais elles sont aussi présentes dans des composés qui en dérivent comme CeVO_4 [113], $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [144], ou $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ [145].
- Enfin, pour le cas du composé $\text{Cu}_{7/3}\text{V}_4\text{O}_{11}$, une superstructure de 9 fois la longueur de \vec{b} a été rapportée [118], les atomes de Cu étant délocalisés dans des canaux parallèles à \vec{b} , ce qui lui donne une réactivité électrochimique très intéressante vis-à-vis du lithium [145].

En cherchant à estimer les possibles effets de ces différentes interactions sur les propriétés géométriques et électroniques du système, nous l'avons modélisé en multipliant plusieurs fois la cellule de base expérimentale à 34 atomes suivant les directions de \vec{b} et de \vec{c} . Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau 4.5.

D'après ces résultats, on remarque que le volume est largement surestimé par rapport à la valeur expérimentale de 412.24 \AA^3 . Ce résultat est dû à une surestimation des paramètres \vec{a} et \vec{c} , le paramètre \vec{b} présentant la déviation la moins importante (de -0.31% pour la cellule 1x3x2 à -0.89% pour la cellule 1x2x1). Ces tendances sont observées indépendamment de la taille de la cellule modélisée.

4.4 Calculs de structure électronique

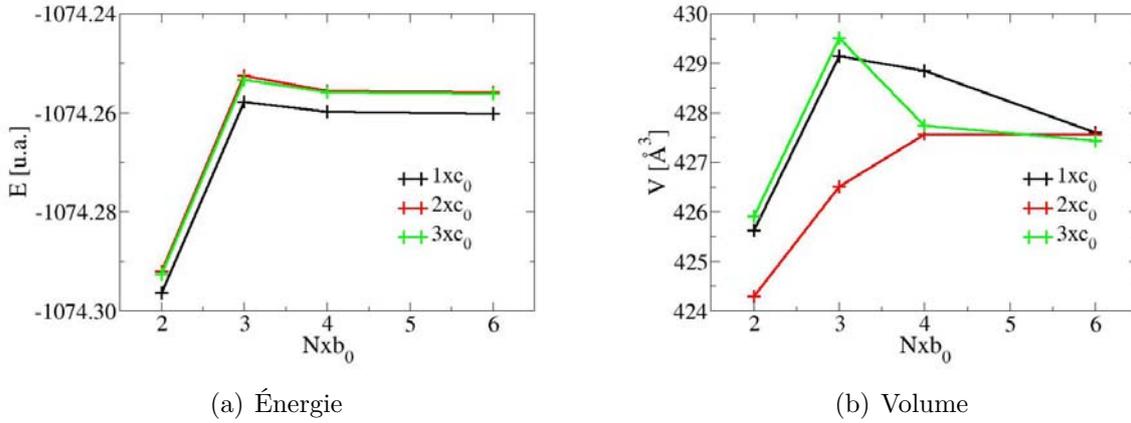


Fig. 4.6 – Énergie et volume du SVO, structure I, en fonction de la taille de la cellule, où b_0 et c_0 correspondent aux paramètres de la cellule unitaire.

Au contraire du cas du V_2O_5 , dans le SVO à l'intérieur des feuillets, les interactions sont toutes covalentes (liaisons V1–O2, V1–O2', V2–O1 et V2–O4' dans la direction de \vec{a} , liaisons V1–O1, V1–O4, V2–O2' et V2–O3 dans la direction de \vec{c} , Fig. 4.2) et les paires de feuillets sont connectées par des interactions ioniques au travers des atomes d'Ag. Ainsi, on peut bien comprendre que, dans le cas du SVO, le paramètre \vec{c} ne soit pas le paramètre de maille le plus surestimé (+1.30% face à +3.09% du paramètre \vec{a} , pour la cellule $1x4x1$). Nous discuterons le résultat de surestimation de la longueur du paramètre \vec{a} dans la section suivante. Pour l'instant, remarquons que les paramètres structuraux et l'énergie varient en fonction de la variation de la longueur des paramètres (\vec{b} ou \vec{c} dans ce cas) plutôt que du nombre d'atomes. Ces résultats sont mieux observés dans la figure 4.6 où nous voyons que des résultats convergés acceptables sont obtenus pour une cellule où $\vec{b} \geq 4 \cdot \vec{b}_0$ et $\vec{c} \geq 2 \cdot \vec{c}_0$. Ainsi, nous choisissons la cellule $1x4x2$, à 272 atomes, pour la suite de nos calculs.

4.4 Calculs de structure électronique

Ayant déterminé les paramètres de calcul optimaux pour l' $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, dans ce qui suit, nous détaillons les résultats des calculs de structure électronique pour ce système. Nous divisons ces résultats en quatre parties. Dans la première partie, nous présentons les résultats de calculs de type DFT+ U , réalisés sur la structure I du SVO pour améliorer le traitement de la corrélation électronique dans ce système. Ensuite, nous présentons une étude de stabilité relative des trois phases du SVO, rapportées dans la littérature, afin de clarifier la controverse existant sur ce sujet. Enfin, l'analyse de la géométrie et de la structure électronique de ce composé est présentée.

4.4.1 Paramètre d'interaction électronique sur site (U de Hubbard)

La méthode DFT+ U , développée par Anisimov, Zaanen et Andersen [48] en 1991, est utilisée pour traiter des systèmes où les orbitales sont localisées (systèmes non métalliques) et pour lesquels la corrélation électronique est importante. Il est bien connu que les approches DFT traditionnelles ne permettent pas de décrire correctement ce type de systèmes, notamment ceux contenant des métaux aux orbitales d partiellement remplies, où la répulsion inter-électronique est surestimée par les fonctionnelles L(S)DA et GGA (voir Chap. 1, § 1.5.4). La méthode DFT+ U corrige cette erreur d'auto-interaction en incorporant un terme additionnel au potentiel d'échange et corrélation qui évite la délocalisation excessive des électrons dans les orbitales impliquées [107, 146, 147]. Parmi les implémentations de la DFT+ U existantes [111, 148], la plus souvent utilisée est celle correspondant à l'approche dite invariante rotationnelle de Dudarev *et al* [146], disponible dans le code de calcul CP2K.

Il y a différentes façons de trouver la valeur optimale de U_{eff} ($U_{eff} = U - J$, § 1.5, page 41), que nous appellerons dorénavant tout simplement U , pour un système quelconque. La plus commune est de choisir la valeur en optimisant l'accord entre les résultats des calculs et des données expérimentales disponibles, telles que les distances interatomiques, les paramètres structuraux, la valeur du gap HOMO-LUMO, les stabilités relatives de différentes phases ou configurations d'un même système, ou encore des valeurs des enthalpies dans les cas de réactions chimiques. D'autres façons, dites *ab initio* ou auto-cohérentes, consistent à faire des calculs qui permettent d'obtenir une valeur théorique de U [147, 149–151]. Ces méthodes, encore peu répandues, consomment des ressources de calcul importantes, c'est pourquoi nous avons opté pour l'approche empirique.

Pour l'obtention de la valeur du paramètre U , il faut tenir compte des points suivants :

- La valeur de U définit le potentiel et n'est donc pas un paramètre variationnel [152]. L'énergie totale calculée varie ainsi linéairement avec U [153].
- L'énergie d'échange et corrélation dépend de la représentation des particules individuelles et, pour cela, la valeur de U dépend du choix des orbitales sur lesquelles on impose la correction [154], de la façon dont les occupations orbitales sont calculées [48] et encore de l'implémentation L(S)DA+ U /GGA+ U choisie [155] et de la méthode (empirique ou les divers *ab initio*) utilisée pour la calculer [155, 156].
- Une fois vérifiée pour un système, la valeur de U choisie peut être transférée à d'autres systèmes structurellement similaires à condition que les environnements cristallographiques des atomes sur lesquels on a ajouté la correction ne soient pas

4.4 Calculs de structure électronique

U [eV]	Volume [\AA^3]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [degrés]	Gap [eV]
0.0	427.57	15.92	3.55	9.62	128.21	0.75
1.0	427.38	15.91	3.56	9.61	128.18	0.82
2.0	426.85	15.88	3.56	9.60	128.15	0.90
3.0	426.57	15.84	3.56	9.60	128.09	0.99
4.0	425.98	15.82	3.57	9.60	128.09	1.08
5.0	424.85	15.74	3.57	9.59	128.02	1.18
6.0	424.57	15.71	3.57	9.59	127.96	1.30
7.0	424.23	15.68	3.58	9.59	127.91	1.42
8.0	424.64	15.68	3.58	9.63	128.15	1.56
9.0	424.52	15.67	3.58	9.63	128.19	1.70
9.5	423.00	15.60	3.58	9.62	128.15	1.76
10.0	423.04	15.60	3.58	9.63	128.18	1.83
10.5	422.48	15.57	3.59	9.62	128.14	1.91
11.0	423.72	15.62	3.58	9.63	128.11	2.00

Tab. 4.6 – Paramètres structuraux et gap HOMO-LUMO de la structure I du SVO pour des calculs d’optimisation de cellule à des valeurs différentes de U .

trop différents [111, 112, 157].

- Une même valeur de U peut être aussi utilisée pour calculer différentes propriétés (structurales, électriques, électroniques, chimiques, etc.) du système [146].

Dans le cas des composés d’oxyde de vanadium, plusieurs valeurs de U ont été utilisées sur les orbitales V $3d$, en fonction de l’approximation et de l’ensemble de base implémentés : 3.1 eV pour V_2O_5 [111], 1.0 pour V_2O_5/TiO_2 [106] et 4.0 eV pour $Li_2V_2O_5$ [112] en GGA+ U et avec une base d’ondes planes augmentées (PAW – *Plane Augmented Waves*), ou 5.9 eV [113] et 3.0 eV [158] pour $Na_2V_2O_5$ en LDA+ U avec des orbitales du type *muffin tin* (LMTO – *Linear Muffin Tin Orbital*). De ces exemples, notamment du dernier, on peut remarquer la variabilité des valeurs du paramètre U même pour des systèmes très similaires du point de vue structural.

Dans notre cas, bien que dans le SVO le vanadium est formellement dans l’état d’oxydation V^{5+} (e.g. d^0), nous considérons qu’il est important de déterminer les possibles effets de la méthode DFT+ U dans ce système et déterminer une valeur du paramètre U qui pourra être utilisée par la suite dans des futurs calculs à être réalisés dans l’étude de la réaction d’insertion d’ion lithium, pour lequel nous considérons que les effets de corrélation peuvent s’avérer très importants. De ce fait, nous avons fait des calculs d’optimisation de cellule pour la structure I de l’ $Ag_2V_4O_{11}$ pour des valeurs de U allant de 0 eV à 11 eV, appliquées aux orbitales $3d$ du vanadium, et nous avons observé la variation des paramètres de maille et du gap HOMO-LUMO calculés. Le tableau 4.6 montre les résultats de ces calculs.

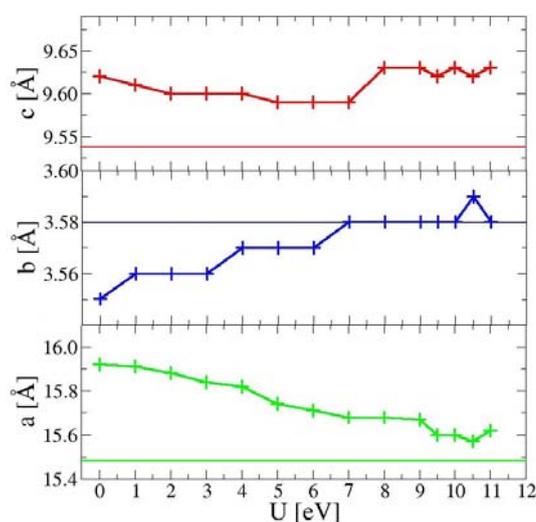


Fig. 4.7 – Paramètres de maille du SVO, structure I, optimisés à différentes valeurs de U . Dans chaque cas, la ligne continue horizontale représente la valeur expérimentale.

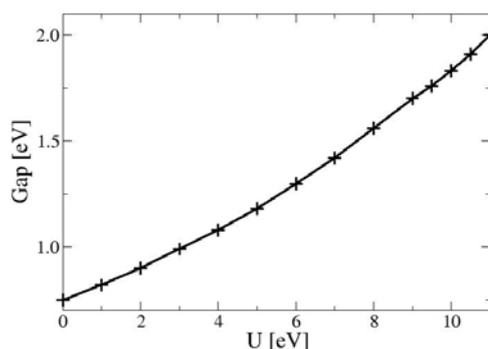


Fig. 4.8 – Gap HOMO-LUMO du SVO, structure I, calculé pour une cellule 1x4x2 optimisée à différentes valeurs de U .

La correction DFT+ U a un effet important tant sur la géométrie du système que sur sa structure électronique. La valeur calculée du paramètre \vec{a} est nettement améliorée par rapport aux résultats DFT, tandis que le gap augmente considérablement avec la valeur de U .

Dans la Fig. 4.7, on peut remarquer que les résultats les plus proches des valeurs expérimentales sont obtenus pour des valeurs assez hautes de U . Dans le cas des paramètres \vec{b} et \vec{c} , des résultats corrects sont obtenus avec $U \sim 7.0$ eV. Pour le paramètre \vec{a} , le résultat le plus proche de la valeur expérimentale est obtenu pour $U = 10.5$ eV. Pour cette valeur de U , les paramètres \vec{b} et \vec{c} sont, eux aussi, assez proches de leurs valeurs expérimentales. D'ailleurs, les variations de ces paramètres avec U sont moins importantes que dans le cas du paramètre \vec{a} , ce qui est en accord avec la valeur du volume : celui-ci est plus petit (et, donc, plus proche de la valeur expérimentale) pour

4.4 Calculs de structure électronique

Structure I	Exp [119]	DFT	DFT+U	DFT-D
V [\AA^3]	412.23	423.04	422.48	409.01
a [\AA]	15.48	15.924	15.569	15.568
b [\AA]	3.580	3.553	3.585	3.564
c [\AA]	9.537	9.616	9.625	9.458
β [degrés]	128.7	128.2	128.1	128.6
Gap [eV]	1.94	0.75	1.91	0.62

Tab. 4.7 – Paramètres de maille et gap HOMO-LUMO expérimentaux et calculés du SVO, structure I, avec les approximations DFT/GGA, DFT-D et DFT/GGA+ U ($U = 10.5$ eV).

Structure I		Structure I'		Structure II	
DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U
-1074.25011	-1071.60770	-1074.21160	-1071.57546	-1074.18357	-1071.49563

Tab. 4.8 – Énergie totale (en unités atomiques) calculée pour les géométries optimisées DFT et DFT+ U pour les valeurs expérimentales des paramètres de maille du SVO, structures I, I' et II.

$U = 10.5$ eV. De plus, un gap HOMO-LUMO égal à 1.91 eV, assez proche de la valeur rapportée (1.94 eV [119]), est obtenu pour cette valeur de U . En l'absence de plus d'informations expérimentales sur ce système avec lesquelles comparer nos résultats, nous avons choisi une valeur de U égale à 10.5 eV pour la suite de nos calculs.

En outre, nous avons voulu estimer sur ce système les effets de la correction DFT-D, qui nous a permis d'obtenir de bons résultats pour V_2O_5 . Dans le tableau 4.7, nous comparons les résultats des calculs d'optimisation de cellule pour la structure I du SVO avec les trois approximations utilisées dans cette étude. Nous remarquons que, bien que la correction DFT-D donne une valeur de \vec{a} (et, par conséquent, du volume) très proche de la valeur expérimentale, le gap HOMO-LUMO calculé avec cette correction est largement sous-estimé. Les meilleurs résultats, globalement, sont obtenus avec la DFT+ U .

4.4.2 Stabilité relative des phases du SVO

Pour estimer la stabilité relative des trois structures rapportées du SVO, nous avons réalisé des calculs d'optimisation de géométrie, en fixant les valeurs des paramètres de maille expérimentaux. De ces calculs, nous avons comparé les énergies totales pour chaque structure (Tab. 4.8).

Pour les paramètres de maille expérimentaux, la structure I est la plus stable parmi les trois propositions. Elle est plus stable que la structure I' de 30.82 meV/atome – 12.08 kcal/mol (25.80 meV/atome – 10.11 kcal/mol en DFT+ U) et plus stable que la

Structure I		Structure II	
DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U
-1074.25560	-1071.61054	-1074.25663	-1071.61258

Tab. 4.9 – Énergie totale (en unités atomiques) calculée pour les cellules optimisées DFT et DFT+ U du SVO, structures I et II.

structure II de 53.25 meV/atome – 20.87 kcal/mol (89.69 meV/atome – 35.15 kcal/mol en DFT+ U). Ceci est en accord avec les données expérimentales où la structure I reste la plus souvent observée.

Pour confirmer ces résultats, nous avons réalisé des calculs d'optimisation totale de cellule. Ces calculs donnent des résultats plus corrects du point de vue théorique du fait que dans des calculs d'optimisation de géométrie avec des paramètres de cellule fixes, le système n'est pas à l'équilibre.

Dans ces calculs d'optimisation de cellule, nous avons trouvé que la structure I' converge vers une structure strictement identique à la structure I. La structure I' n'est donc pas stable et, dans la suite, nous ne présentons des résultats que pour les structures I et II.

Les résultats d'optimisation de cellule, en DFT et DFT+ U , pour les structures I et II sont montrés dans le tableau 4.9. Dans ce cas, la structure II est plus stable que la structure I (de 0.82 meV/atome – 0.32 kcal/mol en DFT et de 1.64 meV/atome – 0.64 kcal/mol en DFT+ U). Même si la différence énergétique entre les deux structures est minuscule et se situe dans la limite d'erreur du calcul, ce résultat est étonnant du fait que la structure II n'a été observée dans l'expérience qu'une seule fois.

Pour comprendre ce résultat étonnant, rappelons que ces calculs de structure électronique correspondent à l'équilibre absolu du système isolé, à 0 K. Dans ce cas, l'effet de la température sur le système n'est pas pris en compte. C'est pourquoi la stabilité relative de ces structures sera encore étudiée, mais du point de vue dynamique, plus tard (§ 4.5). Maintenant, nous allons analyser les différences géométriques et électroniques entre ces deux structures.

4.4.3 Géométrie

Dans les tableaux 4.10 et 4.11, nous présentons les paramètres de maille et les distances inter-atomiques moyennes, respectivement, résultant des calculs d'optimisation de géométrie pour des cellules 1x4x2 (272 atomes) du SVO, structures I et II, DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV).

Pour les deux structures, la correction de Hubbard (DFT+ U) permet d'obtenir

4.4 Calculs de structure électronique

Paramètre	Structure I			Structure II		
	Exp [119]	DFT	DFT+ U	Exp [16]	DFT	DFT+ U
V [Å^3]	412.2	427.6	422.5	396.6	444.8	436.1
a [Å]	15.480	15.924	15.569	15.035	16.139	15.648
b [Å]	3.580	3.554	3.585	3.610	3.572	3.598
c [Å]	9.537	9.616	9.625	7.335	7.986	8.033
β [degrés]	128.74	128.21	128.14	101.84	104.98	105.32

Tab. 4.10 – Paramètres de maille du SVO, structures I et II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV).

des paramètres de maille plus proches des valeurs expérimentales, notamment pour le paramètre \vec{a} , par rapport aux résultats sans correction (DFT). Cependant, le paramètre \vec{c} est surestimé dans tous les cas. Bien que cette surestimation (en DFT+ U) est d’à peine 0.92% pour la structure I, elle est de 9.51% pour la structure II. Dans cette structure, l’angle monoclinique et le paramètre \vec{a} présentent eux aussi des écarts plus importants par rapport aux valeurs expérimentales (3.41% et 9.52%, respectivement, en DFT+ U). Rappelons que les paramètres de maille pour la structure II correspondent à ceux du composé analogue $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Ainsi, cette dilatation de la cellule dans nos calculs peut être expliquée du fait que le rayon ionique de l’argent est plus grand que celui du cuivre (1.3 Å pour l’Ag, 0.8 Å pour le Cu), ce qui pourrait entraîner un élargissement de l’espace inter-feuillets.

En effet, en regardant les distances interatomiques (Tab. 4.11), on observe un allongement général des liaisons Ag–O qui est beaucoup plus important dans la structure II (12.11% par rapport à l’expérience) que dans la structure I (2.21% par rapport à l’expérience).

Une recherche plus détaillée des distances Ag–O nous a permis de noter que, dans les deux structures, les environnements des atomes d’argent sont différents et que, par ailleurs, dans la structure II, ces atomes sont liés à un nombre différent d’atomes d’oxygène. De plus, la correction de Hubbard a des effets différents dans les deux cas.

Dans la structure I (voir Tab. 4.12), les atomes d’argent sont tous liés à cinq atomes d’oxygène chacun, avec, initialement, une liaison courte (Ag–O(1)) et deux paires de liaisons plus longues (Ag–O(2) et Ag–O(3)). Dans cette structure, avec la correction de Hubbard les distances sont plus longues et la distance Ag–O(1) devient égale aux distances Ag–O(2). Ainsi, la cellule optimisée en DFT+ U présente uniquement deux types de liaisons Ag–O, d’une longueur très similaire, en un environnement pyramidal carré (voir Fig. 4.9(a)).

Dans le cas de la structure II (voir Tab. 4.13), deux types d’atomes d’argent sont identifiés. Rappelons que, pour nos calculs, nous avons estimé les positions atomiques

Liaison	Structure I			Structure II		
	Exp [119]	DFT	DFT+ U	Exp*	DFT	DFT+ U
Ag–O	2.3981	2.4114	2.4508	2.1723	2.3892	2.4353
V1–O1	1.6125	1.6166	1.6099	1.6529	1.6324	1.6248
V1–O2	1.8041	1.7908	1.7843	1.7995	1.8044	1.7859
V1–O2'	2.1495	2.2027	2.1125	2.1698	2.3263	2.1101
V1–O3 ($\times 2$)	1.8692	1.8741	1.8849	1.8790	1.8772	1.8861
V1–O4	2.2435	2.3203	2.2648	2.2054	2.2289	2.2057
V2–O1	1.6225	1.6468	1.6307	1.6263	1.6437	1.6269
V2–O2'	1.7354	1.7400	1.7392	1.7811	1.7259	1.7315
V2–O3	2.1295	2.1841	2.0878	2.0678	2.1500	2.0649
V2–O4 ($\times 2$)	1.8822	1.8746	1.8773	1.8878	1.8875	1.8825
V2–O4'	2.4145	2.5030	2.4653	2.3689	2.7433	2.5927

Tab. 4.11 – Distances interatomiques moyennes du SVO, structures I et II, pour des calculs d'optimisation de cellule en DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV). *En l'absence de données expérimentales précises pour cette structure, nous les avons estimées à partir des distances interatomiques du composé $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, rapportées par Galy *et al.* [118], tel que suggéré dans la Réf. [16]. Les numéros des atomes correspondent à ceux dans la figure 4.2. Toutes les distances sont en Angströms.

initiales de cette structure à partir de leurs valeurs pour le composé $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Dans ce dernier, il existe deux types différents d'atomes de Cu selon leur environnement cristallographique [118]. En optimisant la cellule, nous observons que, pour le SVO, cette caractéristique est maintenue. Ainsi, la cellule optimisée du SVO structure II, tant en DFT qu'en DFT+ U , présente deux types d'atomes d'argent, l'un lié à 6 atomes d'oxygène (Ag1) et l'autre lié à 4 atomes d'oxygène (Ag2) dans le rayon considéré de 2.8 Å. Dans la cellule optimisée en DFT, la distribution des distances correspondant à chacune de ces liaisons est assez étalée. Ainsi, les distances Ag1–O sont réparties entre 2.38 Å et 2.50 Å, avec une valeur moyenne de 2.427 Å. Cependant, dans la cellule optimisée en DFT+ U , les deux types d'atomes d'Ag retrouvent des environnements plus symétriques. Notamment, les distances Ag1–O sont regroupées en paires. Dans cette structure, Ag1 présente un environnement octaédrique quasiment parfait (Fig. 4.9(b)), tandis que Ag2 a un environnement approximativement tétraédrique (Fig. 4.9(c)). Ainsi, lors de l'optimisation de la cellule, la structure II évolue énormément en ce qui concerne l'environnement de l'argent.

Sur ce point, il faut souligner que peu de données expérimentales sur la structure II sont disponibles du fait qu'elle n'a été observée qu'une fois, par Zandbergen *et al.* en 1994 [16], et que seuls les paramètres de maille ont été rapportés. Pour cette raison, les comparaisons entre nos résultats de calculs et les coordonnées expérimentales pour cette structure ne sont pas aussi pertinents que dans le cas de la structure I. Nous limitons

4.4 Calculs de structure électronique

Liaison	Exp [119]	DFT	DFT+ U
Ag–O(1)	2.341	2.341	—
Ag–O(2)	2.391 ($\times 2$)	2.428 ($\times 2$)	2.460 ($\times 3$)
Ag–O(3)	2.453 ($\times 2$)	2.429 ($\times 2$)	2.492 ($\times 2$)

Tab. 4.12 – Distances interatomiques Ag–O du SVO, structure I, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV). Toutes les distances sont en Angströms.

Liaison	Exp*	DFT	DFT+ U
Ag1–O(1)	1.975	—	2.364 ($\times 2$)
Ag1–O(2)	2.086 ($\times 2$)	—	2.472 ($\times 2$)
Ag1–O(3)	2.725 ($\times 2$)	$\langle 2.427 \rangle$ ($\times 4$)	2.492 ($\times 2$)
Ag2–O(1)	1.928	—	2.303
Ag2–O(2)	1.964	2.304 ($\times 3$)	2.412 ($\times 2$)
Ag2–O(3)	2.035 ($\times 2$)	2.737	2.571

Tab. 4.13 – Distances interatomiques Ag–O du SVO, structure II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV). *En l’absence de données expérimentales précises pour cette structure, nous les avons estimées à partir des distances interatomiques du composé $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, rapportées par Galy *et al.* [118], tel que suggéré dans la Réf. [16]. Toutes les distances sont en Angströms.

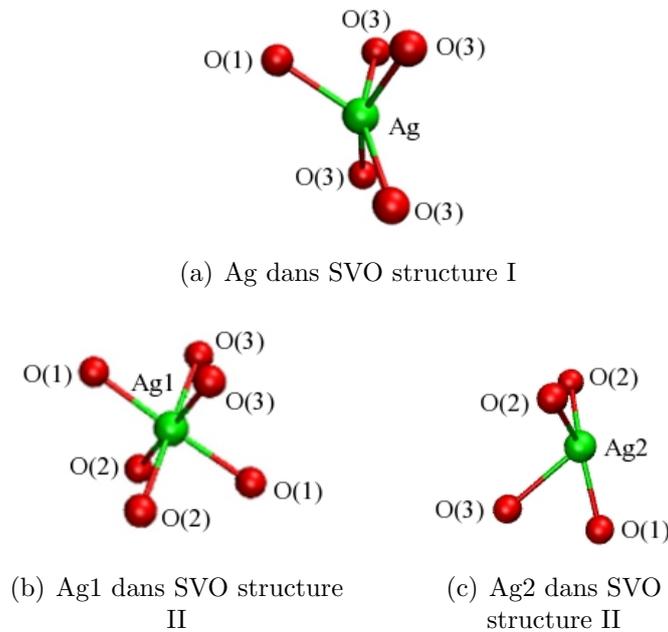


Fig. 4.9 – Environnements des atomes d’argent dans la cellule optimisée DFT+ U du SVO, structures I et II. La numérotation des atomes d’oxygène correspond à celle signalée dans les tableaux 4.12 et 4.13.

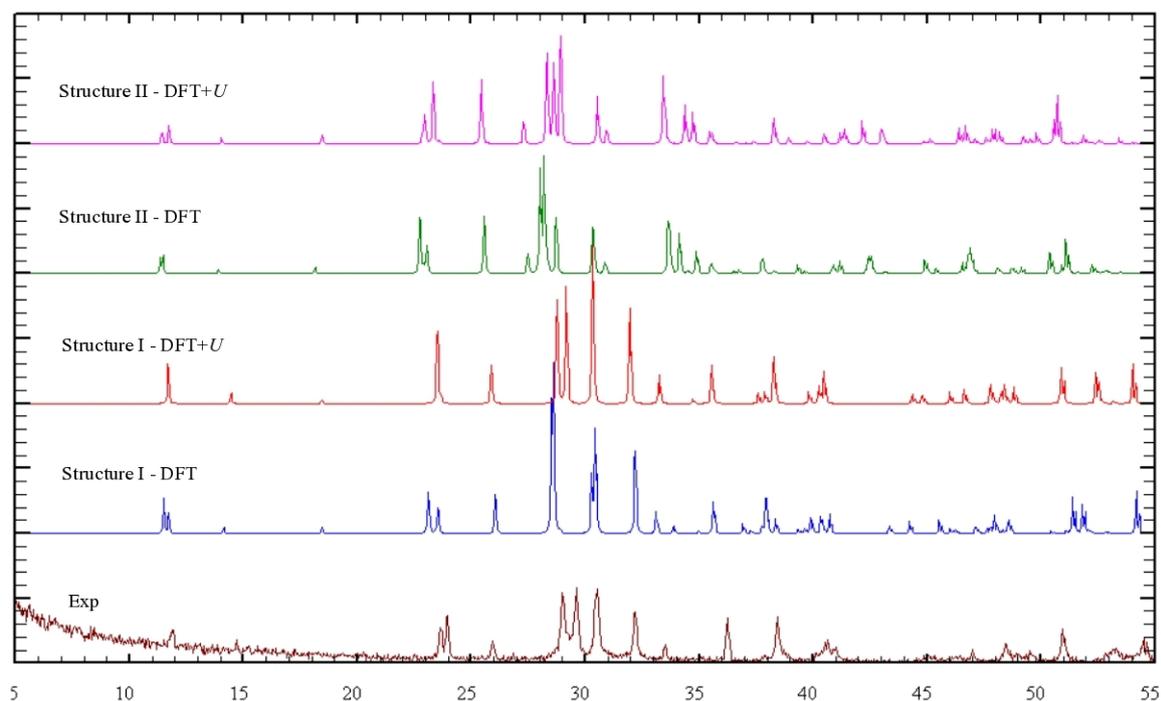


Fig. 4.10 – Comparaison des spectres de diffraction de rayons X des structures I et II du SVO. Image réalisée par Patrick Rozier du CEMES.

donc notre analyse aux comparaisons entre les résultats DFT et DFT+ U pour chacune des structures et entre les deux structures pour les résultats DFT+ U .

En ce qui concerne les paramètres de maille, du point de vue théorique, les deux structures sont assez différentes. Bien que l'angle change d'un pourcentage non négligeable pour la structure II, elle présente un agencement des feuillets dans la direction z qui n'est pas tout-à-fait équivalent à celui de la structure I. Des spectres théoriques de diffraction des rayons X (DRX) ont été calculés pour ces deux structures par Patrick Rozier du CEMES. La comparaison de ces spectres a permis de confirmer cette différence structurale (voir Fig. 4.10). Cette même comparaison montre un bon accord entre le spectre calculé pour nos calculs DFT+ U de la structure I et le spectre expérimental.

En outre, la structure en feuillets connectés par des canaux d'ions Ag le long de la direction y est maintenue dans les deux cas. La correction de Hubbard introduite pour les orbitales $3d$ du vanadium renforce les interactions V–O, ce qui résulte en un raccourcissement de ces liaisons par rapport aux calculs DFT. D'ailleurs, dans le cas de la structure I, des distances des liaisons V1–O4 et V2–O4' plus proches de leurs valeurs expérimentales sont obtenues. Ces liaisons sont dirigées, respectivement, dans les directions des paramètres \vec{c} et \vec{a} , ce qui est cohérent avec les paramètres de maille calculés. Un résultat similaire est obtenu pour la structure II, où les liaisons les plus

4.4 Calculs de structure électronique

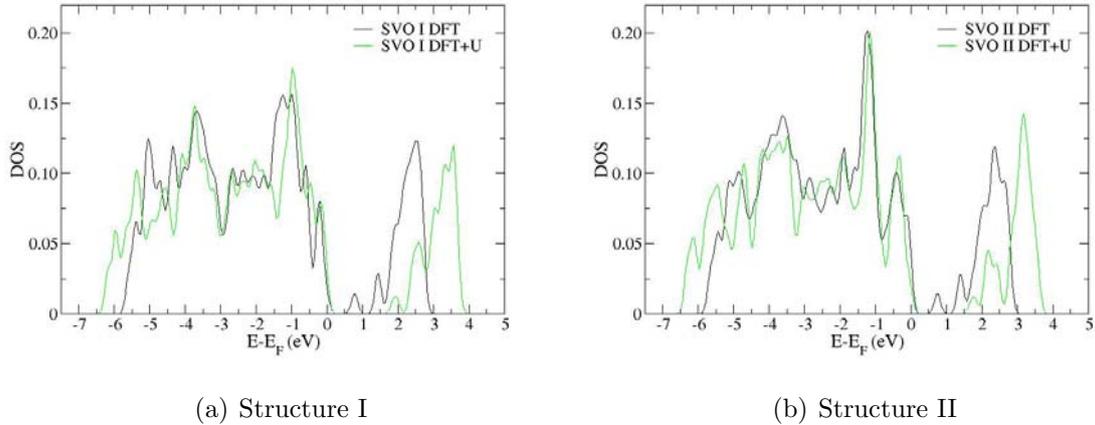


Fig. 4.11 – Densité d'états totale normalisée pour les cellules optimisées en DFT et en DFT+ U ($U_{eff} = 10.5$ eV) du SVO, structures I et II.

modifiées par la correction DFT+ U sont, elles aussi, dirigées dans ces directions (V2–O3 dans la direction du paramètre \vec{c} et V1–O2' et V2–O4' dans la direction de \vec{a}).

L'ensemble de ces résultats nous permet de confirmer que les interactions V–O sont mieux reproduites avec l'approche DFT+ U et les caractéristiques structurales des feuillets $[V_4O_{11}]_n$ sont bien retrouvées par nos calculs. Ainsi, malgré le fait que les distances moyennes Ag–O soient légèrement surestimées dans nos calculs sur le SVO, sa structure en feuillets, qui est responsable de la plupart de ses propriétés électrochimiques, est correctement décrite.

4.4.4 Structure Électronique

Dans la figure 4.11, nous montrons les densités d'états (DOS – *Density of States*) totales normalisées des cellules optimisées en DFT et DFT+ U du SVO, structures I et II. Dans les deux cas, une ouverture du gap HOMO-LUMO est observée, conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature pour d'autres systèmes similaires (V_2O_5 et $LixV_2O_5$ dans la travail de Scanlon *et al.* [112], par exemple). Comme discuté auparavant, le gap obtenu avec la valeur choisie de $U = 10.5$ eV est beaucoup mieux reproduit que dans le cas des calculs DFT (Tab. 4.14).

De ce tableau, ainsi que de la Fig. 4.11, on remarque que le paramètre U produit aussi un élargissement de la bande de valence.

À part le gap plus large et l'élargissement de la bande de valence, on remarque aussi que, tant pour la structure I que pour la II, la bande Ag 4d est plus étroite quand on introduit la correction de Hubbard (voir figure 4.12 où nous montrons les densités d'états partielles (PDOS – *Partial Density of States*)). Ceci entraîne un changement de

	Structure I		Structure II	
	DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U
Gap [eV]	0.75	1.91	0.73	1.73

Tab. 4.14 – Gap HOMO-LUMO du SVO, structures I et II, pour des calculs d’optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV). La valeur expérimentale pour la structure I du SVO est égale à 1.94 eV [120].

la forme de la bande de valence, qui montre alors une séparation plus claire entre les pics de caractère Ag $4d$ et les pics centraux de caractère hybridé V $3d - O 3p$ des cellules optimisées DFT+ U par rapport aux calculs DFT. L’effet de la correction de Hubbard sur les orbitales $3d$ du vanadium induit une plus forte interaction entre les atomes de vanadium et les atomes d’oxygène mais, en même temps, affaiblit les interactions O – Ag. Par conséquent, les distances interatomiques Ag–O sont plus longues et il existe une séparation importante entre les bandes Ag $4d$ et O $3d$ dans la région proche du niveau de Fermi, maintenant beaucoup moins hybridées.

Les DOS et PDOS des deux structures optimisées au niveau DFT+ U ont des caractéristiques très similaires, ce qui mène à penser qu’il existe certaines propriétés structurales définissant ces systèmes, et propres aux deux structures, avec une contribution énergétique importante à la bande de valence. Ayant rejeté l’hypothèse d’une équivalence structurale entre les deux structures via la comparaison de leurs spectres DRX, il ne reste qu’à proposer que c’est la connectivité interne des feuillets $[V_4O_{11}]_n$, commune aux deux structures, qui gouverne la chimie du système.

Pour chercher un peu plus dans cette direction, nous avons regardé les niveaux HOMO (l’orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie – « Highest Occupied Molecular Orbital ») et LUMO (l’orbitale moléculaire vide de plus basse énergie – « Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») des deux structures optimisées, sans et avec la correction de Hubbard. Elles sont montrées dans les figures 4.13 et 4.14 (structure I et II, respectivement). Pour des raisons de comparaisons, les niveaux HOMO et LUMO pour les calculs d’optimisation de géométrie (aux paramètres expérimentaux) sont aussi présentés.

Ces résultats montrent que, dans la structure I, la HOMO présente une contribution majoritaire des atomes de vanadium V2, avec les liaisons V2–O1 (vanadyl) et V2–O2’ (voir Fig. 4.2) créant un pont qui connecte les feuillets au travers des atomes d’Ag. De son côté, la LUMO pour cette structure est assez localisée sur les atomes de vanadium V1. Les états HOMO et LUMO restent inchangés avec l’optimisation de la cellule et sont pratiquement les mêmes que ceux obtenus avec la correction DFT+ U , ce qui pourrait impliquer que, dans cette structure, les différences dans les paramètres de

4.4 Calculs de structure électronique

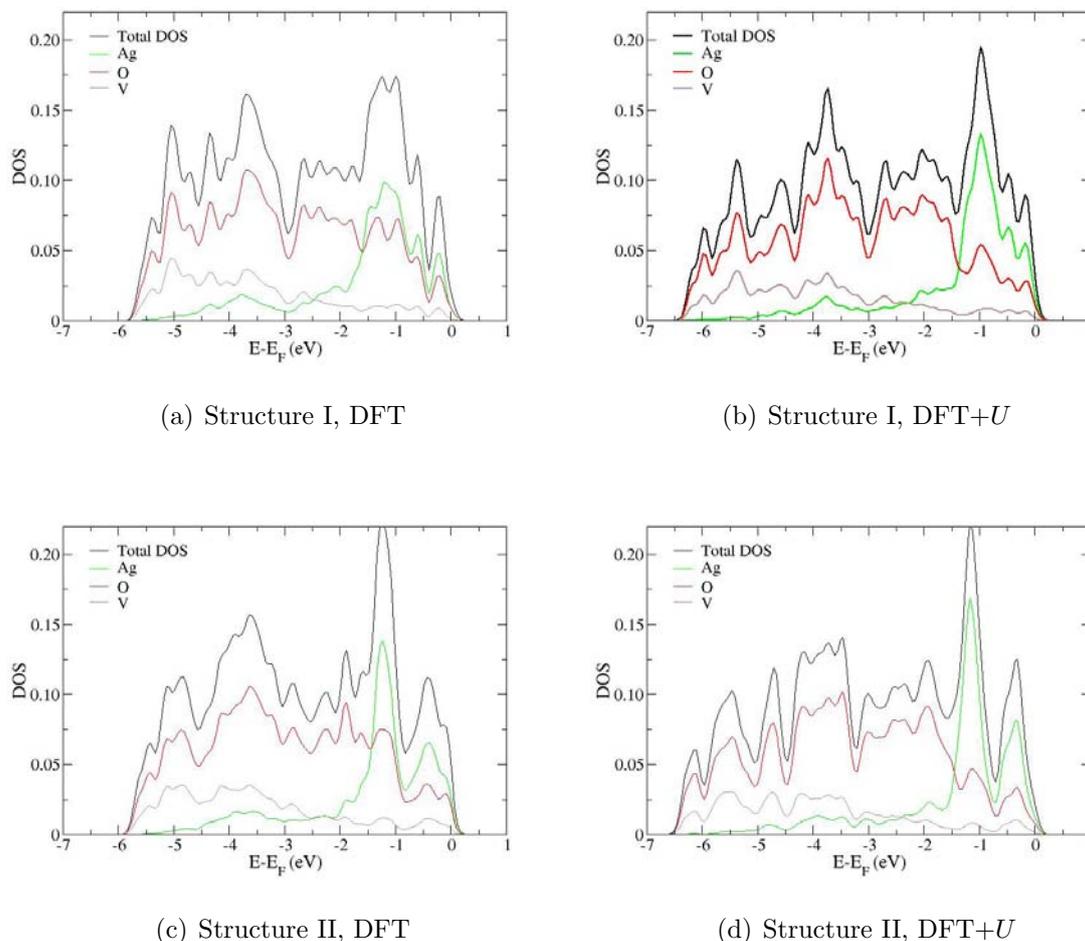
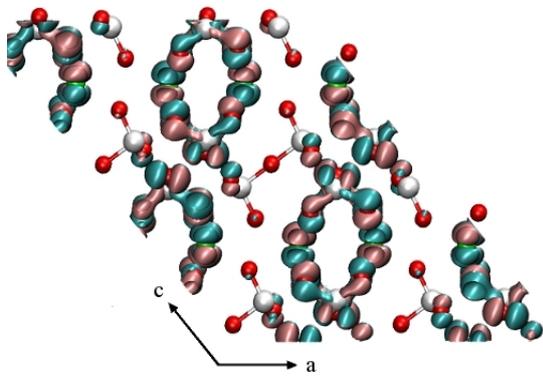


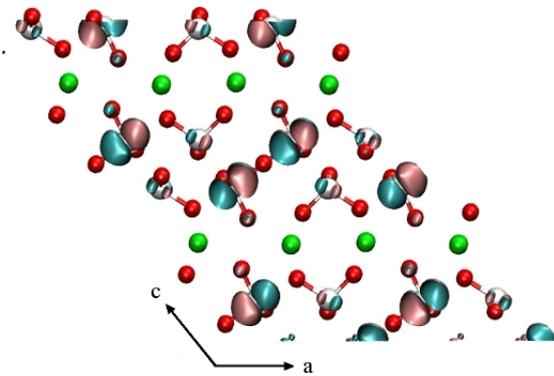
Fig. 4.12 – Densités d'états partielles normalisées pour les cellules optimisées en DFT et en DFT+ U ($U = 10.5$ eV) du SVO structures I et II.

maille de la cellule optimisée par rapport aux paramètres expérimentaux n'ont pas de conséquences sur la structure électronique du système autour du niveau de Fermi. La correction de Hubbard repousse donc la bande de conduction vers des énergies plus hautes, ce qui élargit le gap, mais elle ne change pas significativement les niveaux occupés de plus haute énergie. Cette observation est cohérente avec notre remarque préalable sur l'importance primordiale de la structure intra-feuillets dans ce système.

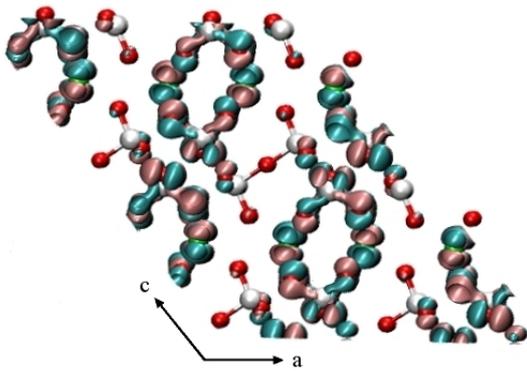
Dans la structure II, la LUMO présente les mêmes caractéristiques que dans la structure I. Cependant, contrairement à ce qui a été observé pour la structure I, dans la structure II, nous remarquons que la correction de Hubbard entraîne, cette fois-ci, un changement important dans la HOMO. En effet, pour la cellule optimisée au niveau DFT, la HOMO est fortement asymétrique, localisée sur quelques uns des atomes V2 et avec une contribution faible des atomes d'Ag. Dans ce cas, l'union des feuillets via les orbitales moléculaires des différentes liaisons impliquées n'est pas évidente. Avec



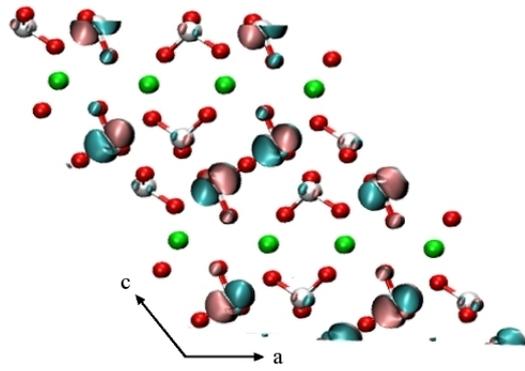
(a) HOMO, Géométrie optimisée DFT



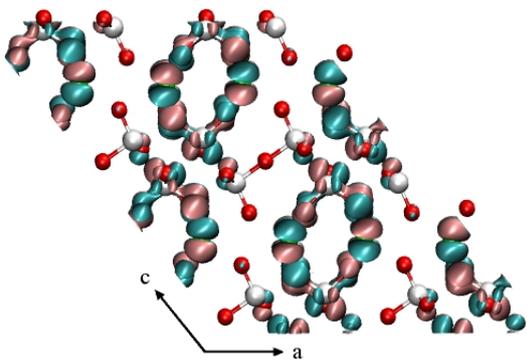
(b) LUMO, Géométrie optimisée DFT



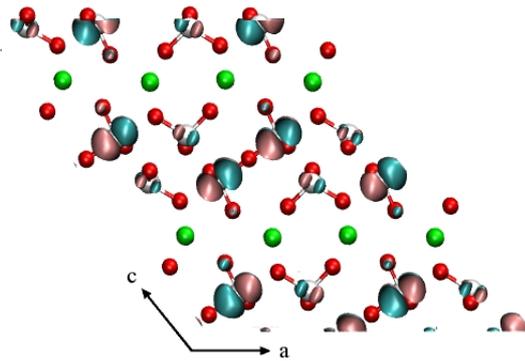
(c) HOMO, Cellule optimisée DFT



(d) LUMO, Cellule optimisée DFT



(e) HOMO, Cellule optimisée DFT+U



(f) LUMO, Cellule optimisée DFT+U

Fig. 4.13 – Isosurfaces ($0.01 |e|/\text{Å}^3$) des états correspondant aux HOMO et LUMO pour des calculs DFT et DFT+U ($U = 10.5$ eV) de SVO structure I.

4.4 Calculs de structure électronique

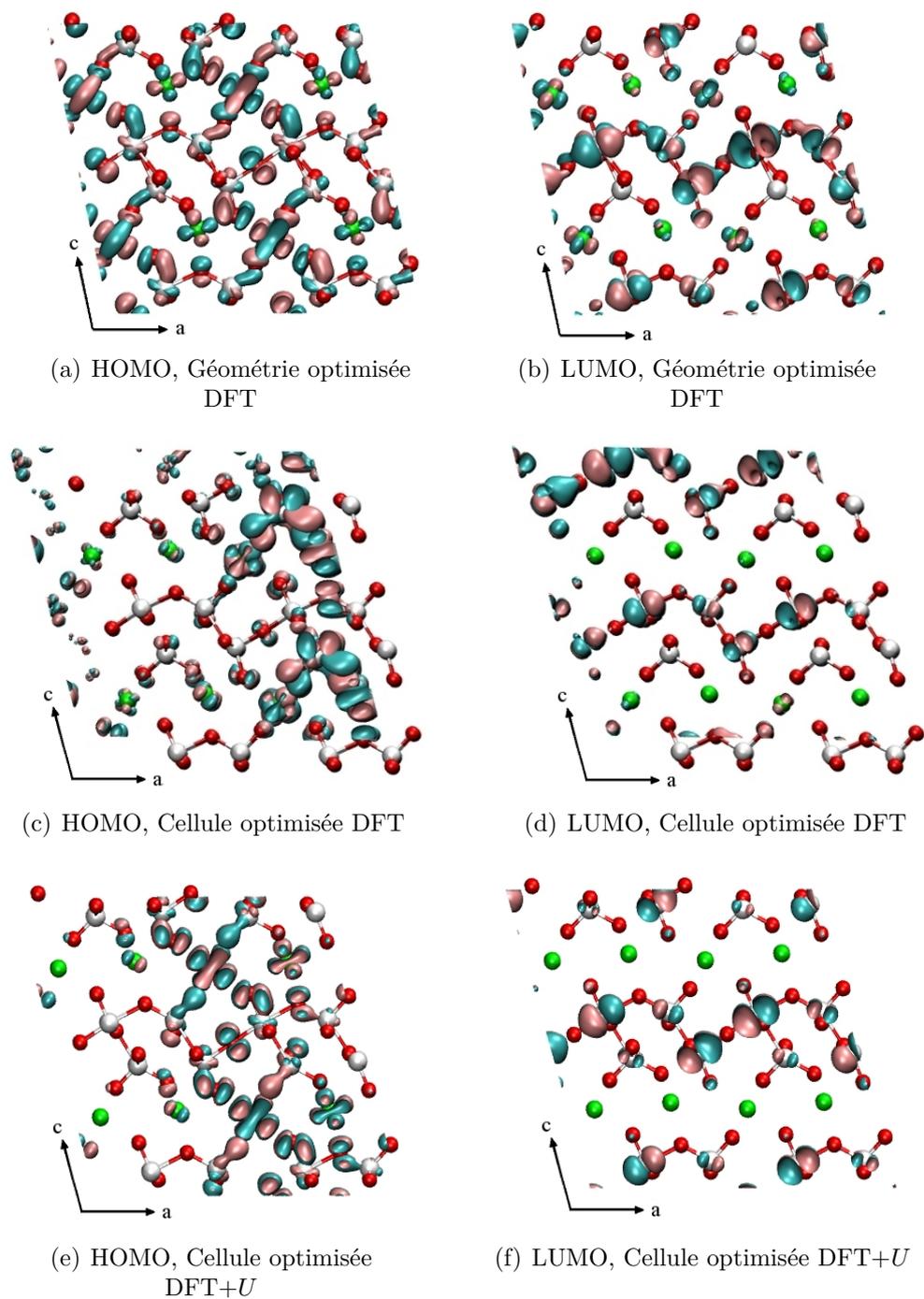


Fig. 4.14 – Isosurfaces ($0.01 |e|/\text{\AA}^3$) des états correspondant aux HOMO et LUMO pour des calculs DFT et DFT+U ($U = 10.5$ eV) de SVO structure II.

la correction DFT+ U , la HOMO devient plus symétrique et on retrouve la connexion inter-feuillets au travers des atomes d'argent via des liaisons partagées V2–O–Ag–O–V2, comme dans le cas de la structure I. D'ailleurs, les contributions atomiques dans la HOMO (DFT+ U) de la cellule optimisée de la structure II se rapprochent de celles obtenues pour la géométrie optimisée (Fig. 4.14(a)). Il faut signaler que ces observations ont été vérifiées pour des valeurs moins élevées du paramètre U . Les modifications structurales importantes observées lors de l'optimisation de la cellule ont des conséquences non-négligeables sur la structure électronique. Entre les résultats d'optimisation de cellule sans et avec la correction de Hubbard, c'est le paramètre \vec{a} qui montre l'écart le plus important. On peut donc penser que, dans cette structure, les interactions le long de la direction x semblent essentielles dans la description de ce système.

Le fait que la LUMO, dans tous les cas étudiés, présente une contribution importante sur les atomes de vanadium V1 suggère qu'il pourrait accepter un excès d'électrons dans le cas d'une insertion d'ions lithium lors du processus électrochimique dans une batterie. En fait, en regardant les charges sur les différents atomes, présentées dans le tableau 4.15 pour les calculs DFT et DFT+ U des deux structures, on remarque que, dans tous les cas, la charge moyenne des atomes de vanadium V1 est plus petite que celle des atomes V2. En général, la correction de Hubbard entraîne un transfert de charge des atomes de vanadium vers les atomes d'oxygène, ce qui est attendu du fait de la localisation des orbitales $V\ 3d$ induite par U et du renforcement des liaisons V–O qui en résulte. De ce fait, les atomes d'argent récupèrent, eux aussi, une partie de la charge, mais dans ce cas bien moins importante que dans le cas des oxygènes.

Les charges sur les atomes d'oxygène varient en accord avec leur coordination : plus l'atome d'oxygène a de liaisons, plus il devient négatif car sa charge est stabilisée par ses ligands. Cette tendance est proportionnelle aux distances de liaisons V–O : plus la distance V–O est courte, moins l'atome d'oxygène est négatif (la liaison est plus covalente).

Enfin, remarquons que, bien que les atomes de vanadium présentent des variations de charges, ces charges sont toutes cohérentes avec un seul état de valence. En effet, la population des états $3d$ du vanadium dans chaque cas, présentée dans le tableau 4.16, correspond à des atomes de vanadium pentacoordonnés et est cohérente avec les charges des oxygènes montrées dans le Tab. 4.15.

4.4.5 Insertion du Lithium

À partir des informations extraites de l'étude statique sur le SVO et des recherches bibliographiques réalisées sur le processus électrochimique de ce composé lors d'une

4.4 Calculs de structure électronique

Atome	Structure I		Structure II	
	DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U
Ag	0.646	0.599	0.612 (1) – 0.672 (2)	0.595 (1) – 0.631 (2)
V1	0.804	1.330	0.825	1.350
V2	0.767	1.296	0.813	1.319
O1(1)	-0.259	-0.402	-0.308	-0.440
O1(2)	-0.339	-0.475	-0.350	-0.484
O2	-0.366	-0.584	-0.350	-0.583
O2'	-0.453	-0.607	-0.449	-0.613
O3	-0.474	-0.711	-0.475	-0.710
O4	-0.508	-0.739	-0.523	-0.743

Tab. 4.15 – Charges de Mülliken des différents types d'atomes dans le SVO, structures I et II, pour des calculs d'optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV). Dans tous les cas, l'écart type est plus petit que 0.001. La numérotation des atomes d'oxygène correspond à celle présentée dans la figure 4.2, le nombre entre parenthèses indiquant le type de vanadium pour les oxygènes vanadyl (O1). Pour les charges des atomes d'argent de la structure II, le type d'atome est indiqué entre parenthèses (voir Fig. 4.9(b)–4.9(c)).

Atome	Structure I		Structure II	
	DFT	DFT+ U	DFT	DFT+ U
V1	1.8454	1.6715	1.8539	1.6774
V2	1.8682	1.6935	1.8521	1.6796

Tab. 4.16 – Populations des orbitales 3d du vanadium, V1 et V2 (Fig. 4.2), dans le SVO, structures I et II, pour des calculs d'optimisation de cellule DFT et DFT+ U ($U = 10.5$ eV).

x	Compositions selon [6]	Compositions selon [122]
0.5	$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{V}_4\text{O}_{11}$	$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{V}_4\text{O}_{11}$ N.P.)
1.0	$\text{LiAgV}_4\text{O}_{11}$ ($\text{LiAg}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ N.P.)	$\text{LiAgV}_4\text{O}_{11}$ ou $\text{LiAg}_{1.5}\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($\text{LiAg}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ N.P.)
2.0	$\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	$\text{Li}_2\text{AgV}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ N.P.)

Tab. 4.17 – Compositions possibles de composés $\text{Li}_x\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Li}_x\text{Ag}_{2-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$ selon les mécanismes de réaction de décharge proposés dans les références [6] et [122]. L'acronyme N.P. accompagnant les compositions entre parenthèses signifie « Non présent » et signale des compositions dont la présence au moment donné de la réaction a été rejetée. Les conclusions issues des deux études résumées ici sont, évidemment, contradictoires.

décharge en présence de lithium, nous avons défini un protocole de calcul permettant d'étudier ce processus. Il comprend la réalisation de calculs de structure électronique sur des composés $\text{Li}_x\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Li}_x\text{Ag}_{2-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$, pour $0.0 < x < 2.0$, correspondant à la première étape de la réaction dans la cathode. Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, ce mécanisme n'est pas encore bien compris.

Différentes compositions des composés modélisés peuvent être obtenues en faisant varier la concentration de lithium et en supposant soit un processus d'insertion du lithium avec déplacement de l'argent, soit un processus d'intercalation du lithium dans l'espace inter-feuillets, soit une combinaison des deux. Ainsi, dans les premières étapes de la décharge, le lithium rentrerait dans la structure, entraînant une réduction du vanadium ou de l'argent. Suivant le mécanisme proposé par Leising *et al.* [6] ou celui proposé par Sauvage *et al.* [122], la réduction d'un de ces types d'atomes serait privilégiée face à celle de l'autre type. Dans le cas d'un déplacement, les atomes d'argent acceptent l'excès d'électrons et, dans le cas d'intercalation, l'excès est accepté par les atomes de vanadium. Suivant l'une ou l'autre possibilité, ou en considérant les deux en même temps, des composés de stœchiométries différentes peuvent être obtenus pour une concentration de lithium donnée. Il existe, donc, un nombre réduit de possibilités pour les compositions des composés Li-SVO, en fonction de la nature du processus (déplacement avec réduction de l'argent ou intercalation avec réduction du vanadium), comme nous le montrons dans le tableau 4.17.

Nous présentons ici les résultats de calculs DFT d'optimisation de cellule réalisés sur des structures correspondant à la composition $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (cas d'intercalation d'un atome de lithium par cellule de base). Pour cette composition, l'atome de lithium a été initialement placé dans six positions différentes non équivalentes, montrées dans la figure 4.15, dans la structure I du SVO.

Après optimisation de cellule en DFT, nous avons trouvé que les structures où l'atome de lithium est dans les positions 3 (Fig. 4.15(c)) et 4 (Fig. 4.15(d)) sont instables et relaxent vers la structure de la position 2 (Fig. 4.15(b)). La structure de la position

4.4 Calculs de structure électronique

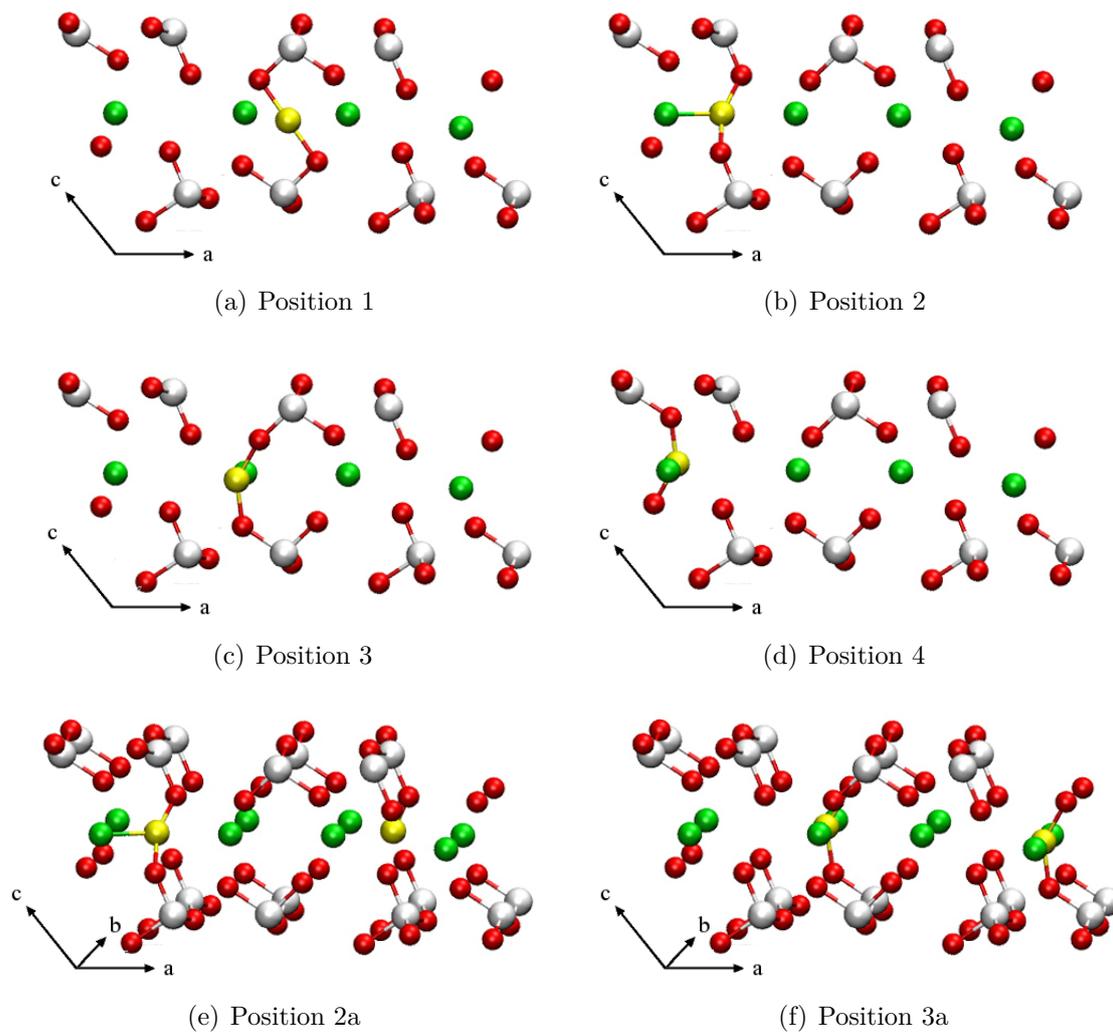


Fig. 4.15 – Structures hypothétiques du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ construites à partir de la structure I du SVO. Dans les structures 2a (e) et 3a (f) l'atome de lithium est placé dans des positions équivalentes alternées d'une cellule de base à la suivante.

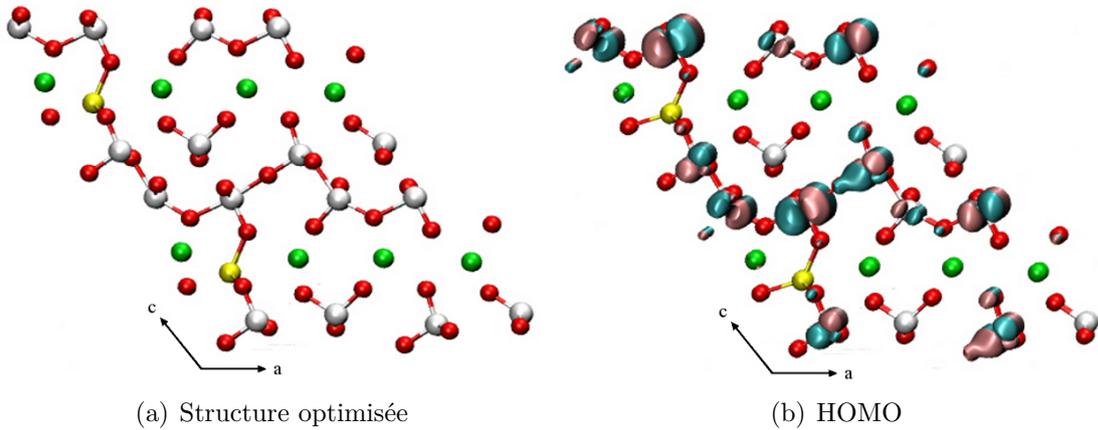


Fig. 4.16 – Cellule optimisée au niveau DFT et état HOMO correspondant ($0.01 |e|/\text{Å}^3$) du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$.

3 alternée (Fig. 4.15(f)) relaxe vers une structure équivalente à celle de la position 2 alternée (Fig. 4.15(e)). Ainsi, seules les positions 1, 2 et 2a s'avèrent stables (figures 4.15(a), 4.15(b) et 4.15(e), respectivement), la structure de la position 2 étant 4.01 meV/at plus stable que la structure de la position 1 et 3.50 meV/at plus stable que celle de la position 2a.

Dans les calculs DFT+ U , nous avons trouvé que la valeur de $U = 10.5$ eV que nous avons utilisée pour les calculs du SVO n'est pas adapté au calcul de structure électronique pour les composés $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Cet effet est attribué à la valeur élevée du paramètre U dans notre cas. Souhaitant pourtant évaluer les possibles effets de la correction de Hubbard dans ces structures, nous avons réalisé les calculs avec une valeur de U moins élevée, de 6.0 eV, qui ne pose pas d'inconvénients dans la convergence du cycle SCF. Dans ces calculs DFT+ U , nous avons trouvé les mêmes résultats que dans les calculs DFT en ce qui concerne la stabilité relative des différentes structures proposées.

S'agissant d'une étude qui vient d'être démarrée, nous ne discutons pas ici des propriétés géométriques des structures stables du $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, mais limitons la présentation de ces résultats à l'étude de leur structure électronique. Dans la figure 4.16(b), nous montrons la cellule optimisée et la HOMO du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, structure au lithium dans la position 2, calculées en DFT (les résultats en DFT+ U sont essentiellement les mêmes).

De la figure 4.16(a), nous remarquons que la cellule optimisée la plus stable du composé $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ garde la structure en feuillets du SVO, structure I, avec les atomes d'argent dans des canaux orientés le long du paramètre \vec{b} . Les positions des atomes d'argent restent très proches de celles du SVO, qui sert d'hôte aux ions lithium. Ces derniers entrent dans la structure adoptant des positions où ils sont entourés par quatre

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

atomes d'oxygène, avec des environnements tétraédriques. Encore plus intéressant, la HOMO de cette structure (Fig. 4.16(b)) est délocalisée sur les atomes de vanadium V1. D'ailleurs, une première observation des charges électroniques sur les atomes (non présentées ici) montre une légère augmentation de la charge pour les deux types d'atomes de vanadium, par rapport aux valeurs dans le SVO. Cette augmentation est plus importante pour les V1.

Nos premiers résultats sur le $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ nous permettent donc d'affirmer que, dans ce composé, la densité électronique additionnelle introduite par les atomes de lithium est principalement répartie sur les atomes de vanadium V1. Ces observations soutiennent l'hypothèse que la réduction du vanadium a lieu avant celle de l'argent, en accord avec ce qui a été trouvé par Sauvage *et al.* [122]. De plus, nous pouvons également préciser que cette réduction concerne en premier lieu les atomes de vanadium de type V1.

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

La position du métal dans le réseau cristallin est une caractéristique très importante dans les composés d'oxyde de vanadium utilisés comme matériaux d'électrode. En fait, l'efficacité et la réversibilité du mécanisme de déplacement dans une batterie au lithium dépendent de la stabilité des cations métalliques remplacés par le lithium, qui sont délocalisés dans la structure [140, 145, 159]. Il est donc intéressant de faire une étude dynamique permettant de mettre en évidence l'existence ou l'absence de la délocalisation des ions Ag dans $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Par ailleurs, le problème de la stabilité relative des structures I et II de l' $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO) reste ouvert après les calculs statiques que nous avons réalisés. Une étude de ce système en conditions de pression et température proches de l'expérience pourrait aider à clarifier ce point.

Nous avons ainsi réalisé des calculs de dynamique moléculaire (DM) *ab initio* (voir Chapitre 2, § 2.2) sur les structures I et II du SVO. Pour ces calculs, nous avons utilisé le code CP2K qui permet de réaliser des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (§ 2.2.1) dans l'ensemble isotherme-isobare (*NPT*) à taille et forme de cellule variable. L'implémentation de ce code de DM est basée sur l'algorithme développé par Tuckerman *et al.* [160] et utilise les équations de mouvement de Martyna *et al.* [64]. Une explication détaillée de cette implémentation peut être trouvée dans la référence [161].

Le SVO a sa première transition de phase à une température de 545 °C et son point de fusion est ~ 640 °C [6] à pression ambiante. Nous avons donc choisi de réaliser nos simulations de DM à une température de 27 °C (300 K) et une pression de 0 bar, où

le système devrait montrer un comportement stable. Les simulations ont été mises en œuvre pour les structures I et II du SVO, avec et sans la correction DFT+ U . Cette partie de notre étude est en cours de réalisation. Néanmoins, nous avons déjà obtenu des résultats préliminaires intéressants pour certaines de ces simulations. Ces résultats partiels sont présentés dans ce qui suit.

4.5.1 Choix des paramètres de simulation

Masses des thermostats et du barostat

Dans nos simulations, nous avons utilisé la méthode des chaînes de Nosé-Hoover avec une longueur de chaîne égale à 3. Martyna *et al.* [64] établissent les relations suivantes pour les masses du premier thermostat, Q_η , et du barostat, Q_ϵ , (voir Chapitre 2, § 2.1.2) :

$$Q_\eta = N_f k_B T / \omega^2, \quad Q_\epsilon = (N_f + d) k_B T / \tau^2 \quad (4.5)$$

où N_f est le nombre de degrés de liberté du système et ω et τ sont les fréquences associées aux fluctuations du thermostat et du barostat, respectivement. Ces fréquences sont à estimer en fonction des propriétés du système et sont définies, dans le module QUICKSTEP de CP2K, par des constantes de temps.

La constante de temps pour le thermostat a été estimée à partir de la bande de fréquence de vibration la plus petite du système (Chap. 2, page 61), de façon à ce que le système et le thermostat soient correctement couplés. Une fréquence de $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ a été choisie d'après les spectres infra-rouges disponibles dans la littérature pour le SVO [6, 10]. Pour cette fréquence, on obtient une constante de temps égal à 70 fs. De son côté, la constante de temps pour le barostat dépend de la taille de la boîte de simulation et de la vitesse du son dans le matériau, permettant de coupler le barostat avec les vibrations lentes du réseau. La vitesse du son dans le SVO étant inconnue, nous avons estimé la constante de temps de barostat à partir de la valeur de la vitesse du son dans V_2O_5 ($3200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [162]). Une constante de temps égale à 500 fs a été choisie à partir de cette valeur et la dimension la plus longue de la cellule ($\vec{a} \sim 16 \text{ \AA}$) en utilisant la relation $\tau = L/c$ (Chap. 2, page 65). Les constantes de temps ainsi choisies sont du même ordre de grandeur que les constantes utilisées pour des simulations de DM NPT de l'eau avec CP2K [161].

Cellule de référence

Dans les simulations réalisées, le volume de la cellule change à chaque pas pour permettre la relaxation de la cellule dans toutes les directions. À cause de ce changement du volume, la grille utilisée pour le calcul numérique du terme d'échange et corrélation

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

et du potentiel d’Hartree (voir eq. (4.4)) doit être générée à chaque pas. Le nombre de points de la grille peut être maintenu constant via la définition d’une cellule de référence de taille constante. La grille est générée à partir de cette cellule de référence et est ensuite adaptée à la taille instantanée de la cellule de simulation [161].

Dans notre cas, nous avons utilisé une cellule de référence avec des paramètres $n_u^{CR} = 1.05 \cdot n_u$ ($n = a, b, c$; $u = x, y, z$) à partir des paramètres de la cellule optimisée du système. Ce choix prend en compte une dilatation raisonnable de la cellule à la température considérée et résulte en un *cutoff* effectif plus grand que celui utilisé dans les calculs statiques. Ceci garantit une bonne convergence en énergie le long de la simulation, même si les changements de volume sont non-négligeables.

Pas de temps

À partir des résultats de simulations courtes réalisées lors de la phase de tests dans le SVO structure I, nous avons choisi un pas de temps de 0.5 fs pour nos simulations. Comme nous le verrons par la suite, ce pas de temps constitue un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats pour notre système.

4.5.2 Équilibration du système

L’adéquation des paramètres de simulation choisis a été confirmée par un calcul DFT+ U de dynamique moléculaire du système $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, structure I. Dans les figures 4.17 et 4.18, nous montrons l’évolution des variables thermodynamiques et des paramètres de maille lors des 2 premières picosecondes de simulation.

Le système atteint la température d’équilibre imposée (300 K) dans les premiers 0.5 ps de simulation (Fig. 4.17(a)). À partir de ce temps, la température oscille avec une amplitude de ± 50 K. La pression (Fig. 4.17(b)) présente, depuis le début de la simulation, des fluctuations de l’ordre de 10 kbar autour de la valeur imposée de 0 bar. Les fluctuations de température et de pression sont dues à l’interaction des thermostats et du barostat avec le système et sont représentatives des fréquences de couplage choisies. L’échange d’énergie se fait de sorte que la température et la pression moyennes soient égales aux valeurs imposées et le système évolue sous cette condition. L’ordre de grandeur des fluctuations de température et pression observé dans cette simulation et le fait que la valeur moyenne de ces variables ne montre aucune dérive confirme que les constantes de temps choisies sont correctes pour ce système.

De la figure 4.17(d), nous remarquons que la quantité conservée s’équilibre, dans un premier moment, en même temps que la température. Cependant, elle présente ensuite une certaine dérive le long de la simulation. Cette dérive est due à la présence des

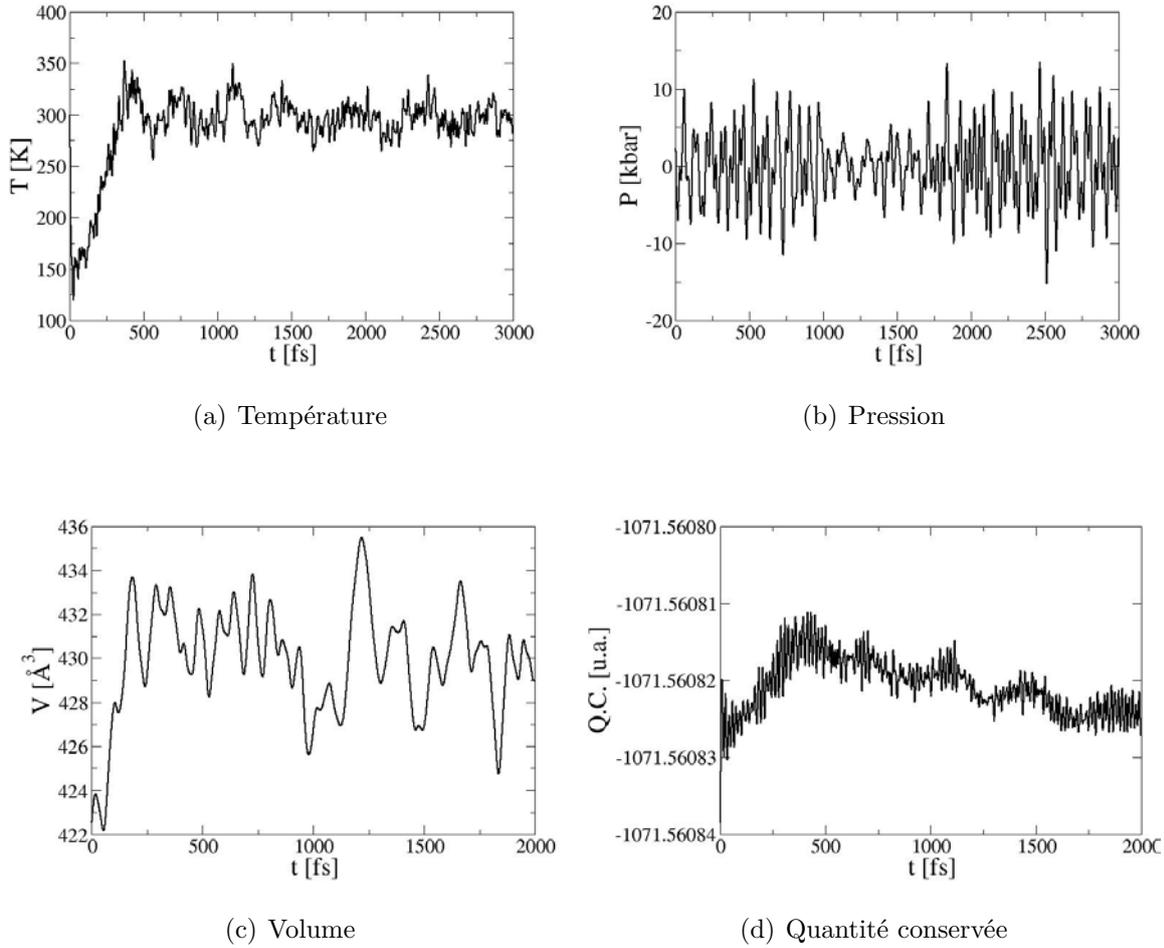


Fig. 4.17 – Évolution des variables thermodynamiques pendant une simulation de DM DFT+U du SVO structure I dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).

thermostats et du barostat qui rendent cette quantité difficile à maintenir constante sur des trajectoires longues (voir Chap. 2, § 2.1.2). Parmi tous les calculs de DM que nous avons réalisés, celui-ci présente la dérive en énergie la plus importante. Dans ce cas, la quantité conservée dérive d'environ 10^{-5} u.a./ps $\simeq 1.3 \cdot 10^{-4}$ eV/ps, ce qui est dans la limite de l'erreur de calcul pour les calculs statiques. La dérive étant négligeable, elle ne devrait en principe pas affecter les résultats de la dynamique.

Enfin, la cellule dilate dans les premiers moments de la simulation par rapport à son volume à 0 K, comme conséquence de la différence importante de température (Fig. 4.17(c)). Une fois atteint l'équilibre thermique, le volume de la cellule fluctue autour d'une valeur stable ($\sim 430 \text{ \AA}^3$). Les paramètres de cellule fluctuent eux aussi autour de valeurs moyennes stables (voir figure 4.18). Les paramètres \vec{a} (Fig. 4.18(a)) et \vec{c} (Fig. 4.18(c)) prennent des valeurs plus grandes que leurs valeurs à l'équilibre à 0 K, tandis que la valeur de \vec{b} (Fig. 4.18(b)) présente des variations très petites. L'angle

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

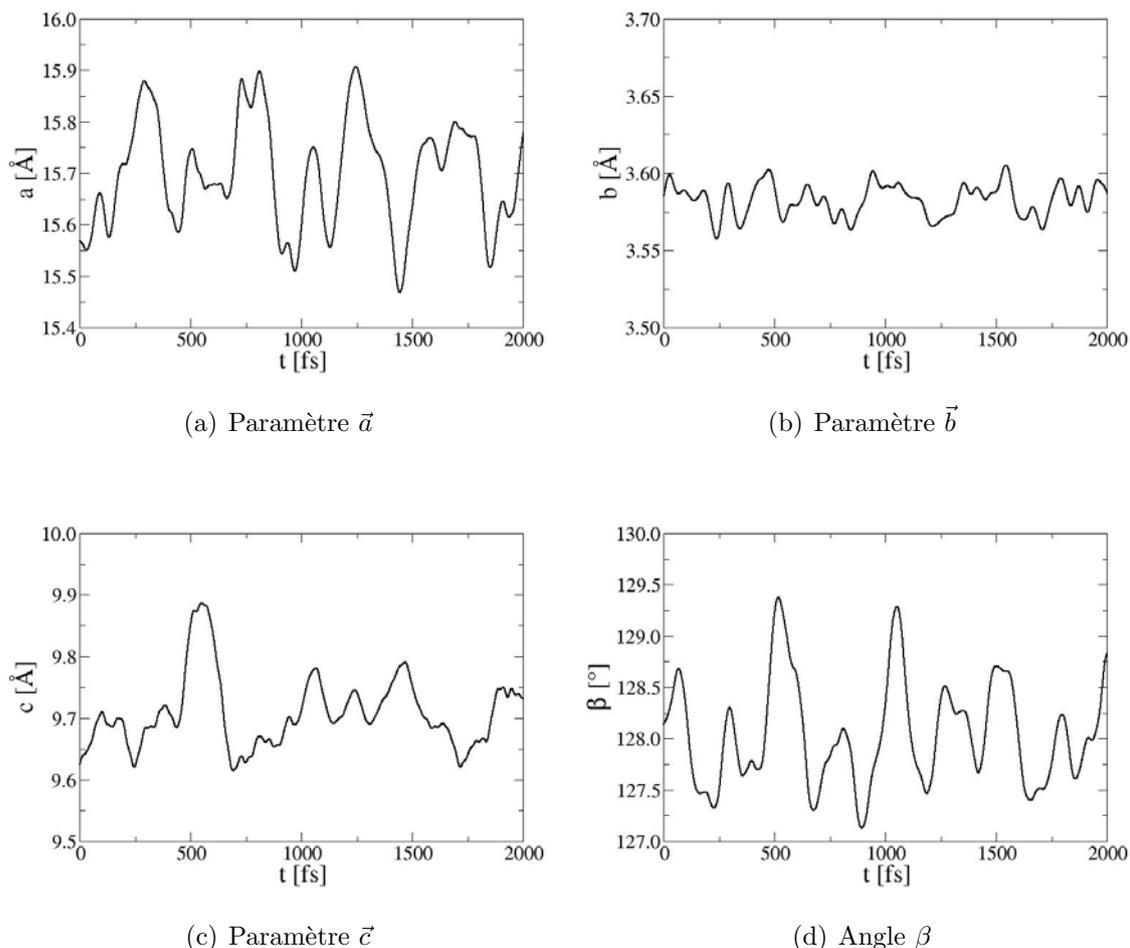


Fig. 4.18 – Évolution des paramètres de maille pendant une simulation de DM DFT+U du SVO structure I dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).

monoclinique (Fig. 4.18(d)) présente aussi des variations légères.

4.5.3 Premiers résultats

SVO structure I, DFT

Dans la simulation de DM du SVO estructura I en DFT, le système se montre complètement instable. Sur un temps d'environ 2 ps, le système dissocie et le volume de la cellule diverge. Plusieurs pistes ont été explorées pour trouver les sources d'erreur possibles dans la simulation menant à ce résultat.

D'abord, le critère de convergence du cycle SCF a été diminué pour vérifier si la structure électronique du système est bien convergée et qu'elle ne s'éloigne pas, de plus en plus, de la surface de Born-Oppenheimer au cours de la dynamique. La quantité conservée n'a montré, alors, aucune dérive, mais la dynamique était toujours instable.

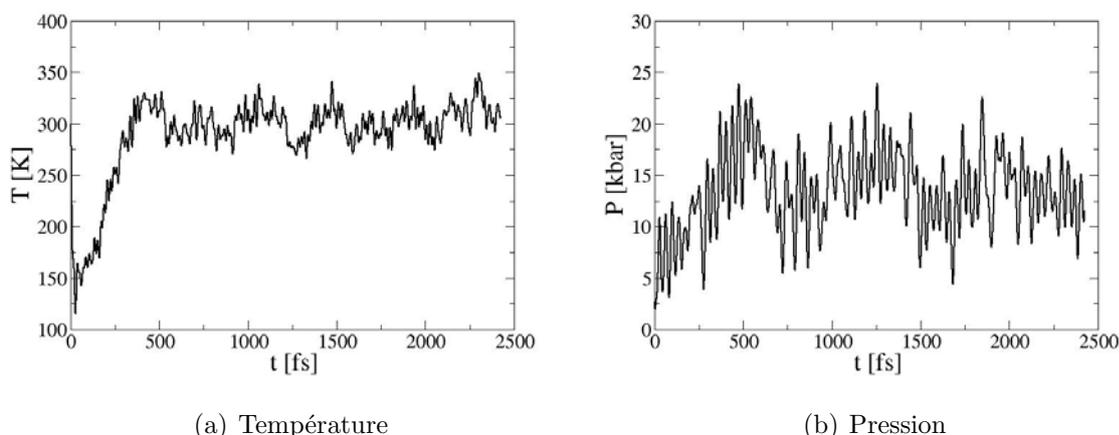


Fig. 4.19 – Évolution des variables thermodynamiques pendant une simulation de DM DFT du SVO structure I dans l'ensemble canonique (NVT).

Ensuite, une cellule de référence plus grande (de paramètres 10% plus longs que les paramètres de la cellule initiale) a été utilisée pour assurer la convergence de la base d'ondes planes. Ce changement a uniquement retardé la dissociation du système. Enfin, pour évaluer la possibilité d'une influence des thermostats et/ou du barostat dans la stabilité de la dynamique, nous avons réalisé une simulation équivalente dans l'ensemble canonique (NVT). Dans cette simulation, le système est stable (voir figure 4.19) mais présente une pression non négligeable (~ 15 kbar) dans les directions des paramètres de la cellule, reflet des contraintes de volume imposées. Cette simulation ne montre aucune caractéristique amenant à penser que les thermostats sont responsables de l'instabilité du système dans la simulation à NPT .

D'autres pistes doivent encore être explorées. Si le système est très sensible aux changements de température, il est possible que le changement violent de la température du système de 0 K à 300 K soit la cause de l'instabilité observée dans cette simulation. Dans ce cas, une équilibration par « recuit simulé » (*simulated annealing*), par exemple, devrait éliminer le problème. Par ailleurs, l'existence d'une erreur dans le code CP2K est improbable du fait qu'aucun des autres calculs réalisés présente le problème trouvé dans ce cas-ci. Pourtant, c'est une possibilité que nous souhaitons explorer en réalisant le même calcul avec un autre code de simulation.

SVO structure I, DFT+ U

Dans la DM DFT+ U , nous avons accumulé des trajectoires sur une durée de 3 ps et, durant ce temps, la structure I est restée stable. Comme il a déjà été montré (Fig. 4.18), la cellule dilate lors de l'équilibration et ensuite fluctue autour d'un volume

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

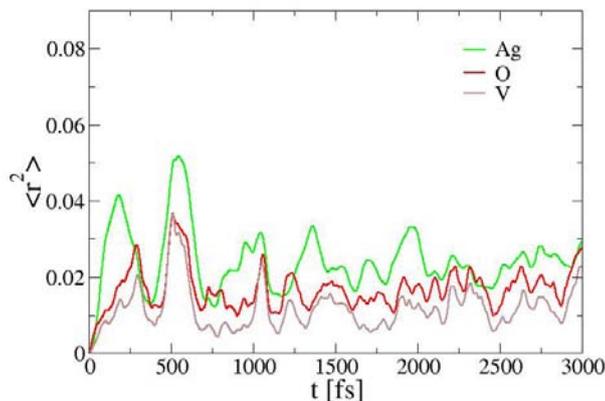


Fig. 4.20 – Déplacement carré moyen des différentes espèces atomiques du SVO structure I pendant une simulation de DM DFT+U dans l'ensemble isotherme-isobare (*NPT*).

moyen de 430.359 \AA^3 (+1.86% sa valeur initiale). Les paramètres \vec{a} et \vec{c} s'allongent ($\langle a \rangle = 15.711 \text{ \AA}$, +0.91%; $\langle c \rangle = 9.708 \text{ \AA}$, +0.87%) tandis que le paramètre \vec{b} reste essentiellement le même ($\langle b \rangle = 3.582 \text{ \AA}$, -0.08%). Ces différences dans les paramètres de maille, reflet de la nature des interactions atomiques, montrent la même tendance que dans les calculs statiques.

Dans la figure 4.20, nous montrons les déplacements carrés moyens ($\langle r^2(t) \rangle$) des trois types d'atomes dans le système. D'après cette figure, on remarque que les atomes d'argent présentent un déplacement plus important que celui des atomes d'oxygène et de vanadium. D'ailleurs, les fluctuations des atomes de vanadium et d'oxygène sont parfaitement corrélées, tandis que les atomes d'argent semblent suivre moins exactement ce mouvement.

En effet, en regardant l'évolution de la configuration du système pendant la simulation, un mouvement en hélice des Ag autour de leurs positions d'équilibre est observé. Ce mouvement peut être décrit comme un mouvement circulaire dans le plan xz couplé avec un mouvement de va-et-vient parallèle à la direction y . Comme résultat de ce mouvement composé, la position des atomes d'argent se montrerait légèrement diffuse dans des mesures cristallographiques. C'est, en effet, ce que l'on trouve dans le cas d'autres composés structurellement similaires (le AgV_2O_5 , par exemple [140]). Néanmoins, on ne peut pas parler ici de délocalisation des ions car leurs positions moyennes restent approximativement constantes le long de la simulation.

SVO structure II, DFT

La simulation de DM DFT du SVO structure II a été réalisée pour une durée de 5.2 ps. Le système se montre stable avec une dilatation du volume de la cellule de +1.19%

(volume moyen égal à 450.096 \AA^3) par rapport à sa valeur initiale. Les paramètres ont les valeurs moyennes suivantes : $\langle a \rangle = 16.187 \text{ \AA}$ (+0.30%), $\langle b \rangle = 3.556 \text{ \AA}$ (-0.45%) et $\langle c \rangle = 8.110 \text{ \AA}$ (+1.55%). L'évolution des paramètres de maille est montrée dans la figure 4.21. La dilatation de la cellule, ainsi que les fluctuations des valeurs des paramètres autour de leurs valeurs d'équilibre, sont dans l'ordre de grandeur attendu. On remarque que, contrairement au cas de la structure I, le paramètre \vec{a} ne présente pas de dilatation importante.

Pour cette structure, nous avons calculé le déplacement carré moyen des atomes d'argent Ag1 et Ag2 (117), ainsi que celui des atomes d'oxygène et de vanadium. Nous pouvons voir (figure 4.22) que le déplacement des Ag1 (les atomes à 6 liaisons Ag-O) est bien plus important que celui des autres atomes. Cette différence dans le déplacement des deux types d'atomes d'argent peut être lié aux différences dans leurs environnements, comme c'est le cas pour d'autres composés à structure similaire où des atomes aux environnements cristallographiques différents présentent différents degrés de délocalisation [140, 145].

En effet, dans cette structure, nous observons que les atomes d'argent Ag1 se délocalisent le long des canaux parallèles au paramètre \vec{b} . Dans la figure 4.23, nous présentons ce résultat grâce à une séquence d'images permettant d'apprécier la diffusion de ces atomes. Dans cette figure, nous avons marqué deux atomes différents d'argent, l'un en violet et l'autre en bleu. L'atome marqué en bleu est celui qui présente la diffusion la plus évidente. Initialement (Fig. 4.23(a)), et juste après équilibration du système à la température fixée, cet atome se trouve dans une position très proche de sa position initiale. Plus tard dans la simulation (Fig. 4.23(b)), l'atome en est assez éloigné. Il bouge le long de \vec{b} avec un mouvement de va-et-vient, mais aussi avec un déplacement absolu positif. À un certain moment de la simulation (Fig. 4.23(c)), l'atome quitte sa cellule initiale et passe à la cellule voisine. Pendant ce temps, la diffusion de l'autre atome marqué dans la figure 4.23 est bien moins importante que celle de l'atome en bleu et a lieu dans le sens contraire. Avec une trajectoire plus longue, il est probable que tous les atomes d'argent présenteront une diffusion plus importante.

SVO structure II, DFT+ U

Les calculs du SVO structure II avec le paramètre $U = 10.5 \text{ eV}$ présentent des problèmes de convergence des cycles SCF équivalents à ceux observés sur les composés avec du lithium, dûs à la valeur élevée de U , et n'ont pas pu être réalisés jusqu'à maintenant. Nous réalisons à l'heure actuelle des calculs statiques avec différentes valeurs de U pour tester sa convergence et évaluer les effets de U sur cette structure. Nous réaliserons ensuite des comparaisons avec les résultats des tests de convergence en U de

4.5 Calculs de Dynamique Moléculaire

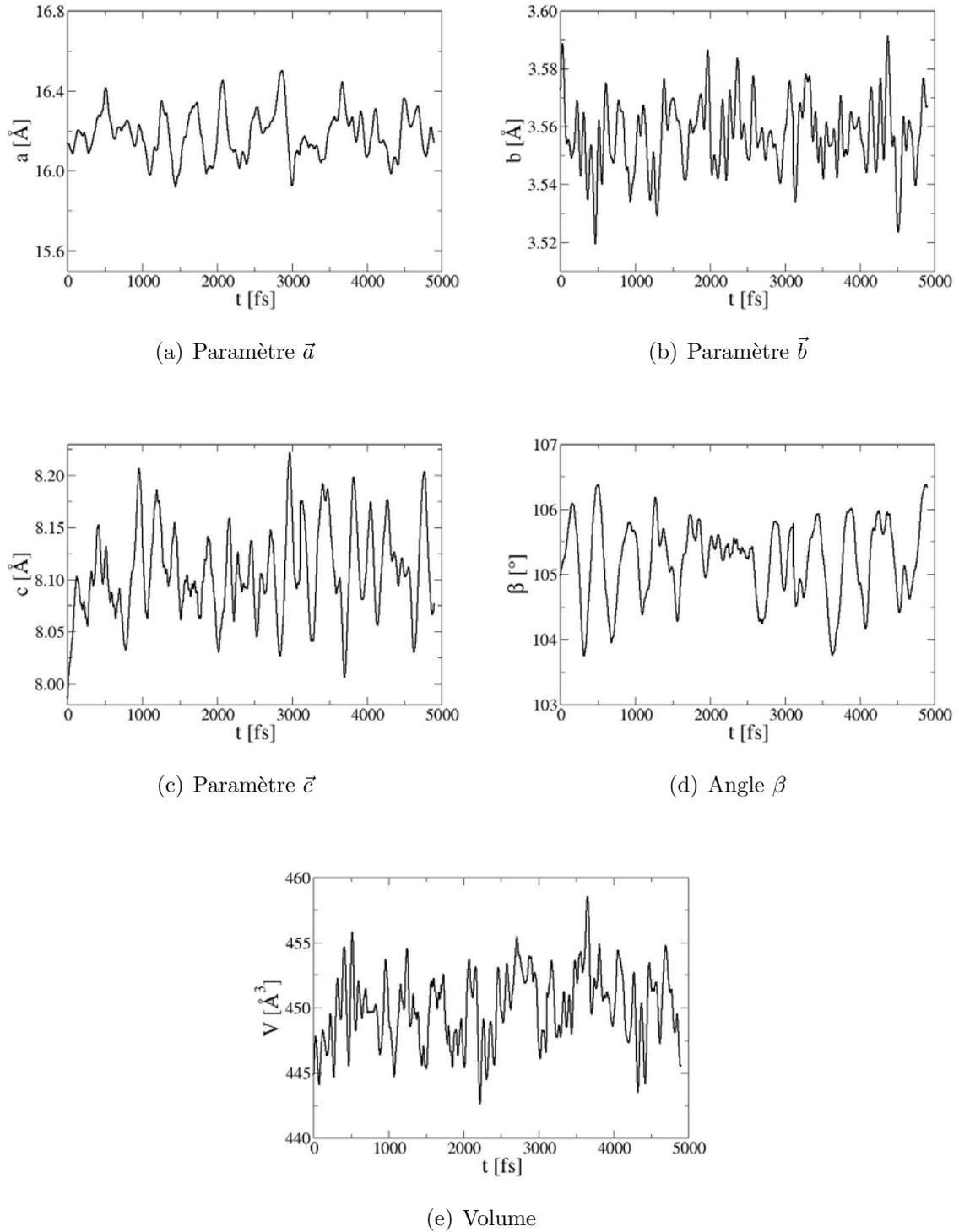


Fig. 4.21 – Évolution des paramètres de maille pendant une simulation de DM DFT du SVO structure II dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).

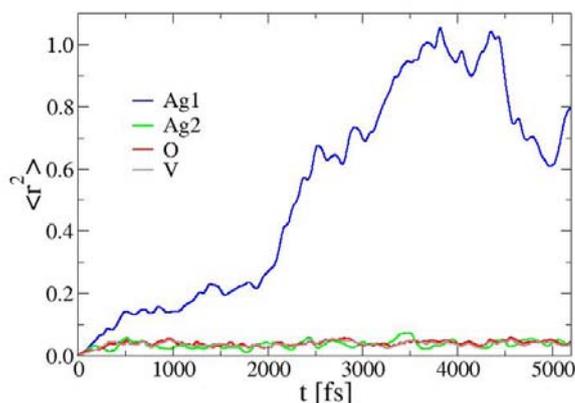


Fig. 4.22 – Déplacement carré moyen des différentes espèces atomiques du SVO structure II pendant une simulation de DM DFT dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT).

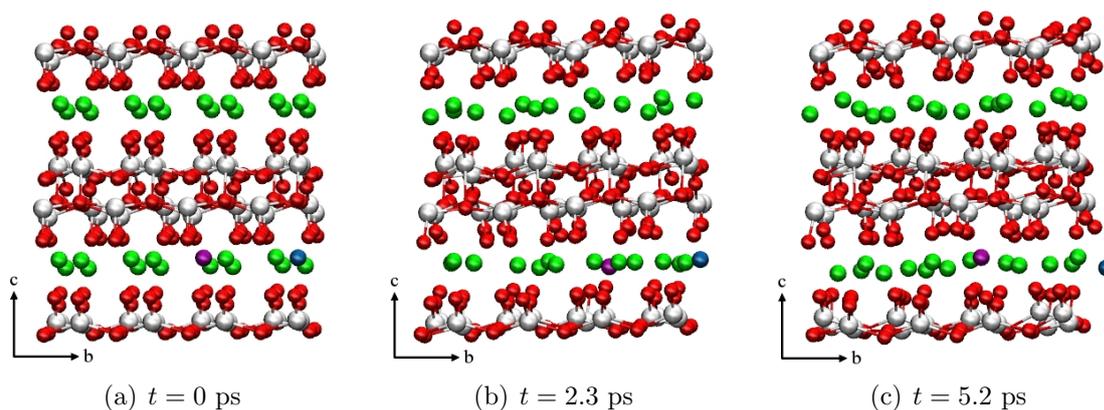


Fig. 4.23 – Diffusion d'un atome d'argent dans le SVO structure II pendant une simulation de DM DFT dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT). Les images correspondent à différents temps de simulation. Deux atomes d'argent qui diffusent sont colorés différemment des autres. L'atome d'argent dont le déplacement est plus important est en bleu.

4.6 Conclusions et perspectives

la structure I et essaierons de choisir une valeur convenable pour les deux structures.

Malgré cet inconvénient et le fait que, d'après les résultats des calculs statiques présentés dans ce travail, la correction U semble importante pour décrire le système $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, nous considérons que les résultats des calculs dynamiques en DFT pour cette structure ne sont pas incorrects. Le résultat surprenant de la délocalisation des ions Ag dans cette structure peu commune, jamais observée pour cette composition de SVO, est expliqué par les environnements différents des Ag dans la structure. Les deux types d'atomes d'Ag ont été clairement identifiés dans les deux calculs, DFT et DFT+ U . Ceci signifie que cette caractéristique de la structure, partagée avec son analogue $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, n'est pas affectée par les changements dans la structure électronique introduits par U . Ainsi, on peut s'attendre à ce que la correction de Hubbard ne modifie pas ce résultat dans les calculs dynamiques. Cependant, une fois les tests réalisés sur les valeurs de U pour cette structure, nous envisageons de vérifier cette affirmation par une simulation de DM en DFT+ U .

4.6 Conclusions et perspectives

Pour cette étude théorique des systèmes SVO, nous avons mis au point un protocole de calcul et d'analyse de résultats qui nous a permis de mieux comprendre les implications des approximations faites au niveau de théorie employé et de choisir les méthodes les plus appropriées pour l'étude du système. C'est ainsi que des paramètres de calcul, comme le choix de l'ensemble et la taille de la base et des pseudopotentiels, ainsi que l'adéquation de la taille de la cellule modèle utilisée, ont été déterminés pour l'obtention de résultats précis pour ce système aux niveaux DFT/PBE et DFT+ U /PBE.

Nous avons trouvé qu'une description théoriquement correcte de la structure électronique de ces systèmes peut être obtenue avec la méthode DFT+ U , où la correction U est appliquée aux orbitales $3d$ du vanadium. Une valeur optimale de $U = 10.5$ eV a été obtenue de façon empirique pour la structure I du SVO. Avec cette valeur, les calculs de structure électronique ont montré que les paramètres de maille expérimentaux des structures I et II du SVO sont mieux reproduits avec cette approche. De leur côté, les changements introduits par U dans la structure électronique des composés étudiés ne sont pas négligeables, mais ils ne sont pas indispensables dans ce cas. Dans nos calculs de dynamique moléculaire, cette valeur de U entraîne des incohérences rendant impossible le calcul de la structure électronique pour la structure II. Ce résultat, un peu étonnant du fait de la très grande similitude structurale de ces deux structures du SVO, contredit l'hypothèse de la transférabilité de la valeur de U et nous invite à chercher plus profondément dans les modifications introduites par cette approche au

niveau de la structure électronique des composés étudiés.

Nos résultats aident à clarifier en partie la controverse relative à la structure cristalline du SVO. Parmi les trois structures rapportées pour ce composé, seules les structures I et II sont stables. Cependant, dans l'état actuel d'avancement du projet, il n'a pas encore été possible de lever l'ambiguïté sur la stabilité relative de ces deux structures. Dans nos calculs, la structure II du SVO se présente comme une structure hypothétique avec des propriétés structurales similaires à celles d'autres composés analogues existants et qui ont des comportements électrochimiques intéressants vis-à-vis du lithium. Ainsi, d'après nos résultats pour cette structure, elle serait potentiellement utile comme matériau d'électrode pour des batteries au lithium rechargeables. Néanmoins, des calculs supplémentaires doivent être réalisés pour confirmer cette hypothèse. Notamment, des calculs de dynamique moléculaire DFT+ U sont envisagés et, dans ce but, des calculs statiques additionnels sont réalisés à l'heure actuelle pour déterminer une valeur pour le paramètre de Hubbard qui soit utilisable dans toutes les structures du composé $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$.

Les calculs de DM de la structure I sont instables si la correction de Hubbard n'est pas utilisée. Après réalisation de plusieurs tests de convergence et de recherche de possibles erreurs dans la dynamique, les facteurs entraînant cette instabilité qui mène le système à une dissociation complète, soit de caractère technique, physique ou théorique, nous échappent encore. D'autres tests, notamment l'équilibration du système par recuit simulé et l'utilisation d'un autre code de calcul, ont déjà été prévus et seront réalisés prochainement.

Dû à son caractère innovant, cette étude constitue une contribution importante pour la continuation des recherches sur le sujet. Les perspectives sont, donc, très amples. En plus de ce qui a été déjà mentionné, nous souhaitons continuer notre étude sur les composés $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ et d'autres à plus grande concentration de lithium. Les résultats des calculs statiques peuvent être confrontés à des données expérimentales (par exemple, à des spectres IR pour différentes étapes de la décharge disponibles dans la littérature [6]). Des calculs de DM *ab initio* sont également envisagés dans ce cas pour étudier la mobilité des métaux, en comparant les résultats pour des systèmes à différentes concentrations d'ion Li. Enfin, des composés mixtes $\text{Ag}_x\text{Cu}_y\text{V}_4\text{O}_{11}$, pour lesquels des informations structurales et physico-chimiques ont été obtenues par des expérimentateurs au CEMES, seront également étudiés.

Chapitre 5

Étude de l'effet tunnel dans un puits de potentiel métastable

Jusqu'ici, nous avons utilisé les méthodes *ab initio* et DFT dans le calcul de structure électronique de deux systèmes chimiques complexes et nous avons appliqué la dynamique moléculaire *ab initio* à l'un d'entre eux. Ces systèmes ont été étudiés dans l'approximation de Born-Oppenheimer et des effets quantiques n'ont été considérés que pour les degrés de liberté électroniques. Ce niveau d'approximation est suffisant pour décrire un très grand nombre de systèmes et de situations d'intérêt physique et chimique. Cependant, pour certains processus, les effets quantiques sont importants et, pour d'autres, les mouvements des noyaux et des électrons sont couplés. L'étude de ces systèmes ne peut donc pas se faire avec les méthodes de calcul conventionnelles.

Dans ce dernier chapitre, nous expliquons l'application d'une technique de dynamique moléculaire semi-classique, la Méthode des Trajectoires Interagissantes (MTI) [23, 80], à l'étude du mouvement d'une particule quantique dans un puits de potentiel cubique métastable, où le phénomène de tunnel est présent.

5.1 Introduction

L'un des phénomènes quantiques n'ayant pas d'équivalent classique, et qui ne peut donc pas être étudié par des simulations de dynamique moléculaire (DM) classique, est l'*effet tunnel*. Ce phénomène quantique n'est présent que pour des systèmes de particules légères avec des longueurs d'onde de L. de Broglie comparables aux dimensions du système, notamment à la largeur de la barrière d'énergie potentielle. Sa manifestation est très importante dans le contexte de l'étude du déroulement de réactions chimiques ou de transfert de charge ou de groupes, en spectroscopie, en physique de surfaces, etc. L'effet tunnel a aussi un rapport direct avec la vitesse maximale susceptible d'être

atteinte par des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique [17]. C'est ainsi que l'intérêt porté au problème de l'effet tunnel, et à celui de l'estimation du temps associé à ce phénomène dans des nanostructures, a acquis un rôle important en connexion avec le développement des nanotechnologies et de l'industrie nanoélectronique [18–21], tant du point de vue de l'expérience que de la théorie.

En principe, pour l'étude de l'effet tunnel, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps et, pour cela, des traitements approximatifs doivent être réalisés. Dans cette direction, des méthodes ont été proposées basées sur la représentation du paquet d'onde quantique localisé, associé à la particule nucléaire, par une fonction de distribution de probabilités de l'espace des phases dont l'évaluation est exprimée en fonction d'un ensemble de trajectoires. Les trajectoires sont propagées dans l'espace des phases suivant des équations de mouvement permettant de reproduire un comportement quantique du paquet d'onde. Dans ce chapitre, nous appliquerons l'une de ces méthodes semi-classiques à l'étude de l'effet tunnel, en utilisant pour la fonction de distribution dans l'espace des phases la fonction proposée par Husimi [84].

Le temps de tunnel est un concept très débattu. Celui-ci est le temps caractéristique associé à l'effet tunnel, qui pourrait être défini comme le temps pendant lequel une particule reste dans la région classiquement interdite. Pour le calculer, il faut donc considérer la transmission du paquet d'onde [163]. Le paquet d'onde incident sur la barrière se sépare en deux parties : un paquet transmis et un paquet réfléchi. Le temps de tunnel est alors le temps associé au temps de transmission du paquet. Le problème réside dans le fait que le temps de tunnel ne correspond à aucun observable et que la détermination par l'expérience de données permettant d'estimer le temps de tunnel est extrêmement difficile [18, 19, 164]. Ainsi, le problème, du point de vue théorique, devient celui de définir ce que l'on entend par ce temps. Il en existe plusieurs définitions dans la littérature. Dans les références [165], [21] et [164], les auteurs font le point sur ce sujet et discutent les fondements de quelques-unes de ces définitions.

Ici, nous adoptons la définition du temps de tunnel comme étant la différence entre des « temps moyens de présence », τ , calculés en deux points localisés de part et d'autre de la barrière :

$$t_T(x_a, x_b) = \tau(x_b) - \tau(x_a) \quad (5.1)$$

Le temps moyen de présence d'un paquet d'onde spatial, décrit par $\Psi(x, t)$, à la position x est donné par [24] :

$$\tau(x) = \frac{\int_0^{+\infty} t |\Psi(x, t)|^2 dt}{\int_0^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dt} \quad (5.2)$$

5.2 Modèle de simulation du processus de tunnel

Le temps de tunnel à travers une barrière peut alors être estimé, via l'équation (5.2), en calculant τ en deux points différents situés de part et d'autre de la barrière [19]. Cette méthode a permis de reproduire les résultats de simulations numériques exactes [166]. D'ailleurs, l'implémentation de cette méthode dans le contexte de l'approche semi-classique de DM basée sur des trajectoires est assez directe car, dans cette approche, la densité de probabilité $|\Psi(x, t)|^2$ est représentée par la fonction de distribution.

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode des trajectoires interagissantes (MTI) au calcul du temps de tunnel d'une particule quantique dans un potentiel cubique métastable, en comparant nos résultats avec ceux préalablement publiés pour le même système [25, 26]. Dans ce qui suit, nous faisons une brève introduction de la méthode dans le contexte du système décrit [77, 80, 82] et ensuite nous présentons les résultats correspondants au calcul du temps de tunnel.

5.2 Modèle de simulation du processus de tunnel d'une particule dans un potentiel cubique

Le processus de tunnel d'une particule de masse m piégée dans un potentiel métastable cubique unidimensionnel, de coordonnée q et moment conjugué p , est étudié en utilisant la MTI (décrite dans le paragraphe 2.3.3, Chap. 2). Dans cette approche, le paquet d'onde correspondant à la particule est représenté par un ensemble de trajectoires qui évoluent sous l'influence d'un potentiel $V(q)$ (Fig. 5.1) défini par :

$$V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2q^2 - \frac{1}{3}bq^3, \quad (5.3)$$

et d'un champ de force dépendant de la densité de particules, ρ , donné par

$$\dot{p} = \frac{\hbar^2}{24}V'''(q)\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2\rho}{\partial p^2} \quad (5.4)$$

Ici, ω et b sont des paramètres déterminant la forme du potentiel, qui a un minimum (le puits) à $q = 0$, un mur pour $q < 0$ et un maximum (la barrière) à $q^\ddagger = m\omega_0^2/b$.

L'état ou densité quantique est propagé comme un tout, ce qui est accompli dans la MTI puisque, dans l'espace des phases, les trajectoires composant la densité évoluent couplées les unes aux autres. Les effets non classiques (effet tunnel, réflexion sur la barrière, etc.) apparaissent à cause de l'interdépendance statistique des trajectoires de l'ensemble qui forme la densité et du fait que l'énergie est conservée globalement et non pas pour chaque trajectoire indépendante.

L'évolution de la particule quantique est faite en propageant, dans l'espace des

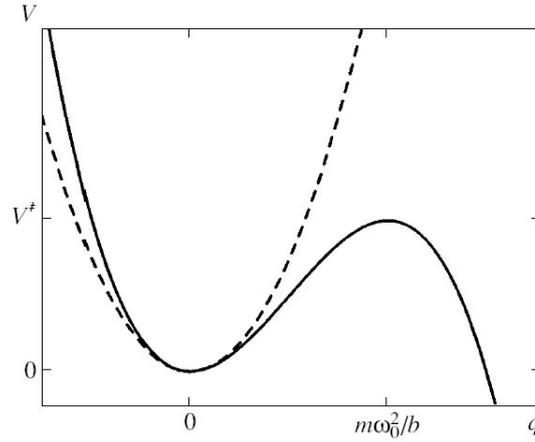


Fig. 5.1 – Potentiel cubique métastable utilisé dans l'étude de l'effet tunnel. La ligne pointillée correspond à un potentiel harmonique ajusté au fond du puits. La valeur du potentiel dans le maximum de la barrière est V^\ddagger , situé à $q^\ddagger = 0.6709$, et $m\omega_0^2/b = q^\ddagger$.

phases, l'ensemble des trajectoires, comme dans une simulation de dynamique moléculaire classique, avec des équations de mouvement pour les particules données par :

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad (5.5)$$

$$\dot{p} = -V'(q) + \frac{\hbar^2}{24} V'''(q) \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2}. \quad (5.6)$$

L'échange d'énergie entre les termes de l'ensemble, dû au deuxième terme de l'équation (5.6), à travers la force quantique, capture le caractère qualitatif essentiel du tunnel quantique.

Dans l'étude du système considéré, nous avons utilisé, en unités atomiques, une particule de masse $m = 2000$ et dans le potentiel $V(q)$, donné par l'équation (5.3), nous avons utilisé $\omega = 0.01$ et $b = 0.2981$. Ce potentiel a un minimum avec $V = 0$ à $q = 0$ et un maximum à $q^\ddagger = 0.6709$, où $V^\ddagger = 0.015$. Ce système décrit, approximativement, le mouvement dans un fil quantique (unidimensionnel) d'un atome d'hydrogène piégé de façon non stationnaire dans un puits de potentiel avec un mur infini et une barrière de hauteur V^\ddagger . Pour les cas où l'énergie de la particule est plus petite que V^\ddagger , la particule s'échappe du puits via un processus de tunnel quantique.

La densité de probabilité $|\Psi(q, t)|^2$ est décrite dans l'espace des phases par la fonction de Wigner $\rho_W(q, p, t)$, donnée par [83] :

$$\rho_W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(q + \frac{y}{2}) \Psi^*(q - \frac{y}{2}) e^{ipy/\hbar} dy \quad (5.7)$$

L'utilisation de la fonction de distribution de Wigner entraîne certains inconvénients. Le plus important est qu'elle peut présenter des valeurs négatives [72], ce qui

5.2 Modèle de simulation du processus de tunnel

rend difficile son interprétation probabiliste. De plus, elle présente des oscillations rapides qui requièrent l'utilisation d'algorithmes d'intégration complexes. Pour contourner ces problèmes, on utilise la fonction d'Husimi, ρ_H [84, 167], qui est plus lisse et est définie positive. La fonction ρ_H résulte du lissage de ρ_W avec une fonction Gaussienne :

$$\rho_H(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} \iint \exp\left(-\frac{(q' - q)^2}{2\Sigma_q^2} - \frac{(p' - p)^2}{2\Sigma_p^2}\right) \rho_W(q, p, t) dq' dp'. \quad (5.8)$$

Initialement, le système se trouve dans un état électronique liant, correspondant à l'état fondamental d'un oscillateur harmonique de masse m et fréquence ω :

$$\Psi(q) = \frac{1}{(2\pi\Sigma_q^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\Sigma_q^2}\right) e^{ip_0q/\hbar} \quad (5.9)$$

où q_0 et p_0 sont les valeurs de la coordonnée et du moment initiaux. La largeur de cette Gaussienne est donnée par :

$$\Sigma_q = \sqrt{\hbar/2\omega m} \quad (5.10)$$

En utilisant l'équation (5.8) et en substituant (5.9) dans l'expression (5.7), on obtient [77] :

$$\rho_H(q, p, t = 0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\Sigma_q^2}\right) \exp\left(-\frac{(p - p_0)^2}{2\Sigma_p^2}\right) \quad (5.11)$$

où

$$\Sigma_p = \hbar/2\Sigma_q. \quad (5.12)$$

L'équation (5.11) est l'équation de départ pour la dynamique. Cette fonction de distribution continue est représentée en termes d'un ensemble fini de N points (q_j, p_j) dans l'espace des phases dont l'évolution temporelle représente les trajectoires, $q_j(t), p_j(t)$. À un temps t , la densité sera approximée par :

$$\rho(q, p, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(q - q_j(t)) \delta(p - p_j(t)). \quad (5.13)$$

La densité est ajustée à partir de l'ensemble des trajectoires en utilisant la méthode d'estimation de la densité avec kernel adaptative (EDKA) décrite dans le Chapitre 2 (§2.3.3).

5.2.1 Évolution du paquet d'onde

Dans la MTI, les équations de mouvement pour ρ sont dérivées en considérant la condition de continuité de flux

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (5.14)$$

Ici, ∇ est le gradient et \mathbf{j} est le flux ($\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$) dans l'espace des phases. Le vecteur $\mathbf{v} = (\dot{q}, \dot{p})$ est obtenu en intégrant les trajectoires selon les équations [80] :

$$\dot{q} = v_q = \frac{p}{m} \quad (5.15)$$

$$\dot{p} = v_p = -V'(q) + \frac{\hbar^2}{24} V'''(q) \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2} + \dots \quad (5.16)$$

De ces équations, on remarque, comme signalé auparavant, que le vecteur de champ \mathbf{v} dépend non seulement de q et p , mais aussi de ρ . Cette dépendance dans les équations du mouvement des trajectoires entraîne que l'évolution de chacune d'elles dépend du mouvement de l'ensemble. Ainsi, le système évolue comme un tout interconnecté, ce qui permet aux effets quantiques d'apparaître d'une façon naturelle.

Dans le cas de notre étude, le paquet d'onde est représenté par un ensemble de trajectoires et on lui affecte un moment initial égal à zéro. L'énergie initiale du paquet est obtenue en modifiant la coordonnée moyenne initiale de l'ensemble des trajectoires, qui est toujours négative. Les trajectoires sont alors propagées suivant les équations (5.15) et (5.16). Pour le potentiel utilisé dans cette étude, défini dans (5.3), on obtient $V''' = -2b$ et les dérivées d'ordre supérieur dans (5.16) sont toutes égales à zéro. La force agissant sur chaque trajectoire j est alors égale à :

$$\dot{p}_j = -V'(q_j) - \frac{\hbar^2 b}{12} \frac{\partial^2 \rho / \partial p^2(q_j, p_j)}{\rho(q_j, p_j)} \quad (5.17)$$

pour $j = 1, 2, \dots, N$.

Quand l'énergie initiale diminue, le flux initial à travers la barrière diminue aussi. Ceci est observé jusqu'à obtenir une valeur d'énergie initiale pour laquelle il n'y a plus de flux classique initial. Dans ces cas, grâce à l'effet tunnel, on observe une augmentation lente du flux de densité quantique au-delà du puits de potentiel, ce qui entraîne une augmentation de la probabilité de réaction.

Les résultats de calculs réalisés avec la MTI, en utilisant les représentations de Wigner et d'Husimi, ont été comparés avec des résultats obtenus au moyen de méthodes quantiques numériquement exactes. Dans les deux cas, une concordance presque quantitative a été trouvée [77, 80] pour la description de l'effet tunnel.

5.3 Estimation du temps de tunnel

Dans ce travail, le temps de tunnel a été calculé comme la différence entre les temps de présence du paquet d'onde déterminés en deux points localisés de part et d'autre de la barrière. Les résultats des calculs ont été comparés avec des résultats préalablement rapportés pour ce même système (Réfs. [168] et [25]).

Le temps de tunnel t_T d'une particule piégée dans un puits de potentiel métastable est déterminé par :

$$t_T(x_a, x_b) = \tau(x_b) - \tau(x_a) \quad (5.18)$$

où $\tau(x_a)$ et $\tau(x_b)$ sont les *temps de présence* (eq. (5.2)) évalués en deux points, x_a et x_b , localisés de part et d'autre de la barrière [19].

Dans l'espace des phases, la densité de probabilité $|\Psi(x, t)|^2$ en un point arbitraire x_0 est donnée par

$$|\Psi(x_0, t)|^2 = \int \rho(x_0, p, t) dp \quad (5.19)$$

Ainsi, le temps de présence peut être réécrit en termes de la densité :

$$\tau(x_0) = \frac{\int_0^\infty t \left(\int \rho(x_0, p, t) dp \right) dt}{\int_0^\infty \left(\int \rho(x_0, p, t) dp \right) dt} \quad (5.20)$$

La valeur de τ en x_0 aura le rôle d'un *détecteur* de la présence du paquet d'onde à ce point. Dans la Réf. [18], une discussion est présentée, sur la base des simulations numériques, sur les limitations inhérentes à l'utilisation de cette équation pour le calcul du temps de tunnel.

Dans les calculs réalisés dans ce travail, nous utilisons la représentation d'Husimi, telle qu'elle a été implémentée dans la Réf. [77]. Comme nous l'avons déjà signalé, la fonction de distribution d'Husimi est continue et positive dans tout l'espace et elle ne présente donc pas les difficultés numériques de la fonction de Wigner.

5.3.1 Détails du calcul

Pour calculer le temps de tunnel, il faut choisir deux points, de part et d'autre de la barrière, où le temps de présence du paquet d'onde avant et après la barrière sera détecté. Dans notre cas, suivant la référence [25], nous avons choisi $x_a = 0.5 q^\ddagger$ et $x_b = 2.0 q^\ddagger$, où $q^\ddagger = 0.6709$ est le maximum de la barrière. À notre connaissance, la dépendance du temps de tunnel dans le choix des valeurs de x_a et x_b n'a pas été discutée dans la littérature. C'est pourquoi nous avons réalisé une exploration initiale sur ce sujet. Dans ce but, nous avons calculé le temps de tunnel en faisant varier les

positions de x_b ($1.2 q^\ddagger$, $1.4 q^\ddagger$, $1.6 q^\ddagger$ et $1.8 q^\ddagger$) en cherchant à évaluer les conséquences de ce choix sur les résultats.

Pour considérer l'effet de l'énergie initiale du paquet d'onde sur le temps de tunnel, plusieurs valeurs pour la coordonnée moyenne initiale q_0 du paquet d'onde ont été utilisées : $q_0 = -0.20, -0.25, -0.30, -0.35, -0.40$. Dans tous les cas, nous avons utilisé un ensemble composé de 900 trajectoires. La densité a été estimée au moyen d'une EDKA avec un facteur de lissage α égal à 0.1. L'intégration des équations du mouvement est faite en utilisant la méthode de Runge-Kutta du 4ème ordre [56] et la méthode de Simpson [169] a été implémentée pour le calcul numérique des intégrales (5.20).

5.3.2 Résultats

Évolution du paquet d'onde

Pour l'étude dynamique du système, il est important de faire une évaluation de l'évolution du paquet d'onde représenté, dans notre cas, par la densité.

Initialement, le paquet d'onde a une forme Gaussienne avec un moment moyen égal à zéro et une position moyenne située à une valeur $q_0 < 0$ (à gauche du minimum correspondant au puits de potentiel). Différentes positions moyennes sont considérées, correspondant à différentes énergies initiales du paquet. Dans les figures 5.2(a)–5.2(c), nous présentons les paquets initiaux pour $q_0 = -0.2, -0.3$ et -0.4 , ce qui correspond à des énergies initiales de $0.75 V^\ddagger$, $1.25 V^\ddagger$ et $2.0 V^\ddagger$, respectivement, où V^\ddagger est la valeur du potentiel au maximum de la barrière. Dans ces conditions, le paquet d'onde se déplace initialement vers le minimum du puits de potentiel, jusqu'à atteindre la barrière. Plus l'énergie initiale est grande, plus le moment moyen au moment de la collision est grand (Figs. 5.2(d)–5.2(f)). Lors de la collision avec la barrière, une partie du paquet d'onde est réfléchi (Figs. 5.2(g)–5.2(i)) et l'autre est transmise, cette dernière étant détectée de l'autre côté de la barrière. Le paquet d'onde réfléchi, après avoir dépassé le minimum (Figs. 5.2(j)–5.2(l)), subit une collision avec le mur du potentiel aux valeurs négatives de q (Fig. 5.1) et il est encore réfléchi pour subir, ensuite, une autre collision avec la barrière. Là, encore, une partie du paquet d'onde est transmise et l'autre est réfléchi, cette dernière continuant avec, en termes classiques, un mouvement oscillatoire de fréquence approximativement égale à la largeur du puits (Figs. 5.2(m)–5.2(o)).

Ce comportement est mis en évidence dans la figure 5.3, où nous avons représenté la densité de probabilité, détectée avant et après la barrière, en fonction du moment à différents temps de la simulation. Les trois positions initiales moyennes signalées avant sont considérées. Pour $t = 0$, on a trois paquets dans le puits de potentiel, centrés dans $p = 0$ (Fig. 5.3(a)). Les valeurs des maxima montrent le fait que, initialement, les

5.3 Estimation du temps de tunnel

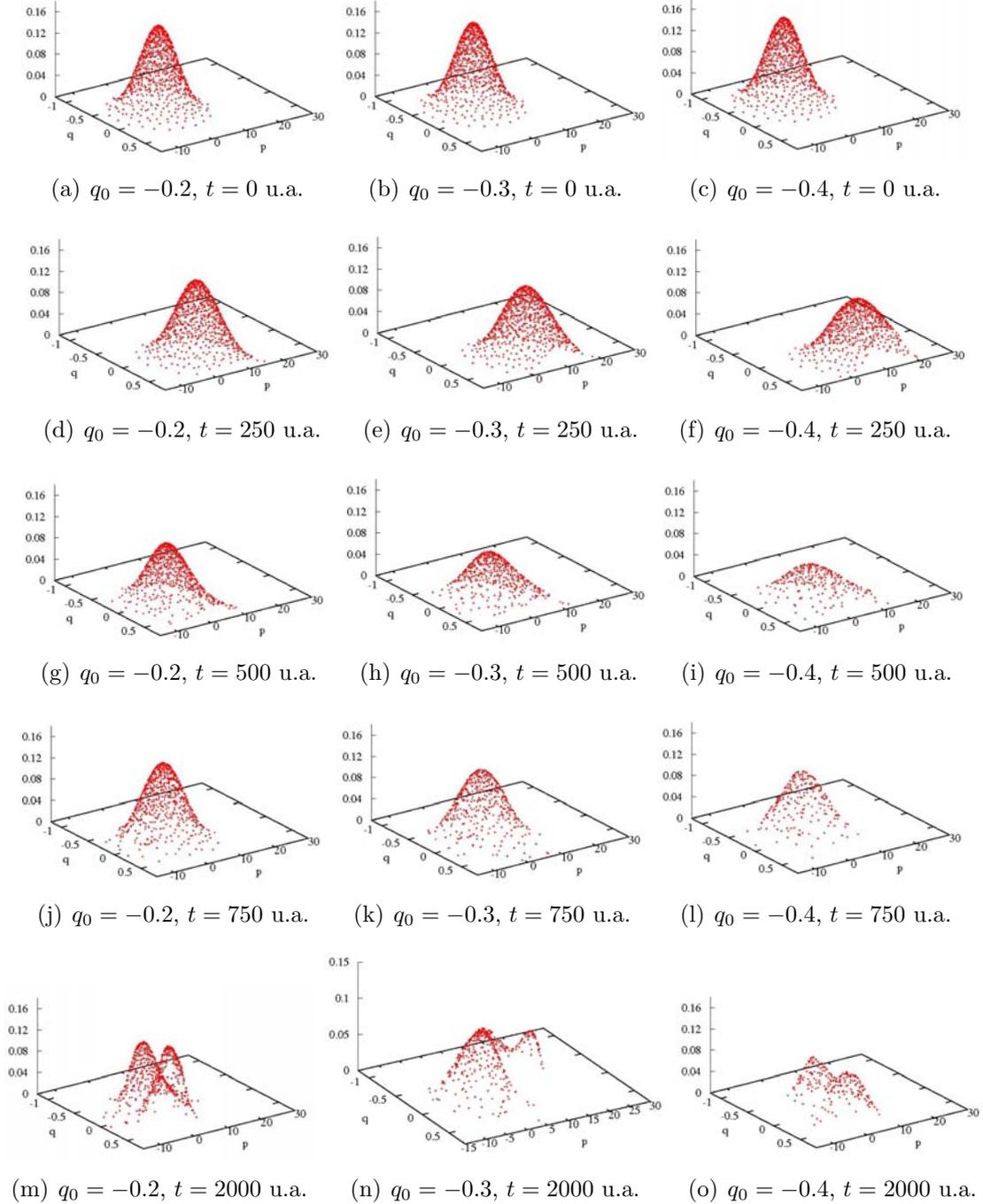


Fig. 5.2 – Densités de probabilité, estimées à partir de la distribution des trajectoires dans l'espace des phases, à différents temps et pour différentes valeurs d'énergie initiale du paquet d'onde.

paquets sont centrés sur le mur du potentiel ($q_0 < 0$), c'est pourquoi leurs valeurs au point de détection sont assez petites. Pour $t = 250$ (Fig. 5.3(b)), le paquet initial est divisé en deux, un de plus grande intensité, correspondant au paquet incident (avec un moment moyen positif), et l'autre au paquet transmis. Également, en accord avec ce qui a déjà été mentionné, quand q_0 diminue, le maximum de la distribution est situé plus à droite. Par ailleurs, dans les cas correspondants à des énergies initiales plus grandes, on observe une proportion plus importante de composants du paquet, avec des moments correspondant à des énergies plus grandes que l'énergie de la barrière, qui seront transmis suivant une dynamique classique. Quand q_0 augmente, l'effet tunnel devient dominant dans la dynamique. Pour des temps plus grands, le comportement oscillatoire du paquet à l'intérieur du puits est observé. Ainsi, pour $t = 500$ (Fig. 5.3(c)), le paquet a un moment moyen négatif ce qui, dans un langage classique, correspond au paquet étant réfléchi par la barrière. Pour ce temps, le paquet transmis montre un recouvrement avec ceux qui ont successivement traversé la barrière et s'en éloignent avec un mouvement accéléré. Il est intéressant de remarquer le résultat à $t = 750$ (Fig. 5.3(d)) pour le paquet à l'intérieur du puits, pour lequel on observe plusieurs maxima, tant positifs que négatifs. Ceci met en évidence l'interférence, due à la collision avec la barrière, entre la portion du paquet incident et celle du paquet réfléchi. Pour ce temps, le paquet originalement transmis a acquis des moments plus grands, qui ne sont pas montrés dans la figure. Enfin, pour $t = 1250$ (Fig. 5.3(e)), le mouvement du paquet s'éloignant de la barrière est prédominant et le modèle d'interférence n'est plus observé.

Dans la figure 5.4 nous présentons la densité de probabilité intégrée en p en fonction du temps. À nouveau, cette densité est évaluée aux positions situées de part et d'autre de la barrière. D'après les résultats représentés ici, le caractère oscillatoire du paquet d'onde dans le puits est confirmé. On remarque que l'incidence du paquet d'onde sur la barrière est dominant jusqu'à environ $t = 250$ et, ensuite, la densité commence à diminuer au point de détection. Le temps nécessaire pour atteindre le premier maximum diminue quand l'énergie initiale augmente mais, jusqu'à ce point, les comportements qualitatifs sont identiques pour tous les cas.

Quand le maximum est atteint, le paquet d'onde transmis commence à être détecté de l'autre côté de la barrière. Pour toutes les énergies initiales, la densité transmise atteint un maximum à $t = 350$. Il est intéressant de remarquer le comportement de la densité incidente autour de ce temps. Dans les cas où l'énergie initiale est plus petite que la hauteur de la barrière ($E_0 = 0.75V^\ddagger$ pour -0.2), la densité montre un point d'inflexion (plus évidente à plus grande énergie). Au contraire, dans les cas où l'énergie initiale correspond à une valeur plus grande que celle de la barrière ($E_0 = 1.25V^\ddagger$

5.3 Estimation du temps de tunnel

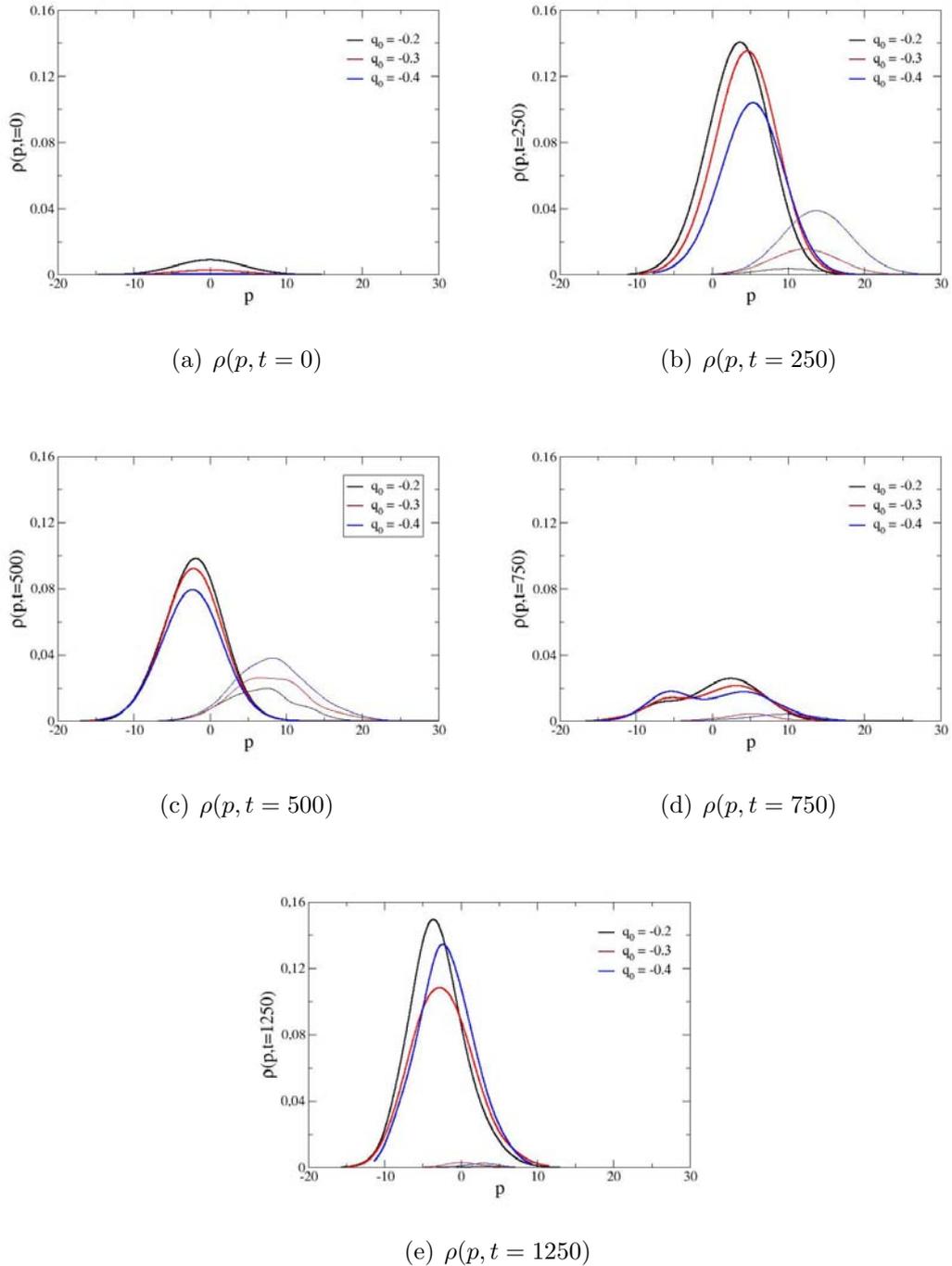


Fig. 5.3 – Densités de probabilité de l'espace des phases dans l'espace des moments des trajectoires à différents temps de la simulation, estimées en des points situés de part et d'autre de la barrière de potentiel. Les lignes continues correspondent à la densité estimée au point $x_a = 0.5 q^\ddagger$ (avant la barrière) et les lignes pointillées correspondent à la densité estimée au point $x_b = 1.5 q^\ddagger$ (après la barrière), avec $q^\ddagger = 0.6709$ correspondant à la valeur de la coordonnée au maximum de la barrière.

et $E_0 = 2.0V^\ddagger$ pour $q_0 = -0.3$ et $q_0 = -0.4$, respectivement), la densité montre un minimum. À notre avis, ce comportement montre la contribution des trajectoires qui suivent une dynamique classique lors qu'elles traversent la barrière. Cette contribution est moins importante quand l'énergie initiale moyenne du paquet d'onde est petite et n'a pas de relation avec l'effet tunnel.

Pour des temps plus avancés, tant la densité transmise que la densité réfléchie commencent à diminuer aux points de détection. Pour le cas de la densité à l'intérieur du puits, sa valeur ne s'annule pas mais atteint un minimum après lequel elle augmente encore une fois. Ceci montre que, à ce moment, la dynamique incidente du paquet d'onde est à nouveau dominante, même si celui-ci continue à être réfléchi. Autour du minimum (à environ $t = 750$), les parties incidente et réfléchie du paquet coexistent, ce qui est montré dans la forme de la distribution des moments et dans l'asymétrie de la densité autour des maxima. Comme nous l'observons dans la Fig. 5.4, pour des temps plus grands, le paquet s'est élargi, ce qui montre l'augmentation des contributions des trajectoires ayant un moment plus grand. Après plusieurs cycles réalisés pour le paquet d'onde à l'intérieur du puits ($t = 2000$), sa forme a changé par rapport à la Gaussienne initiale et plusieurs maxima sont observés.

La densité transmise présente, elle aussi, un comportement intéressant. Après avoir atteint son premier maximum ($t \sim 350$), sa valeur diminue mais elle montre des oscillations d'une fréquence variable (la première oscillation correspondant à $\delta t \sim 200$ et la deuxième à $\delta t \sim 100$), plus évidentes pour les cas de plus basse énergie initiale. Pour des temps $t > 750$, les minima deviennent proches de zéro et le caractère décroissant n'est plus observé. Ceci montre que la dynamique suivie par le paquet transmis est différente de celle du paquet piégé dans le puits et, pour les deux, les échelles temporelles sont différentes. Les oscillations montrées par la densité transmise pourraient être associées au temps de tunnel. Par ailleurs, comme nous le verrons plus tard, ce comportement oscillatoire rend difficile le choix du point de détection situé après la barrière.

Temps de tunnel et position des détecteurs

La description de l'évolution spatio-temporelle du paquet d'onde faite jusqu'ici montre une dynamique complexe où, pour chacune des collisions avec la barrière, le paquet est divisé en une partie réfléchie et l'autre transmise. Le phénomène de tunnel comprend uniquement ce dernier processus, celui de la transmission.

La partie réfléchie du paquet est composée de trajectoires ayant des moments positifs, représentant la portion du paquet incident sur la barrière, et de trajectoires ayant des moments négatifs, représentant la portion réfléchie. Les composantes ayant un moment négatif interfèrent avec celles de moment positif, ce qui se manifeste par

5.3 Estimation du temps de tunnel

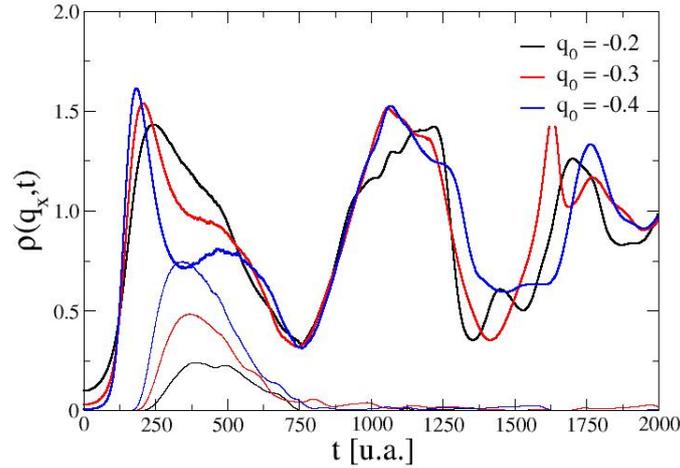


Fig. 5.4 – Densités de probabilité, intégrées en p , estimées aux positions $x_a = 0.5 q^\ddagger$ (avant la barrière, trait gras) et $x_b = 1.5 q^\ddagger$ (après la barrière, trait fin) pour la simulation avec la MTI de la dynamique d’une particule quantique traversant une barrière de potentiel pour différentes énergies initiales. L’énergie initiale du paquet d’onde est changée en modifiant la valeur moyenne initiale de la coordonnée, q_0 .

un changement de forme du paquet d’onde avec l’apparition de modèles structuraux. Pour chaque collision du paquet sur la barrière, le processus de tunnel est manifesté par l’apparition de trajectoires après le maximum, correspondantes à la partie transmise de la densité.

Idéalement, ce processus devrait se répéter de façon indépendante pour chaque collision du paquet avec la barrière et, pour chacun d’entre eux, un temps de tunnel pourrait être calculé. On pourrait s’attendre à ce que tous ces temps devraient être identiques. Cependant, les processus d’interférence quantique existants dans le paquet d’onde qui est à l’intérieur du puits introduisent différents effets. À cause de ceci, la taille et la distorsion spatiale du paquet d’onde deviennent des facteurs qui affectent les valeurs calculées. En conséquence, dans la pratique, seul le premier cycle, ou les deux premiers au plus, peuvent être considérés pour le calcul du temps de tunnel. Cependant, même dans le cas où l’on ne considère que le premier cycle, comme nous l’avons fait dans ce travail, la détermination du temps de tunnel n’est pas exempte d’ambiguïtés à cause du recouvrement des événements dynamiques de transmission de la densité au travers de la barrière pour chacune des collisions du paquet d’onde à l’intérieur du puits.

À cause des effets mentionnés, dans l’implémentation de la méthode utilisée dans ce travail, le choix de la position des détecteurs n’est pas trivial. Pour le cas du détecteur situé avant la barrière, une fois choisi x_a , on peut extrapoler numériquement

Position du détecteur ($q^\ddagger = 0.6709$)	Temps de tunnel (u.a.) pour $q_0 = -0.2$	Temps de tunnel (u.a.) pour $q_0 = -0.4$
1.2 q^\ddagger	42	8
1.4 q^\ddagger	74	25
1.6 q^\ddagger	102	40
1.8 q^\ddagger	123	49
2.0 q^\ddagger	135	57

Tab. 5.1 – Effet de la position des détecteurs dans le temps de tunnel calculé pour une particule quantique piégée dans un puits de potentiel cubique métastable. L'énergie initiale de la particule est $E_0 \simeq 0.75 V^\ddagger$ pour un paquet d'onde centré en $q_0 = -0.2$ et $E_0 \simeq 2.0 V^\ddagger$ pour un paquet d'onde centré en $q_0 = -0.4$, où $V^\ddagger = 0.015$ est la hauteur de la barrière.

la diminution de la première courbe, de façon à éliminer le recouvrement entre celle-ci et la courbe correspondant à la deuxième collision. Ceci permet d'approximer un comportement dû uniquement à un seul cycle et de minimiser l'erreur due à l'interférence entre les ondes incidentes et réfléchies. Pour le cas du détecteur situé après la barrière, l'existence des oscillations en fonction du temps et la diminution lente de la densité transmise, entraînant la superposition des densités après chaque collision du paquet, rendent le choix de x_b plus complexe. De plus, d'un point de vue numérique, l'intégration impliquée dans le calcul du temps de présence peut entraîner des difficultés puisque le caractère décroissant de la partie intégrée en chaque événement dynamique correspondant au tunnel n'est pas évident. Dans ce qui suit, nous présentons les valeurs obtenues pour les temps de tunnel pour $q_0 = -0.2$ à des positions différentes du détecteur pour x_b . Les résultats sont montrés dans la figure 5.5 et le tableau 5.1.

Dans la figure 5.5, on peut observer, en premier lieu, que la position du détecteur en x_b n'a aucun effet sur la mesure réalisée par le détecteur en x_a . En deuxième lieu, on remarque que la densité du paquet d'onde transmis est plus petite quand le détecteur est placé plus loin du maximum de la barrière. En concordance avec ce résultat, dans le tableau 5.1 on peut voir que plus x_b est proche du maximum de la barrière, plus le temps de tunnel calculé est petit. Cet effet peut être dû au fait que, quand le détecteur est proche du maximum de la barrière, l'estimation de la densité en ce point comprend une partie du paquet d'onde réfléchi. Dans la mesure où le détecteur est plus loin de ce maximum, la densité estimée en ce point correspond uniquement au paquet d'onde transmis. En troisième lieu, nous remarquons, comme nous l'avons déjà discuté, que le paquet d'onde traverse la barrière plusieurs fois au cours de la simulation. Nous avons calculé le temps de tunnel correspondant uniquement au premier passage du paquet d'onde à travers la barrière, représenté par la première courbe sur la Fig. 5.5 (depuis le début de la simulation jusqu'à environ $t = 750$).

5.3 Estimation du temps de tunnel

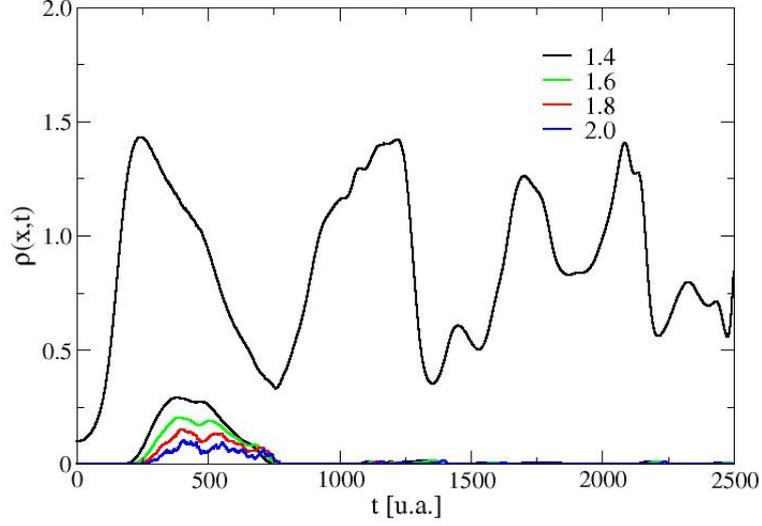


Fig. 5.5 – Densité de probabilité intégrée en p d'une particule quantique traversant une barrière de potentiel le long du temps de simulation t . La ligne noire correspond à la densité au point $x_a = 0.5 q^\ddagger$. Les autres lignes correspondent à la densité en des points x_b égaux à $1.4 q^\ddagger$, $1.6 q^\ddagger$, $1.8 q^\ddagger$ et $2.0 q^\ddagger$. Dans tous les cas, $q^\ddagger = 0.6709$ est la valeur de la coordonnée au maximum de la barrière.

D'après les résultats montrés dans le Tab. (5.1), il semblerait que le temps de tunnel calculé montre déjà une tendance à converger avec x_b (voir Fig. 5.6).

Bien que, à partir de ces observations, il semble adéquat de placer le deuxième détecteur en une position x_b plus éloignée de la barrière pour obtenir une mesure plus indépendante de la forme du potentiel dans cette région, la diminution prononcée de $V(q)$ pour $q > q^\ddagger$ (voir Fig. 5.1) peut introduire des instabilités numériques dans le calcul des forces agissant sur les trajectoires. Cette limitation, ainsi que le fait que, une fois la barrière traversée, la distribution des moments des trajectoires devient plus étalée (comme nous l'avons discuté dans la section d'avant), résulte en une estimation de la densité plutôt grossière, typique d'une statistique pauvre. Ce résultat est observé pour les détecteurs placés en $x_b > 1.8 q^\ddagger$ (voir Fig. 5.5). En plus de ces problèmes, les limitations dues à la dépendance du temps de tunnel dans les positions des détecteurs peuvent rendre difficile la comparaison des résultats obtenus avec différentes méthodes.

Nous considérons donc, pour le potentiel (5.3), que les positions des détecteurs peuvent être choisies en considérant des positions équivalentes relatives à la hauteur de la barrière. Dans cette optique, les positions x_a et x_b des détecteurs placés avant et après la barrière, respectivement, sont liées par

$$x_a = B \cdot q^\ddagger, \quad x_b = (1 - B) \cdot q^\ddagger \quad (5.21)$$

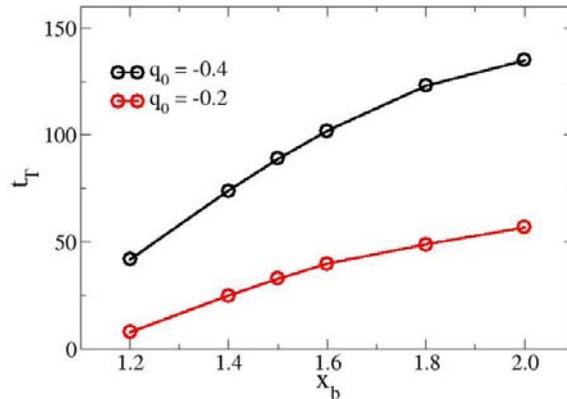


Fig. 5.6 – Temps de tunnel en fonction de la position x_b du détecteur placé après la barrière de potentiel, estimé pour deux paquets d’onde de différentes énergies initiales (centrées en des positions initiales q_0 différentes).

où B est établi en fonction de l’énergie initiale du paquet d’onde. Pour des valeurs différentes de cette énergie initiale, B peut être fixé à une valeur convenable selon la forme du potentiel. Dans notre cas, nous utilisons $B = 0.5$. Ainsi le point x_a est localisé à mi-chemin entre les positions correspondantes au minimum et au maximum de la barrière. De son côté, le point x_b est alors placé à une distance du maximum de la barrière telle que la région d’interaction concernée est approximativement symétrique.

Il faut souligner que, même avec ce choix de la position des détecteurs, le problème de la dépendance du temps de tunnel dans la distance entre les détecteurs est toujours présent à cause de l’utilisation de distances finies, assez proches de la zone d’interaction, et de l’utilisation de l’équation (5.2), exprimée en termes de positions absolues dans l’espace des phases. Malgré ce souci, à notre avis, les résultats des calculs du temps de tunnel faits dans ces conditions sont plus cohérents qu’avec un autre choix, plus arbitraire, pour les positions des détecteurs. Pour ces raisons, et en l’absence d’autres informations sur ce sujet dans la littérature spécialisée, dans notre cas, seule la relation entre les temps de tunnel mesurés pour des paquets d’onde avec des énergies initiales différentes est significative, et non pas les valeurs absolues de ces temps.

Dans le tableau 5.2, nous présentons les résultats des calculs du temps de tunnel estimé pour différentes valeurs de l’énergie initiale du paquet d’onde. Dans la figure 5.7, nous montrons la dépendance du temps de tunnel avec la position initiale moyenne du paquet d’onde. Quand $|q_0|$ augmente, l’énergie initiale du paquet d’onde est plus grande et, en conséquence, le temps de tunnel est plus petit. Dans ce cas, tel que nous l’avons discuté, la partie transmise du paquet d’onde traverse plus rapidement la barrière, comme il est mis en évidence par une diminution du temps de tunnel.

5.4 Conclusions

Position initiale (q_0)	Temps de tunnel (u.a.)
-0.20	89
-0.25	72
-0.30	57
-0.35	49
-0.40	33

Tab. 5.2 – Temps de tunnel d’une particule quantique piégée dans un puits de potentiel cubique métastable, calculé pour plusieurs valeurs de la coordonnée moyenne initiale q_0 du paquet d’onde.

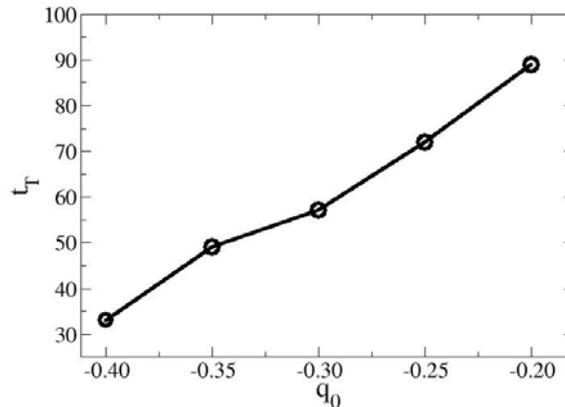


Fig. 5.7 – Temps de tunnel calculés pour différentes valeurs de la coordonnée initiale moyenne q_0 du paquet d’onde.

En comparant nos résultats avec ceux présentés par Lozovik *et al.* dans les Réfs. [168] et [25], nous remarquons qu’il existe une différence dans la valeur absolue des temps de tunnel calculés pour des valeurs équivalentes de la coordonnée initiale moyenne du paquet d’onde. Nos calculs donnent des temps de tunnel plus grands d’environ 50%. Cependant, les résultats montrent la même tendance. Comme nous l’avons discuté, du fait de la dépendance importante du temps de tunnel calculé dans la position des détecteurs et dans la forme du potentiel, nous considérons que les comparaisons doivent être réalisées en termes principalement qualitatifs.

5.4 Conclusions

Au moyen de cette application, il a été possible de voir que, dans la méthode de dynamique moléculaire semi-classique que nous avons implémentée ici, les effets quantiques apparaissent en introduisant du couplage entre les équations de mouvement

classiques. Malgré l'utilisation de trajectoires classiques, la MTI est basée sur l'évolution des fonctions de densité quantique, et non pas sur des trajectoires indépendantes, ce qui donne à la méthode une meilleure cohérence théorique en comparaison avec d'autres méthodes de DM semi-classique. Ainsi, les algorithmes nécessaires pour l'estimation du temps de tunnel à partir de la différence dans les temps moyens de présence en deux points situés de part et d'autre de la barrière de potentiel ont été implémentés avec succès dans le code de simulation et la MTI s'est avérée très robuste pour modéliser le phénomène de tunnel du système étudié.

Nous avons réalisé une analyse qualitative des résultats nous permettant de décrire, d'une façon assez détaillée, le comportement du paquet d'onde au cours de la dynamique. Les manifestations de l'effet tunnel dans le système étudié ont été identifiées grâce à l'observation des propriétés de la densité de probabilité estimée en des points différents du potentiel et à leur interprétation sur des bases théoriques. Bien que construite à partir de trajectoires classiques, cette densité a montré les caractéristiques propres de la dynamique d'un paquet d'onde quantique.

En ce qui concerne les limitations de l'approche du temps de tunnel estimé comme la différence entre les temps de présence, le temps de tunnel dépend de la position et, donc, est affecté par la forme du potentiel et par les caractéristiques particulières du paquet d'onde aux positions des détecteurs. Une de ces caractéristiques, qui émerge dans l'étude du phénomène de tunnel, est celle associée à la détection simultanée des parties incidente et transmise du paquet d'onde dans la position x_a et des parties transmise et réfléchi dans la position x_b , notamment quand ces positions sont proches du maximum de la barrière. Pour éviter ces problèmes, nous considérons que l'estimation du temps de tunnel à partir du flux – et non pas de la densité de probabilité – peut s'avérer plus précise pour ne compter que la densité traversant la barrière, et non pas celle correspondant au paquet d'onde réfléchi. D'ailleurs, dans une telle approche la mesure du temps de tunnel peut se faire pour des temps de simulation plus longs, en prenant une moyenne des temps mesurés pour les différents passages du paquet d'onde à travers la barrière. Dans cette approche, la mesure du temps de tunnel pourrait être faite pour des temps de simulation plus longs, en incluant plusieurs collisions et en prenant leur moyenne. Nous n'envisageons pas, pour l'instant, de tester cette autre méthode d'estimation du temps de tunnel.

L'effet tunnel est un phénomène quantique assez complexe. Une représentation simplifiée du temps associé à ce phénomène, comme celle que nous avons présentée ici, est juste une approximation qui cherche à nous donner des informations permettant de mieux comprendre ce phénomène. Dans ce sens, les interprétations qualitatives des résultats obtenus se sont avérées utiles pour décrire le comportement du paquet d'onde

5.4 Conclusions

et la nature du phénomène étudié. Cependant, des résultats quantitatifs valables devraient aussi être obtenus et nous nous proposons donc de continuer ce travail en étudiant différents aspects de la méthode utilisée. D'une part, l'effet de la position du détecteur avant la barrière peut être estimé en faisant varier x_a et en recalculant les temps de tunnel pour différentes valeurs de x_b . Pour cela, étant donnée la forme du potentiel utilisé, il nous semble nécessaire d'évaluer la stabilité de la MTI, et les possibles effets dans le temps de tunnel calculé, pour les cas où la valeur absolue du potentiel en x_b serait trop grande comparée à sa valeur au minimum du puits. D'autre part, d'autres critères établissant la relation entre les valeurs de x_a et x_b peuvent être testés. Notamment, ces valeurs peuvent être choisies de telle façon qu'elles correspondent à des points équipotentiels de part et d'autre de la barrière.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présenté l'étude de trois systèmes chimiques complexes, réalisée au moyen de méthodes de calcul de structure électronique et de dynamique moléculaire. Le travail a été divisé en deux grandes parties, l'une théorique et l'autre présentant des applications.

Dans la première partie, comprenant les chapitres 1 et 2, nous avons expliqué les fondements théoriques des méthodes de calcul utilisées. Le Chapitre 1 est dédié aux méthodes *ab initio* et DFT de calcul de structure électronique. Nous y avons décrit les approximations réalisées dans ce type de calculs pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de plusieurs particules. Nous avons discuté les caractéristiques les plus importantes des méthodes Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP) et de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ainsi que les implications du choix de l'ensemble de base utilisé pour approximer la fonction d'onde d'un système. Le Chapitre 2 traite des méthodes de dynamique moléculaire (DM). Dans ce chapitre, nous avons donné une description de la méthode de DM classique, établissant les bases des méthodes de DM *ab initio* et semi-classiques. Les détails d'application de deux de ces méthodes, la méthode de DM *ab initio* de Born-Oppenheimer (DMBO) avec l'approche Kohn-Sham de la DFT et la méthode semi-classique des trajectoires interagissantes (MTI), à l'étude de systèmes complexes ont été expliqués.

La première partie de cette thèse établit les bases pour comprendre les implications des approximations utilisées lors de l'application de chacune de ces méthodes, nous permettant de choisir la méthode la mieux adaptée à chacun des systèmes et processus étudiés. Ainsi, des résultats précis, dans les niveaux d'approximation utilisés, ont été obtenus dans chaque cas et leur analyse nous a permis d'en tirer des conclusions significatives et de donner des perspectives à ce travail. Dans la deuxième partie, les chapitres 3, 4 et 5 portent donc sur l'étude théorique de trois systèmes différents.

Dans le Chapitre 3, nous avons présenté l'étude réalisée sur des verres chalcogènes au gallium, lanthane et soufre (GLS) dopés au chlorure de césium (verres GLSC). Cette étude a été réalisée dans le Groupe de Chimie Théorique (GQT) de l'Universidad de Los Andes (ULA), à Mérida, Venezuela, et a donné lieu à une publication [4].

Dans cette étude, motivée par le manque d'informations précises sur les modifications structurales introduites par le CsCl dans les verres GLSC, nous avons réalisé des calculs de structure électronique aux niveaux RHF, MP2 et DFT/B3LYP. Nous avons calculé les distances interatomiques dans différents monomères et dimères modélisant les verres GLS et GLSC et nous avons comparé les résultats obtenus à différents niveaux de calcul. Les résultats au niveau DFT/B3LYP se sont avérés les plus en accord avec les données expérimentales de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) disponibles pour ces systèmes. Nous avons trouvé que les différences entre les distances des liaisons Ga-S et Ga-Cl présentes dans les modèles étudiés sont dans l'erreur expérimentale de la technique utilisée (XAS), ce qui explique l'impossibilité de déterminer quelle est la connectivité du réseau des verres GLS et dans quelle mesure elle est modifiée par le CsCl. De nos calculs, nous avons pu rejeter l'hypothèse d'une structure aux unités de sulfure de gallium liées par des atomes de chlore et nous proposons que les échantillons expérimentaux puissent être formés par un mélange de deux types de réseaux de connectivité différente. Nous avons aussi proposé des orientations concrètes pouvant contribuer à mieux comprendre la manière dont les atomes sont organisés dans les réseaux vitreux grâce à la réalisation de calculs de fréquences de vibration sur les modèles employés pour les systèmes GLS et GLSC. Les spectres de vibration, calculés aux niveaux RHF et DFT, présentent des caractéristiques différentes associées aux liaisons Ga-S-Ga et Ga-Cl susceptibles de permettre l'identification du type de réseau dans les verres GLS et GLSC. Ainsi, nous suggérons la spectroscopie vibrationnelle comme technique expérimentale pour une possible élucidation de la structure de ces verres.

Le Chapitre 4 traite de l'application de méthodes de calcul de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab initio* basées sur la DFT à l'étude de systèmes complexes de type $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO), utilisés comme matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Cette partie de la thèse a été réalisée au sein du Groupe Matériaux Cristallins sous Contrainte (MC2) du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) à Toulouse, France. Le SVO a été synthétisé au CEMES et plusieurs questions sur ses propriétés structurales et sur leur impact sur le comportement électrochimique du composé ont été posées par les expérimentateurs. Notamment, les implications chimiques de la disposition géométrique des atomes de vanadium et le rôle de l'argent dans la structure sont encore mal connus pour ce type de composés. L'étude théorique des systèmes SVO est un sujet innovant pour lequel il n'existe pas de publications. Dans ce travail, nous avons réalisé des calculs périodiques DFT de structure électronique sur trois structures du SVO rapportées dans la littérature, différentes uniquement dans les valeurs de leurs paramètres de maille. Nous avons trouvé

CONCLUSION GÉNÉRALE

que seules deux de ces structures (I et II) sont stables. Nous avons aussi trouvé que, pour ces structures, les paramètres structuraux sont mieux reproduits en utilisant la méthode DFT+ U . Nous avons comparé les propriétés des deux structures et, même s'il n'a pas été possible de lever l'ambiguïté sur leur stabilité relative, nous avons trouvé que l'environnement cristallographique des atomes d'Ag est aussi important que celui des atomes de vanadium pour expliquer le comportement chimique du composé. Les résultats des calculs statiques sur le SVO nous ont aussi donné des informations, inédites pour ce composé, sur ses propriétés structurales et électroniques. Par ailleurs, le calcul des propriétés électroniques de systèmes $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, ainsi que l'étude, par dynamique moléculaire *ab initio*, de la mobilité des ions métalliques dans le système $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ a donné des informations aidant à la compréhension du mécanisme complexe d'insertion du lithium dans le SVO. Du fait du caractère innovant de ce travail, il reste plusieurs questions à aborder et différents calculs statiques et dynamiques sont encore en cours de réalisation. Ainsi, les premiers résultats, présentés dans cette thèse, ont été soumis pour publication et d'autres publications sont prévues à court terme. À moyen et long termes, nous envisageons de continuer ce travail dans plusieurs directions. Tout d'abord, plus d'informations sur la structure II du SVO, permettant de justifier son existence et ses possibles propriétés structurales et électroniques, doivent être obtenues. Dans ce sens, nous espérons que les calculs dynamiques DFT+ U pour cette structure pourront apporter des lumières sur ce point. Des échanges avec l'équipe d'expérimentateurs du CEMES peuvent aussi s'avérer très utiles, voir indispensables, dans ce cas. Par ailleurs, en ce qui concerne l'insertion du lithium, des composés à différentes concentrations de Li seront modélisés, considérant des processus de déplacement et d'intercalation, cherchant à mieux comprendre le mécanisme de la réaction électrochimique dans la batterie. De plus, dans ces cas, une modélisation du potentiel d'oxydo-réduction est envisagée dans le but de comparer nos résultats aux données expérimentales. Des calculs dynamiques pour certaines de ces structures sont aussi prévus. Finalement, d'autres systèmes, comme les composés au cuivre et des composés mixtes au cuivre et à l'argent, seront aussi étudiés.

Enfin, dans le Chapitre 5 nous avons appliqué une méthode innovante de dynamique moléculaire (DM) semi-classique à l'exploration du phénomène quantique du tunnel. Cette partie a été partiellement réalisée au Laboratoire de Physique Statistique de l'Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), à Altos de Pipe, Venezuela, et au GTQ à l'ULA. La méthode des trajectoires interagissantes (MTI), appliquée dans cette étude au calcul du temps de tunnel, est basée sur la fonction de distribution de l'espace des phases comme quantité dynamique fondamentale, dont l'évolution temporelle est déterminée par une version semi-classique de l'équation de

Liouville quantique. Cette méthode s'est avérée très robuste dans son implémentation, permettant le calcul du temps de tunnel d'une particule quantique piégée dans un puits de potentiel méta-stable. Ce calcul a été réalisé en se basant sur la définition des temps de présence du paquet d'onde estimés en des points situés de part et d'autre de la barrière de potentiel. Nous avons calculé le temps de tunnel, obtenu en soustrayant ces deux temps de présence, en fonction de la position des détecteurs et nous avons comparé nos résultats avec des résultats obtenus pour le même système avec une autre méthode. Nous avons trouvé que la position du détecteur est déterminante lors de l'analyse des résultats et de la comparaison quantitative avec les résultats obtenus par différentes méthodes de DM. D'ailleurs, dans cette méthode d'estimation du temps de tunnel dépendante de la position, des difficultés résultantes des caractéristiques propres du phénomène de tunnel et de la forme du potentiel compliquent l'interprétation des résultats. Ainsi, nous avons proposé un critère pertinent pour le choix des positions des détecteurs, basé sur des arguments énergétiques. Des calculs additionnels sont réalisés à l'heure actuelle pour valider cette proposition, dont les résultats seront bientôt soumis pour publication. Par la suite, d'autres choix pour la position des détecteurs, ainsi que l'implémentation d'autres méthodes de calcul du temps de tunnel, pourront être envisagés pour continuer ce travail. L'application de la MTI à l'étude d'autres systèmes quantiques et même dans le cadre d'un calcul de type *ab initio*, au moyen de son intégration avec une méthode permettant d'estimer le potentiel de façon auto-cohérente, sont, également, des idées à considérer pour des recherches futures.

Ce manuscrit résume l'ensemble d'un cycle de formation comprenant l'apprentissage de techniques et méthodes très diverses, appliquées au cours de cette thèse. Celle-ci, de part son caractère international et interdisciplinaire, a bénéficié des apports de différents groupes de recherche, utilisant différentes approches et techniques. De plus, les échanges continus que nous avons eus avec des groupes d'expérimentateurs, notamment pour les études décrites dans les chapitres 3 et 4, ont été d'une importance majeure et motivent notre souhait de continuer ces recherches au-delà du cadre de la formation doctorale.

Annexe A

Nomenclature utilisée

A.1 Constantes

e	Charge de l'électron
m_e	Masse de l'électron
Z_A	Numéro atomique du noyau A
M_A	Masse du noyau A
E_n	Énergie totale exacte de l'état n
E_0	Énergie exacte de l'état fondamental
E_{HF}	Énergie approximée au niveau Hartree-Fock
E_{KS}	Énergie approximée au niveau DFT (Kohn-Sham)
E_C	Énergie de corrélation

A.2 Variables

\mathbf{R}	Coordonnées spatiales nucléaires
\mathbf{r}	Coordonnées spatiales électroniques
\mathbf{s}	Coordonnées de spin électroniques
\mathbf{x}	Coordonnées spin-spatiales électroniques

A.3 Fonctions

Ψ_n	Fonction d'onde totale exacte de l'état n
Ψ_0	Fonction d'onde exacte de l'état fondamental
Ψ^{HF}	Fonction d'onde mono-déterminantale optimisée de Hartree-Fock
ψ	Orbitale spatiale
α, β	Fonctions de spin électronique
χ	Fonction d'onde d'un électron (orbitale) spin-spatiale
φ	Orbitale de Kohn-Sham
ϕ	Fonction de base
V^{HF}	Potentiel de champ moyenné de Hartree-Fock
V^{KS}	Potentiel de Kohn-Sham
V_{ext}	Potentiel agissant sur un électron dû aux autres électrons

A.4 Opérateurs

\hat{H}	Hamiltonien total exact
∇	Laplacien
\hat{T}	Énergie cinétique
\hat{V}	Énergie potentielle
\hat{F}	Fock
\hat{J}	Coulombien
\hat{K}	Échange
$\hat{\rho}$	Densité
\hat{q}	Position
\hat{p}	Moment

Bibliographie

- [1] E. M. Marmolejo, E. Granado, O. L. Alves, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa, *Journal of Non-Crystalline Solids* **247**, 189 (1999).
- [2] J. R. Hector, J. Wang, D. Brady, M. Kluth, D. W. Hewak, W. S. Brocklesby, and D. N. Payne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **239**, 176 (1998).
- [3] A. Ramos, H. Tolentino, M. Alves, M. Grisolia Cardona, N. Watanabe, O. Alves, and L. Barbosa, *J. Mater. Res.* **16**, 1349 (2001).
- [4] M. Grisolia, L. Rincón, and R. Almeida, *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **769**, 143 (2006).
- [5] R. A. Leising and E. S. Takeuchi, *Chem. Mater.* **5**, 738 (1993).
- [6] R. A. Leising, W. C. Thiebolt III, and E. S. Takeuchi, *Inorg. Chem.* **33**, 5733 (1994).
- [7] J. Kawakita, K. Makino, Y. Katayama, T. Miura, and T. Kishi, *J. Power Sources* **75**, 244 (1998).
- [8] K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, S. M. Davis, R. A. Leising, and E. S. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **219–221**, 283 (2001).
- [9] E. S. Takeuchi and R. A. Leising, *MRS Bull.* **27**, 624 (2002).
- [10] J.-W. Lee and B. N. Popov, *J. Pow. Sources* **161**, 565 (2006).
- [11] S. Zhang, W. Li, C. Li, and J. Chen, *J. Phys. Chem. B* **110**, 24855 (2006).
- [12] R. P. Ramasamy, C. Feger, T. Strange, and B. N. Popov, *J. App. Electrochem.* **36**, 487 (2006).
- [13] S. Beninati, M. Fantuzzi, M. Mastragostino, and F. Soavi, *J. Power Sources* **157**, 483 (2006).

- [14] E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, R. A. Leising, and K. J. Takeuchi, *J. Pow. Sources* **174**, 552 (2007).
- [15] X. Cao, L. Xie, H. Zhan, and Y. Zhou, *Inorg. Mater.* **44**, 999 (2008).
- [16] H. W. Zandbergen, A. M. Crespi, P. M. Skarstad, and J. F. Vente, *J. Solid State Chem.* **110**, 167 (1994).
- [17] A. Bernardini, *The European Physical Journal C - Particles and Fields* **49**, 891 (2007).
- [18] Y. Lozovik and A. Filinov, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **88**, 1026 (1999), ISSN 1063-7761, 10.1134/1.558886.
- [19] D. H. Kobe, H. Iwamoto, M. Goto, and V. C. Aguilera-Navarro, *Phys. Rev. A* **64**, 022104 (2001).
- [20] D. Dragoman, *Optical and Quantum Electronics* **29**, 79 (1997).
- [21] V. S. Olkhovsky, E. Recami, and J. Jakiel, *Physics Reports* **398**, 133 (2004).
- [22] C. C. Martens and J.-Y. Fang, *The Journal of Chemical Physics* **106**, 4918 (1997).
- [23] A. Donoso and C. C. Martens, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4291 (1998).
- [24] E. P. Wigner, *On the Time–Energy Uncertainty Relation* (Cambridge University Press, London, 1972).
- [25] Y. E. Lozovik, V. A. Sharapov, and A. S. Arkhipov, *Phys. Rev. A* **69**, 022116 (2004).
- [26] A. Arkhipov and Y. Lozovik, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **98**, 231 (2004).
- [27] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry* (University Science Books, California, 1983).
- [28] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1989).
- [29] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000), 2nd ed.
- [30] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

- [31] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules : Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [32] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2007), 2nd ed.
- [33] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [34] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [36] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [37] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **76**, 1212 (1996).
- [38] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [39] L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, vol. 23 (Academic Press, New York, 1969).
- [40] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [41] L. Vosko, H. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [42] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [43] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [44] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [45] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [47] A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics **98**, 5648 (1993).
- [48] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [49] K. Knížek, P. Novák, and Z. Jiráček, Phys. Rev. B **71**, 054420 (2005).
- [50] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **285**, 542 (1965).
- [51] A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, O. Christiansen, I. M. B. Nielsen, and T. Helgaker, Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta) **97**, 150 (1997).

- [52] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications* (Academic Press, London, 2002).
- [53] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [54] H. C. Andersen, The Journal of Chemical Physics **72**, 2384 (1980).
- [55] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [56] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, Orlando, FL, 1985).
- [57] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth Heineman, Oxford, UK, 1996), 2nd ed.
- [58] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989), ISBN 0-19-855645-4.
- [59] S. Nosé, Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics **52**, 255 (1984).
- [60] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [61] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, The Journal of Chemical Physics **97**, 2635 (1992).
- [62] M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980).
- [63] M. Parrinello and A. Rahman, Journal of Applied Physics **52**, 7182 (1981).
- [64] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **101**, 4177 (1994).
- [65] H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, The Journal of Chemical Physics **114**, 9758 (2001).
- [66] P. Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **50**, 1684 (1983).
- [67] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [68] H.-D. Meyer and W. H. Miller, The Journal of Chemical Physics **71**, 2156 (1979).
- [69] M. D. Hack and D. G. Truhlar, The Journal of Physical Chemistry A **104**, 7917 (2000).
- [70] J. C. Tully and R. K. Preston, The Journal of Chemical Physics **55**, 562 (1971).

- [71] U. Manthe, *Quantum Molecular Dynamics with Wave Packets* (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2002), vol. NIC Series, Vol. 10, pp. 361–375.
- [72] M. Hillery, R. F. O’Connell, M. O. Scully, and E. P. Wigner, *Physics Reports* **106**, 121 (1984).
- [73] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5190 (1999).
- [74] C. J. Trahan and R. E. Wyatt, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 7017 (2003).
- [75] C. Stubbins, *Foundations of Physics Letters* **18**, 95 (2005).
- [76] V. A. Rassolov and S. Garashchuk, *Phys. Rev. A* **71**, 032511 (2005).
- [77] H. López, C. C. Martens, and A. Donoso, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 154111 (2006).
- [78] Z. Xue-Feng and Z. Yu-Jun, *Chinese Physics Letters* **26**, 023404 (2009).
- [79] T. Dittrich, E. A. Gómez, and L. A. Pachón, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 214102 (2010).
- [80] A. Donoso and C. C. Martens, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 223202 (2001).
- [81] A. Donoso and C. C. Martens, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 10598 (2002).
- [82] A. Donoso, Y. Zheng, and C. C. Martens, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 5010 (2003).
- [83] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).
- [84] K. Husimi, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **22**, 264 (1940).
- [85] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics* (Harper & Row, New York, 1975).
- [86] A. Wang, Y. Zheng, C. C. Martens, and W. Ren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1588 (2009).
- [87] B. W. Silverman, *Density Estimation for Statistics and Data Analysis* (Chapman & Hall, London, 1992).
- [88] Y. West, T. Schweizer, D. Brady, and D. Hewak, *Fiber and Integrated Optics* **19**, 229 (2000).

- [89] D. Hewak, R. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. Samson, W. Brocklesby, D. Payne, and E. Tarbox, *Electronics Letters* **32**, 384 (1996).
- [90] P. N. Kumta and S. H. Risbud, *Journal of Materials Science* **29**, 1135 (1994).
- [91] Y. S. Kim, W. Y. Cho, Y. B. Shin, and J. Heo, *Journal of Non-Crystalline Solids* **203**, 176 (1996).
- [92] D. Furniss and A. B. Seddon, *Journal of Materials Science Letters* **17**, 1541 (1998).
- [93] R. Asal, P. E. Rivers, and H. N. Rutt, *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, 6217 (1997).
- [94] J. Heo, J. M. Yoon, and S.-Y. Ryou, *Journal of Non-Crystalline Solids* **238**, 115 (1998).
- [95] A. Tverjanovich, Y. S. Tveryanovich, and S. Loheider, *Journal of Non-Crystalline Solids* **208**, 49 (1996).
- [96] Y. Tver'yanovich, E. Nedoshovenko, V. Aleksandrov, E. Turkina, A. Tver'yanovich, and I. Sokolov, *Glass Physics and Chemistry* **22**, 9 (1996).
- [97] P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **82**, 270 (1985).
- [98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1998.
- [99] J. M. Gallardo-Amores, N. Biskup, U. Amador, K. Persson, G. Ceder, E. Morán, and M. E. Arroyo y de Dompablo, *Chem. Mater.* **19**, 5262 (2007).
- [100] J. Goclon, R. Grybos, M. Witko, and J. Hafner, *Journal of Physics : Condensed Matter* **21**, 095008 (2009).
- [101] M. V. Ganduglia-Pirovano and J. Sauer, *Phys. Rev. B* **70**, 045422 (2004).
- [102] V. Brázdová, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Sauer, *Phys. Rev. B* **69**, 165420 (2004).
- [103] K. Hermann, M. Witko, and R. Druzinic, *Faraday Discuss.* **114**, 53 (1999).
- [104] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, and R. Tokarz, *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **72**, 429 (2001).

- [105] A. Michalak, M. Witko, and K. Hermann, *Surface Science* **375**, 385 (1997).
- [106] M. Calatayud and C. Minot, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6411 (2007).
- [107] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 219 (2007).
- [108] N. Suaud and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056405 (2002).
- [109] J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. H. Harding, and J. D. Gale, *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**, 4052 (2001).
- [110] M.-L. Doublet and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev. B* **71**, 075119 (2005).
- [111] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **73**, 195107 (2006).
- [112] D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, and G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **112**, 9903 (2008).
- [113] Z. S. Popović and F. R. Vulkajlović, *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 2720 (2002).
- [114] M. Yashima and R. O. Suzuki, *Phys. Rev. B* **79**, 125201 (2009).
- [115] J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Sauer, *Phys. Rev. B* **76**, 125117 (2007).
- [116] Z. Chen, S. Gao, R. Li, M. Wei, K. Wei, and H. Zhou, *Electrochimica Acta* **53**, 8134 (2008).
- [117] K. J. Takeuchi, R. A. Leising, M. J. Palazzo, A. C. Marschilok, and E. S. Takeuchi, *J. Pow. Sources* **119–121**, 973 (2003).
- [118] J. Galy and D. Lavaud, *Acta Cryst.* **B27**, 1005 (1970).
- [119] M. Onoda and K. Kanbe, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 6675 (2001).
- [120] M. I. Bertoni, N. J. Kidner, T. O. Mason, T. A. Albretch, E. M. Sorensen, and K. R. Poeppelmeier, *J. Electroceram.* **18**, 189 (2007).
- [121] A. M. Crespi, P. M. Skarstad, and H. W. Zandbergen, *J. Power Sources* **54**, 68 (1995).
- [122] F. Sauvage, V. Bodenez, H. Vezin, M. Morcrette, J.-M. Tarrascon, and K. R. Poeppelmeier, *J. Power Sources* **195**, 1195 (2010).

- [123] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter, *Comp. Phys. Comm.* **167**, 103 (2005).
- [124] The CP2K developers group, *CP2K* (2000–2010), URL <http://cp2k.berlios.de/>.
- [125] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Mol. Phys.* **92**, 477 (1997).
- [126] J. VandeVondele, M. Iannuzzi, and J. Hutter, *Lect. Notes Phys.* **703**, 287 (2006).
- [127] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [128] J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **127**, 114105 (2007).
- [129] R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Cryst. C* **42**, 1467 (1986).
- [130] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [131] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [132] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [133] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [134] J. M. Pérez-Jordá and A. D. Becke, *Chemical Physics Letters* **233**, 134 (1995).
- [135] P. Hobza, J. Sponer, and T. Reschel, *J. Comput. Chem.* **19**, 1315 (1995).
- [136] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [137] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [138] T. Kerber, M. Sierka, and J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **29**, 2088 (2008).
- [139] E. Londero and E. Schröder, *Phys. Rev. B* **82**, 054116 (2010).
- [140] P. Rozier, M. Dollé, and J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry France* **182**, 1481 (2009).
- [141] P. Rozier, J.-M. Savariault, and J. Galy, *J. Solid State Chem.* **122**, 303 (1996).
- [142] B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **4**, 729 (1967).
- [143] P. Rozier, C. Satto, and J. Galy, *Solid State Sciences* **2**, 595 (2000).

- [144] X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, and G. Ouvrard, *Chem. Mater.* **15**, 1812 (2003).
- [145] M. Morcrette, P. Martin, P. Rozier, H. Vezin, F. Chevallier, L. Laffont, P. Poizot, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **17**, 418 (2005).
- [146] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [147] I. V. Solovyev and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **50**, 16861 (1994).
- [148] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, and M. A. Korotin, *Phys. Rev. B* **48**, 929 (1993).
- [149] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
- [150] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
- [151] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **76**, 155123 (2007).
- [152] I. V. Solovyev and M. Imada, *Phys. Rev. B* **71**, 045103 (2005).
- [153] S. Lebègue, S. Pilet, and J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **78**, 024433 (2008).
- [154] V. I. Anisimov, D. M. Korotin, S. V. Streltsov, A. V. Kozhevnikov, J. Kuneš, A. O. Shorikov, and M. A. Korotin, *JETP Letters* **88**, 729 (2008).
- [155] C. Tablero, *J. Phys. : Condens. Matter* **20**, 325205 (2008).
- [156] N. Stojić, N. Binggeli, and M. Altarelli, *Phys. Rev. B* **73**, 100405(R) (2006).
- [157] J. C. Wojdel and I. d. P. R. Moreira, *J. Chem. Phys.* **128**, 044713 (2008).
- [158] A. N. Yaresko, V. N. Antonov, H. Eschrig, P. Thalmeier, and P. Fulde, *Phys. Rev. B* **62**, 15538 (2000).
- [159] P. Rozier, M. Morcrette, P. Martin, L. Laffont, and J.-M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **17**, 984 (2005).
- [160] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L. Jochim, and G. J. Martyna, *Journal of Physics A : Mathematical and General* **39**, 5629 (2006).
- [161] J. Schmidt, J. VandeVondele, I.-F. W. Kuo, D. Sebastiani, J. I. Siepmann, J. Hutter, and C. J. Mundy, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 11959 (2009).
- [162] M. W. Sigrist and L. Nánai, *Applied Physics Letters* **46**, 256 (1985).

- [163] T. E. Hartman, *Journal of Applied Physics* **33**, 3427 (1962).
- [164] K. Maji, C. K. Mondal, and S. P. Bhattacharyya, *International Reviews in Physical Chemistry* **26**, 647 (2007).
- [165] J. G. Muga and C. R. Leavens, *Physics Reports* **338**, 353 (2000).
- [166] O. del Barco, M. Ortuño, and V. Gasparian, *Phys. Rev. A* **74**, 032104 (2006).
- [167] A. K. Rajagopal, *Phys. Rev. A* **27**, 558 (1983).
- [168] Y. E. Lozovik, A. V. Filinov, and A. S. Arkhipov, *Phys. Rev. E* **67**, 026707 (2003).
- [169] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1992).