

La Méthodologie

1.1	Rappels théoriques	6
1.1.1	Introduction à la mécanique quantique.....	6
1.1.2	Méthode de Hartree-Fock.....	8
1.1.2.1	<i>Principes</i>	8
1.1.2.2	<i>Méthodes post Hartree-Fock</i>	10
1.1.3	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	11
1.1.3.1	<i>Principes</i>	11
1.1.3.2	<i>Méthode de Kohn-Sham</i>	12
1.1.3.3	<i>Approximation de la densité locale</i>	14
1.1.3.4	<i>Approximation du gradient généralisé</i>	15
1.1.3.5	<i>Fonctionnelles hybrides</i>	15
1.1.4	Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes.....	16
1.2	Codes de calculs utilisés	19
1.2.1	Code de DFT périodique : VASP.....	19
1.2.1.1	<i>Théorème de Bloch et bases d'ondes planes</i>	20
1.2.1.2	<i>Intégration de la zone de Brillouin et points k</i>	21
1.2.1.3	<i>Densité d'états</i>	22
1.2.1.4	<i>Approximation des pseudopotentiels</i>	22
1.2.1.5	<i>Pseudopotentiels utilisés</i>	24
1.2.2	Code de calcul localisé : Gaussian.....	25
1.2.2.1	<i>Types de bases</i>	25
1.2.2.2	<i>Méthode ONIOM</i>	27
1.2.3	Comparaison des approches.....	31
1.2.4	Moyens de calcul.....	32

Introduction

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, les principes d'un modèle empirique permettant d'estimer les constantes d'équilibres acido-basiques d'un substrat seront présentés. Puis, les différentes approches utilisées seront développées avec des compléments d'informations spécifiques à chacune d'elles. Enfin, ces approches seront confrontées et leurs domaines d'application et de validité discutés.

1.1 Rappels théoriques

1.1.1 Introduction à la mécanique quantique

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX^{ième} siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états [1]. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique [2]. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement [3]. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [4] :

$$\text{Equation 1.1.1} \quad \hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle$$

où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} de la particule et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel elle est soumise. Dans un grand nombre de cas, l'opérateur d'énergie \hat{H} ne dépend pas du temps. L'Equation 1.1.1 se réduit donc à :

$$\text{Equation 1.1.2} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

où E est l'énergie totale du système.

En posant $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = \hat{T}$, l'opérateur énergie cinétique, il vient $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger sous sa forme réduite :

$$\text{Equation 1.1.3} \quad \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\begin{aligned} \text{Equation 1.1.4} \quad \hat{H} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{aligned}$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,

$\hat{V}_{Ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et

$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

L'Equation 1.1.4 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [5]:

$$\text{Equation 1.1.5} \quad \psi \approx \psi_{BO} = \psi_{\text{elec}} \times \psi_{\text{noyaux}}$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ($M_p = 1836m_e$), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'Equation 1.1.4 ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligé et \hat{V}_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\text{Equation 1.1.6} \quad \hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

$$\text{Equation 1.1.7} \quad \hat{H}_{\text{noyaux}} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN}$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

1.1.2 Méthode de Hartree-Fock

1.1.2.1 Principes

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [6]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [8] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\text{Equation 1.1.8} \quad \psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Les spinorbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\text{Equation 1.1.9} \quad \hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i)$$

où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\text{Equation 1.1.10} \quad \hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1))$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale ϕ_j .

L'Equation 1.1.10 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spinorbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent

(SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

1.1.2.2 Méthodes post Hartree-Fock

Afin de pallier ces désavantages, des méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Dans la méthode de Hartree-Fock classique, seules les orbitales occupées sont considérées dans l'expression de la fonction d'onde. En considérant l'ensemble des états excités on obtient un ensemble fini de configurations qui sont fonctions propres de l'opérateur poly-électronique $\sum F(i)$ différant de l'hamiltonien réel du système par le terme d'interaction électronique. Ces fonctions peuvent ensuite être utilisées pour développer une expression approchée des valeurs propres de l'hamiltonien réel. La fonction d'onde obtenue est différente de ψ_{HF} mais elle prend en compte la corrélation électronique. Le calcul de cette fonction est appelé interaction de configurations.

Le développement de cette fonction donne, à l'ordre zéro, la somme des énergies des orbitales occupées. Le terme de premier ordre corrige cette énergie et donne l'énergie de Hartree-Fock. Les termes suivants apportent les corrections considérées dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset [9] notées MP2, MP3, MP4... en fonction de l'ordre du développement. Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de ces termes supplémentaires peut être très important, ces méthodes ne peuvent donc être appliquées qu'à de petits systèmes.

Dans la théorie Coupled-Cluster (CC) [10,11], la fonction d'onde est écrite sous forme d'une « ansatz » exponentielle dont le développement donne une combinaison de déterminants de Slater excités. Selon la précision souhaitée, on considérera un nombre plus ou moins importants d'excitations. On parlera alors d'excitations simples (S), doubles (D), triples (T) et même quadruples (Q) donnant lieu aux calculs CCSD, CCSD(T), CCSDTQ... De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important.

L'interaction de configurations quadratiques (QCI) [12] est une extension de l'interaction de configurations qui corrige les erreurs de cohérence dues à la taille du système. Pratiquement,

cela signifie que l'énergie de deux molécules qui n'interagissent pas entre elles sera la somme des énergies de ces deux molécules calculées séparément. De même que précédemment on pourra considérer des excitations de plusieurs ordres : QCISD, QCISD(T)... Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode Coupled-Cluster.

Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

1.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1.3.1 Principes

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [13]. En 1928, Dirac [14] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [15] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$\text{Equation 1.1.11} \quad E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

1.1.3.2 Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [16] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\text{Equation 1.1.12} \quad \hat{h}_{KS} \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\text{Equation 1.1.13} \quad \hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'Equation 1.1.13, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\text{Equation 1.1.14} \quad \psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n]$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\text{Equation 1.1.15} \quad \hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle$$

La densité électronique associée est donc :

$$\text{Equation 1.1.16} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2$$

A partir de l'Equation 1.1.11 on peut alors écrire :

$$\text{Equation 1.1.17} \quad \hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho]$$

où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'Equation 1.1.11 :

$$\text{Equation 1.1.18} \quad \hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.1.3.3 Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\text{Equation 1.1.19} \quad \hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\text{Equation 1.1.20} \quad \hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho)$$

avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [17] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18] et par Perdew et Zunger [19] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$\text{Equation 1.1.21} \quad \hat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r}$$

où α et β sont les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur en L(S)DA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

1.1.3.4 Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\text{Equation 1.1.22} \quad \hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\text{Equation 1.1.23} \quad \hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [20] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [21] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [22,23] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [24]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

1.1.3.5 Fonctionnelles hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres

empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La base de données la plus souvent utilisée pour optimiser les fonctionnelles est la base thermochimique G2 qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules [25].

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens [26] en 1994 :

$$\text{Equation 1.1.24} \quad E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA}$$

avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$. Le paramètre λ représente la « force du couplage » entre les électrons : $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel. Les trois paramètres a , b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales de la base G2. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques [27].

1.1.4 Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes

La méthode MUSIC [28,29] (Multi Site Complexation) est basée sur le principe de la liaison de valence de Pauling qui stipule que, dans les oxydes, la charge des ions est totalement et intrinsèquement compensée. Le principe d'électroneutralité implique que la charge du cation est compensée par la charge des atomes d'oxygène auxquels il est lié, et réciproquement. La charge totale d'un ion est donc distribuée équitablement sur les différents atomes liés, ce qui mène au principe de la liaison de valence ν introduit par Pauling :

$$\text{Equation 1.1.25} \quad \nu = \frac{z}{CN}$$

où z est la charge formelle de l'ion et CN son nombre de coordination.

On considère ici que la charge est identique sur tous les atomes liés ce qui revient à considérer que, pour un métal donné, toutes les liaisons métal / oxygène sont identiques.

Cependant, dans bon nombre d'oxydes, les polyèdres de coordination ne sont pas réguliers et ces distances sont donc différentes. Il est alors nécessaire d'apporter une correction qui permet de prendre en compte la distorsion de ces polyèdres :

$$\text{Equation 1.1.26} \quad s = \exp\left[\frac{R_0 - R}{b}\right]$$

où s est exprimé en unité de valence, R est la longueur de la liaison considérée (en Å), R_0 est une distance spécifique à un couple cation-anion (en Å) et b est une constante égale à 0,37 Å. Dans le cristal, la valence totale V d'un oxygène est neutralisée par ses premiers voisins, on a donc :

$$\text{Equation 1.1.27} \quad V = -\sum s = -2$$

On considère ensuite que les différences de pK_a des solutions de monomères sont uniquement reliées à la saturation de la valence des atomes d'oxygène (Tableau 1.1.1).

Tableau 1.1.1 : Etat de saturation en fonction de l'indice de valence.

$s = 2$	Saturation
$s > 2$	Sur-saturation
$s < 2$	Sous-saturation

La saturation des atomes d'oxygène doit être corrélée avec l'acidité du groupe fonctionnel. Un oxygène sous-saturé aura toujours de la valence disponible pour se lier à un proton et sera donc toujours plus basique qu'un oxygène saturé ou sur-saturé. On associe à chaque type de liaison une unité de valence, $s = 0,8$ pour une liaison O–H covalente et $s = 0,2$ pour une liaison hydrogène. On considère généralement qu'un atome d'oxygène est capable de faire 2 liaisons covalentes et 2 liaisons hydrogène. Le nombre total de liaisons atteignant un atome d'oxygène est donc :

$$\text{Equation 1.1.28} \quad \sum s = \{Ms_M + ms_H + n(1 - s_H)\}$$

où M est le nombre de liaison métal / oxygène, s_M la valence de la liaison métal / oxygène, m le nombre de liaison O–H covalente (O donneur, $s = s_H = 0,8$) et n le nombre de liaison hydrogène (O accepteur, $s = 1 - s_H = 0,2$). Dans tous les cas on aura $M + m + n \leq 4$. Les valeurs de m et n dépendent du système : $m + n = 3$ pour les solutions de monomères, $m + n \leq 2$ pour des atomes d'oxygène de surface. Pour des raisons stériques, $m + n = 2$ pour des atomes d'oxygène de surface simplement coordonnés et, du fait qu'il ne reste plus qu'une seule orbitale disponible, on a $m + n = 1$ pour les atomes d'oxygène triplement coordonnés. Pour les atomes d'oxygène doublement coordonnés on aura $m + n = 1$ ou 2 selon l'environnement.

En traçant ensuite les constantes d'acidités intrinsèques pK_a^{int} en fonction de la sous-saturation de valence des solutions de monomères de complexes hydroxo et oxo on obtient une expression empirique pour pK_a^{int} :

$$\text{Equation 1.1.29} \quad pK_a^{\text{int}} = -A(\sum s + V)$$

où A est une constante égale à 19,8, $\sum s$ est calculé d'après l'Equation 1.1.28 et V est la charge formelle de l'oxygène et vaut -2 . Néanmoins, en surface, du fait de la sous-saturation, l'Equation 1.1.27 n'est plus satisfaite et l'on doit alors écrire d'après l'Equation 1.1.28 :

$$\text{Equation 1.1.30} \quad V \neq -\sum s = -\{Ms_M + ms_H + n(1 - s_H)\}$$

La constante d'affinité protonique intrinsèque est donc directement reliée à l'état de saturation de l'oxygène défini par $-(\sum s + V)$. On peut alors utiliser l'Equation 1.1.29 qui donne le pK_a^{int} en fonction de la sous-saturation des atomes d'oxygène. A partir des pK_a^{int} calculés pour les orientations cristallographiques présentes dans la poudre, on peut ensuite évaluer le point de charge nulle du solide.

1.2 Codes de calculs utilisés

1.2.1 Code de DFT périodique : VASP

Le code VASP [30-33] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est à dire que les données de sortie du pas $n - 1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 1.2.1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (Equation 1.1.13) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

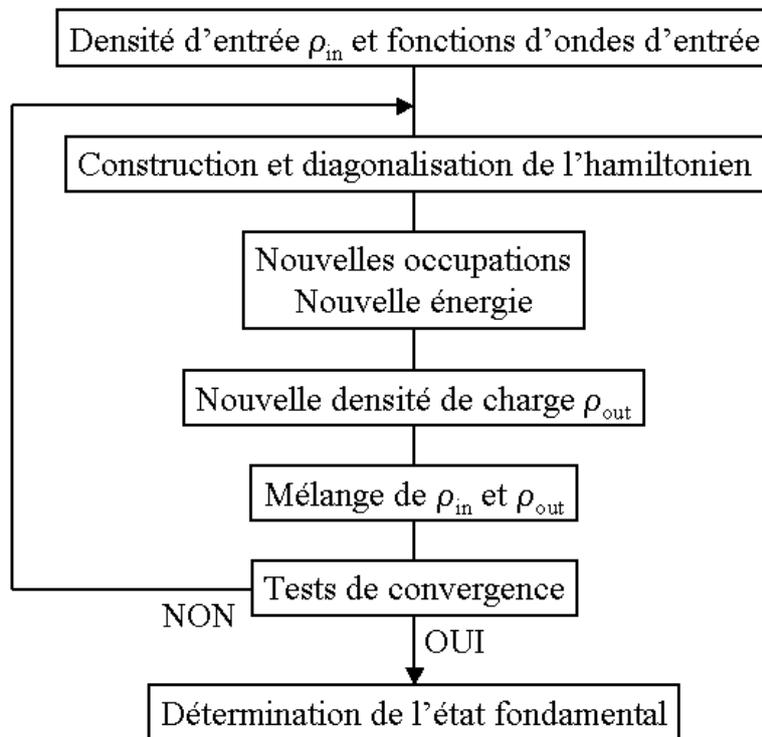


Figure 1.2.1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, *a priori*, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

1.2.1.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [34] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\text{Equation 1.2.1} \quad \phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$\text{Equation 1.2.2} \quad f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

En remplaçant par cette expression dans l'Equation 1.2.1 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\text{Equation 1.2.3} \quad \phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\text{Equation 1.2.4} \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

1.2.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [35] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

1.2.1.3 Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [36]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

1.2.1.4 Approximation des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 1.2.2).

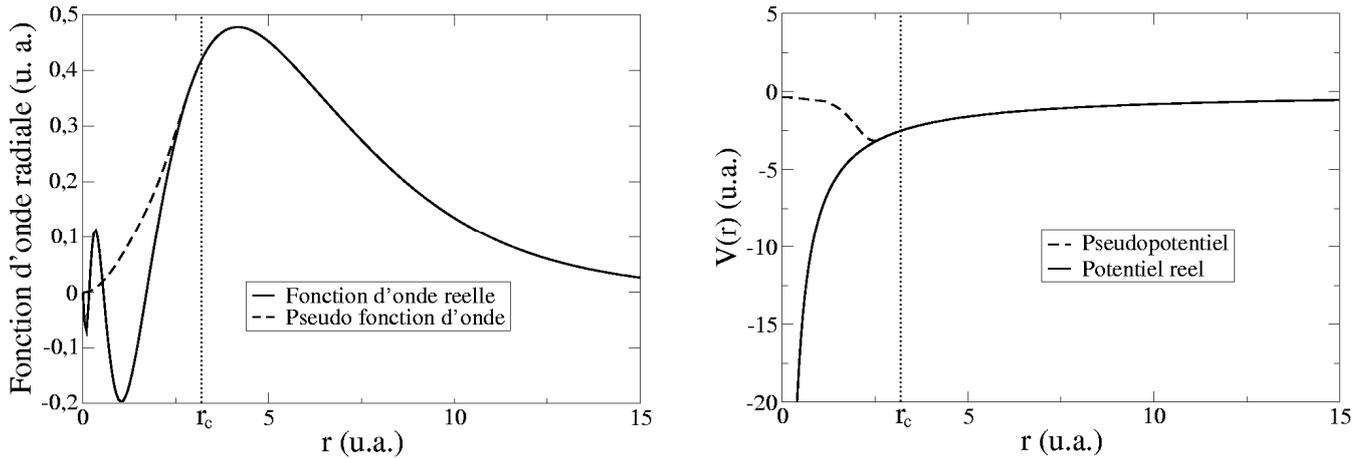


Figure 1.2.2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3,2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [37], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieur et donc une énergie de coupure (Equation 1.2.4) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [38] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [39]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes

avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudopotentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

1.2.1.5 Pseudopotentiels utilisés

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour une espèce donnée, plusieurs pseudopotentiels ont parfois été utilisés et comparés. Les résultats de ces comparaisons seront discutés dans les chapitres 2, 3 et 4. Les principales caractéristiques de ces pseudopotentiels sont regroupées dans le Tableau 1.2.1 et ont été utilisés aussi bien en LDA qu'en GGA (PW91).

Tableau 1.2.1 : Caractéristiques principales des pseudopotentiels utilisés dans VASP.

Espèce atomique	Méthode	Valence	Notation ^a
U	PAW	$6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$	U_{soft}
	PAW	$6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$	U_{hard}
Ni	PAW	$4s^2 3d^8$	Ni
Fe	PAW	$4s^2 3d^6$	Fe
Ti	USPP	$3p^6 4s^2 3d^2$	US10
	PAW	$3p^6 4s^2 3d^2$	PAW10
	PAW	$4s^2 3d^2$	PAW4
O	USPP & PAW	$2s^2 2p^4$	O_{soft}
	PAW	$2s^2 2p^4$	O_{hard}
H	USPP & PAW	$1s^1$	H

^a pour U et O, les pseudopotentiels diffèrent par les rayons de coupure.

Pour les atomes d'uranium et d'oxygène, des pseudopotentiels de dureté différentes ont été utilisés : le premier, plutôt dur sera noté « hard » ; le second plus mou, sera noté « soft ». Les effets relativistes sont pris en compte et directement inclus dans l'expression de la fonctionnelle comme suggéré par McDonald [40].

1.2.2 Code de calcul localisé : Gaussian

Le code de calcul Gaussian [41] permet d'effectuer des calculs de type localisé. Dans cette approche, le système est modélisé par un agrégat d'atomes isolé en phase gaz. Cette approche est donc particulièrement bien adaptée pour l'étude des systèmes moléculaires. Cette dernière est qualifiée d'approche localisée en opposition à l'approche périodique utilisée dans VASP.

1.2.2.1 Types de bases

Dans cette approche, le système n'étant pas infini mais isolé en phase gaz, les électrons sont localisés sur le système et non plus délocalisés dans l'ensemble de la supercellule de calcul comme avec l'approche périodique. Ainsi, pour décrire ces électrons, on choisira plutôt des bases localisées centrées sur les atomes.

Les premières fonctions proposées furent les orbitales de Slater (STO) basées sur l'expression des fonctions hydrogénoïdes :

$$\text{Equation 1.2.5} \quad \phi_{\text{Slater}} = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

où N est un facteur de normalisation, Y_{lm} l'harmonique sphérique dépendante des nombres quantiques l et m , r est la distance électron / noyau et ζ est une constante reliée à la charge effective de l'atome. Néanmoins, l'utilisation de ces fonctions implique des difficultés mathématiques dans le calcul des intégrales.

Dans la pratique, on préférera utiliser des fonctions gaussiennes pour représenter la partie radiale :

$$\text{Equation 1.2.6} \quad Ne^{-\alpha r^2}$$

Ces fonctions ayant une décroissance plus rapide et un comportement à l'origine différent, on les utilisera plutôt sous forme de combinaisons linéaires :

$$\text{Equation 1.2.7} \quad \sum_i a_i e^{-\alpha_i r^2}$$

Plus le nombre de gaussiennes sera important meilleure sera la description mais avec un temps de calcul d'autant plus long. Les bases minimales ainsi générées sont appelées STO-XG avec une combinaison linéaire de X gaussiennes par orbitale atomique, la plus utilisée étant la STO-3G. Ces bases sont d'une qualité limitée mais permettent des calculs rapides.

Afin d'obtenir une meilleure description, des bases plus étendues ont été développées. Ces bases ont été optimisées en considérant une séparation de l'espace en trois zones : une zone interne dans laquelle les électrons sont proches du noyau et qui génèrent un potentiel quasiment sphérique ; une zone de valence, très sensible car c'est là que s'établissent les liaisons chimiques, la symétrie n'est donc plus du tout sphérique ; une zone diffuse, éloignée des noyaux, qui retend à devenir sphérique, qui est rendue nécessaire pour étudier les interactions à plus longue distance de type van der Waals.

La région la plus sensible étant la zone de valence, c'est celle qui a été plus particulièrement développée. Pour mieux décrire ces orbitales on peut utiliser plusieurs fonctions de bases (chacune étant une combinaison linéaire, ou contraction, de plusieurs gaussiennes) et ainsi obtenir les bases multiples zêta de valence, double (DZ), triple (TZ)... Une base double zêta de valence sera notée X-YZg avec une contraction de X gaussiennes pour décrire le cœur et deux de Y et Z gaussiennes pour la valence. On peut également donner plus de souplesse à la densité électronique en ajoutant des fonctions dites de polarisation. Ces fonctions correspondent le plus souvent à des orbitales vacantes avec un nombre quantique secondaire l supérieur pour permettre de nouvelles symétries. A titre d'exemple, on ajoutera des orbitales de type p à un atome d'hydrogène et de type d à un atome d'oxygène. Les bases auxquelles on a ajouté des orbitales de

polarisations sont suivies d'une signe « * ». Pour les effets à plus longue distance du type liaisons de van der Waals, l'introduction d'orbitales diffuses est nécessaire et sera mentionné par un signe « + ». L'ajout de ces orbitales diffuses est par exemple indispensable pour décrire correctement des anions. Ces notations permettent de mieux comprendre les dénominations des bases d'orbitales atomiques courantes : 3-21g, 3-21g*, 6-31g*, 6-31+g**, 6-311g*...

De même que dans VASP, il est possible de décrire les atomes par des pseudopotentiels permettant ainsi d'économiser des fonctions de base utilisées pour décrire les électrons de cœur. Il existe dans Gaussian plusieurs types de pseudopotentiels optimisés par différentes équipes. On retiendra plus particulièrement les séries lanl2dz [42] (Los Alamos) et MWB [43] (Stuttgart) qui ont été utilisées dans cette étude.

Les différentes bases et pseudopotentiels utilisés ici sont regroupés dans le Tableau 1.2.2. Pour l'atome d'uranium, le pseudopotentiel MWB60 est composé d'un cœur de 60 électrons $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, la valence explicitement décrite est $5s^2 5p^6 6s^2 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$, les effets relativistes sont inclus dans le pseudopotentiel. Dans le pseudopotentiel lanl2dz utilisé pour décrire les atomes de titane, le cœur contient 10 électrons $1s^2 2s^2 2p^6$ et la valence 12 électrons $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

Tableau 1.2.2 : Bases et pseudopotentiels utilisés dans Gaussian.

U	MWB60
Ti	STO-3G, lanl2dz
O	STO-3G, 3-21g, 6-31g, 6-31g*
H	STO-3G, 6-31g

1.2.2.2 Méthode ONIOM

Malgré les progrès significatifs en matière de méthodologie et de puissance de calcul, le traitement théorique de grosses molécules ou des gros clusters restent souvent difficile à entreprendre. Pour parer à ce problème deux possibilités sont envisageables. Tout d'abord on peut réduire le système au maximum en ne considérant que le centre réactif. On peut également choisir de traiter l'ensemble du système mais avec une méthode de calculs moins coûteuse de type

empirique, semi-empirique ou de mécanique moléculaire. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces possibilités dépend des propriétés recherchées aux dépens des autres. En modélisant le système par un tout petit agrégat, on perdra toutes les interactions à plus longues distances aussi bien électroniques que stériques alors qu'en choisissant de traiter l'ensemble du système avec une méthode moins coûteuse on perdra en précision et en qualité.

Dans les années 90, les méthodes de calculs dites « mixtes », couplant mécanique quantique (QM) et mécanique moléculaire (MM), ont fait leur apparition sous le nom de méthodes QM / MM. L'intérêt de ces approches et de traiter simultanément, mais selon des méthodes distinctes, les différentes parties d'un système en fonction des propriétés recherchées. A titre d'exemple, si l'on souhaite étudier le site actif d'une protéine ou d'une surface pour la catalyse, on pourra considérer que seuls les atomes les plus proches de ce site auront un effet électronique tandis que le reste du système n'aura qu'un effet stérique et / ou électrostatique. Ainsi, on pourra séparer le système en deux parties : i) le site actif nécessitant une description fine sera traité par chimie quantique ; ii) le reste du système sera quant à lui traité par mécanique moléculaire pour introduire les effets stériques et électrostatiques. Différents procédés ont été mis au point et la méthode ONIOM [44] (« our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics »), plus générale, est implémentée dans le code commercial Gaussian. Cette méthode permet de traiter un système en deux (ONIOM2) ou trois (ONIOM3) niveaux de théories différents. La principale nouveauté par rapport aux méthodes précédentes est de pouvoir traiter autrement le système que selon le schéma QM / MM en utilisant des découpages QM / QM ou QM / QM / MM, par exemple.

Dans le cas d'un système à deux niveaux (ONIOM2), le système complet (la protéine toute entière) sera le système « réel » tandis que le centre actif sera le « modèle ». Le système *réel* sera traité en niveau « bas », on parlera alors de partie basse. Le système *modèle* qui nous intéresse plus particulièrement sera quant à lui traité avec un « haut » niveau de théorie, on parlera donc ici de partie haute. Ce système *modèle* sera également traité en niveau *bas*, le but final étant d'extrapoler l'énergie du système *réel* en niveau *haut* de théorie, comme représenté sur la Figure 1.2.3.

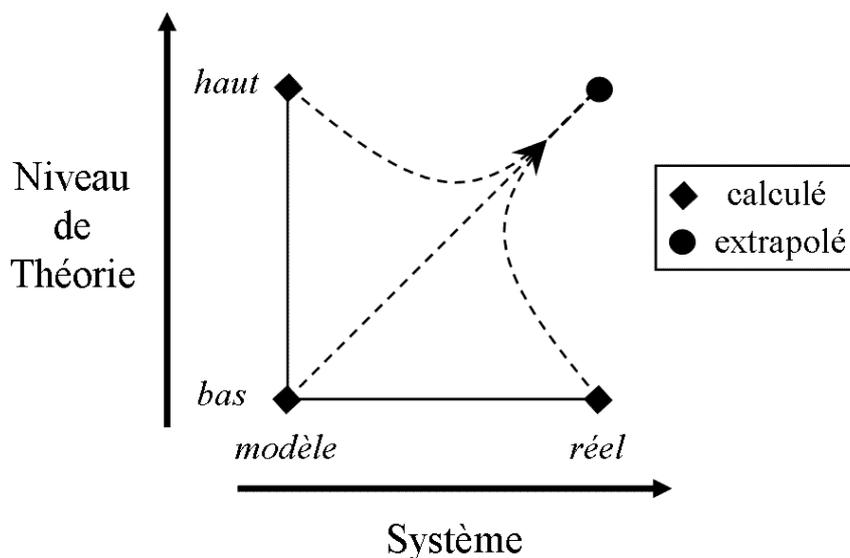


Figure 1.2.3 : Schématisation de la méthode ONIOM2.

L'énergie totale de ce système est ainsi déterminée à partir de trois calculs indépendants :

$$\text{Equation 1.2.8} \quad E^{ONIOM2} = E_{\text{modèle}}^{\text{haut}} + E_{\text{réel}}^{\text{bas}} - E_{\text{modèle}}^{\text{bas}}$$

où $E_{\text{modèle}}^{\text{haut}}$, $E_{\text{réel}}^{\text{bas}}$ et $E_{\text{modèle}}^{\text{bas}}$ sont les énergies des systèmes réellement calculés et E^{ONIOM2} est une approximation de l'énergie extrapolée du système réel en niveau haut $E_{\text{réel}}^{\text{haut}}$.

La partie la plus délicate du calcul est le traitement des zones frontières entre la partie haute et la partie basse. Lorsque les calculs sur la partie haute sont effectués, la partie basse est absente et l'on peut donc créer artificiellement des liaisons pendantes. Afin de contourner le problème de ce système chimiquement non réaliste, des atomes d'hydrogène sont ajoutés afin de saturer le *modèle*.

On obtient ainsi quatre types d'atomes (Figure 1.2.4) : les atomes de type 1 présents à la fois dans la partie haute et dans la partie basse ; les atomes de type 2 qui sont les atomes d'hydrogène ajoutés pour saturer le *modèle*; les atomes de type 3 qui remplacent ceux de type 2 dans le système *réel* ; enfin, les atomes de type 4, présents uniquement dans le système *réel*.

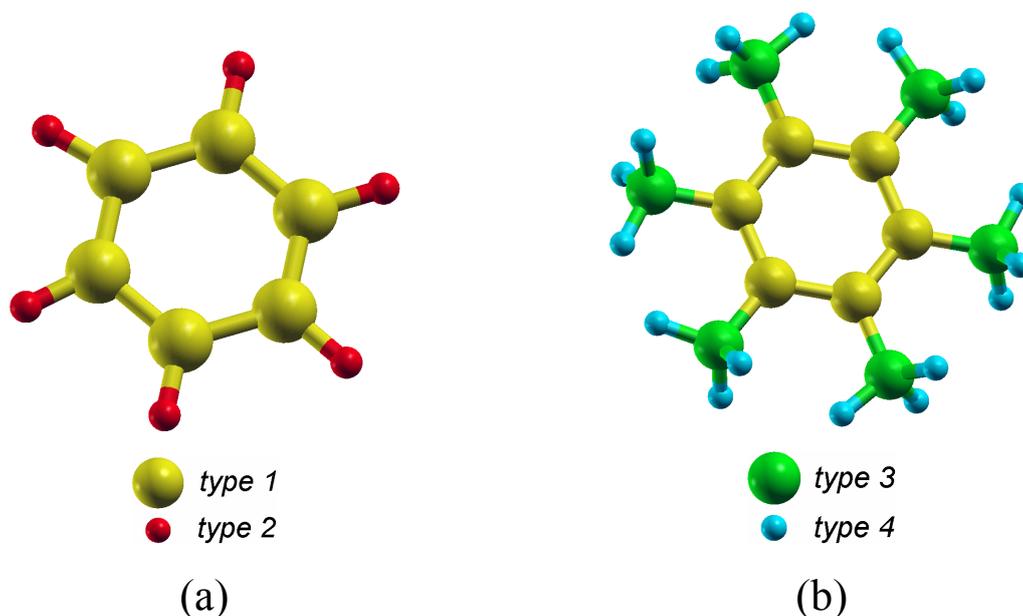


Figure 1.2.4 : Les différents types d'atomes ONIOM2, (a) Système modèle et (b) Système réel.

L'énergie du système *réel* ne dépend que des coordonnées R_1 , R_3 et R_4 des atomes de type 1, 3 et 4, respectivement :

$$\text{Equation 1.2.9} \quad E^{\text{ONIOM}2} = E^{\text{ONIOM}2}(R_1, R_3, R_4)$$

L'énergie du système *modèle* dépend des coordonnées R_1 et R_2 des atomes de type 1 et des atomes de lien de type 2, respectivement. Cependant, les atomes de type 2 étant introduits pour remplacer les liaisons covalentes correspondantes entre les atomes de type 1 et ceux de type 3, ils doivent suivre le mouvement de ces derniers. Ainsi, si un atome (1) de type 1 est lié à un atome (3) de type 3, l'hydrogène (2) de type 2 qui le remplacera sera placé de telle manière que les directions des liaisons (1)–(3) et (1)–(2) soient confondues. La distance (1)–(2) est par ailleurs fixée proportionnellement à la longueur de la liaison (1)–(3). Lors de l'optimisation de géométrie, les forces subies par les atomes de type 2 sont projetées sur les atomes de type 1 et de type 3. Ceci permettra, entre autres, d'accéder aux intensités des modes de vibrations IR et Raman.

Dès lors que le calcul ONIOM considère séparément la partie haute et la partie basse avec des niveaux de théorie différents, on ne peut pas définir de fonction d'onde cohérente avec l'énergie ONIOM extrapolée. Par contre, la densité électronique correspondant au point extrapolé

peut être exprimée en fonction des densités des points calculés d'une manière tout à fait semblable à l'énergie dans l'Equation 1.2.8 :

$$\text{Equation 1.2.10} \quad \rho^{ONIOM2} = \rho_{mod\ \acute{e}le}^{haut} + \rho_{r\acute{e}el}^{bas} - \rho_{mod\ \acute{e}le}^{bas}$$

Tout l'intérêt de cette méthode réside dans le choix du découpage entre partie haute et partie basse et des niveaux de théories. Le but étant que le temps nécessaire pour effectuer les trois calculs ONIOM soit inférieur à celui qu'il faudrait pour calculer le système *réel* en *haut* niveau de théorie. L'utilisation de cette méthode permet de travailler sur des systèmes plus importants, limitant ainsi les effets de taille ou de bords, mais tout en contrôlant le temps de calcul.

1.2.3 Comparaison des approches

Le code VASP, du fait de son approche périodique, est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Le grand intérêt de cette approche périodique est de s'affranchir des effets de bord. Il est également aisé d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface ou celle de la densité d'un défaut dans un cristal. Un des désavantages de VASP provient de la méthodologie par ondes planes qui rend difficile la localisation électronique. Les ondes planes présentent l'inconvénient de décrire moins efficacement des orbitales très localisées. L'estimation des charges atomiques peut se faire par une analyse topologique fine de la liaison de type Bader, ou par l'intégration de la densité à l'intérieur d'une sphère de rayon arbitraire. Néanmoins, le calcul des charges atomiques ainsi que l'évaluation des transferts restent délicats dans les cas complexes. Par contre, VASP permet d'étudier correctement cristaux et surfaces avec des temps de calcul raisonnables grâce aux ondes planes et à la parallélisation. De plus, et bien que ce code soit *a priori* plutôt adressé à des physiciens, il permet également d'étudier de manière avérée des processus chimiques. Enfin, les optimisations de géométries obtenues avec VASP sont rapides et de bonne qualité.

L'approche localisée utilisée dans le code Gaussian permet par contre de situer plus précisément les électrons dans l'espace. Dès lors que les électrons évoluent dans des orbitales atomiques centrées sur les atomes, on peut plus aisément avoir accès à la population d'une orbitale donnée et, par extension, aux transferts de charges entre atomes. Malheureusement, l'approche localisée étant bien plus « gourmande » en temps de calcul et en mémoire, la taille des systèmes est vite limitée si l'on souhaite un bon niveau de précision, d'autant plus que la parallélisation du code Gaussian n'est pas très efficace au-delà de quatre processeurs. On se retrouve alors avec un problème devant lequel il est souvent difficile de trancher. On peut étudier ce système à un haut niveau de théorie mais sur un modèle contenant peu d'atomes, des effets de taille ou de bords peuvent donc être artificiellement introduits. Sinon, on peut choisir d'étudier un système le plus réaliste possible mais cela sera forcément au détriment du niveau de précision qui sera inévitablement abaissé. Néanmoins, l'utilisation de la méthode ONIOM permet d'accroître la taille du système d'étude à moindre coût. L'approche localisée reste quoi qu'il en soit la technique la plus adaptée pour les systèmes moléculaires et son efficacité, pour étudier des mécanismes chimiques localisés sur des surfaces par exemple, est également reconnue.

Ces deux codes de calcul ont été utilisés en parallèle pour leur complémentarité. VASP permet une optimisation rapide et précise d'un cristal et des surfaces associées alors que Gaussian n'est pas du tout adapté à ce type de calcul. En revanche, la méthodologie ondes planes utilisée dans VASP rend difficile la localisation des électrons qui est grandement facilitée par l'utilisation de fonctions gaussiennes pour décrire les orbitales atomiques dans Gaussian. En plus de cet aspect complémentaire, l'utilisation conjointe de ces deux approches radicalement différentes permet de vérifier la cohérence des résultats entre eux.

1.2.4 Moyens de calcul

Les moyens de calcul mis à disposition pendant ce travail ont été assez conséquents et ont permis de s'orienter vers des systèmes de plus en plus importants en termes de taille et de précision. Dans un premier temps le cluster de l'IN2P3 à Lyon a servi à une exploration du problème sur des systèmes avec peu d'atomes. A l'époque où ces calculs avaient été effectués, le parc informatique était composé d'un millier de processeurs environ, de puissances très disparates, avec 256 Mo de RAM chacun. Malheureusement, le calcul parallèle n'étant pas

implémenté, les systèmes contenant un grand nombre d'atomes n'ont pu être traités sur cette machine.

La totalité des calculs VASP suivants a été réalisée sur les machines du centre de calcul du CEA (CCRT) à Bruyères-le-Châtel dont EDF dispose d'une partie du temps machine. La première machine, *nickel-chrome*, dont l'exploitation a cessé en janvier 2007 était composée de 840 processeurs ALPHA EV68 cadencé à 1,25 GHz avec 1 Go de RAM chacun. La seconde machine, *tantale*, toujours en exploitation, est composée de 216 processeurs OPTERON à 1,8 GHz avec 1 Go de RAM et de 296 autres processeurs OPTERON cadencés à 2,4 GHz avec également 1 Go de RAM chacun. Sur ces deux machines, le calcul massivement parallèle était possible et a permis de calculer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes avec un haut niveau de précision. Le code VASP étant très bien parallélisé, des calculs utilisant jusqu'à 64 processeurs simultanément ont pu être effectués sur ces machines.

Les calculs utilisant le code Gaussian ont été effectués en utilisant parallèlement les machines de l'IDRIS et celle de l'IPN d'Orsay. Pour l'IDRIS, la machine *zahir* est composée de 1024 processeurs Power4(+) cadencés à 1,3 GHz, la mémoire RAM et le nombre de processeurs utilisés peuvent être ajustés selon les besoins. Enfin, la grille de calcul de l'IPN d'Orsay a profité d'une forte croissance au cours de ces trois années puisque inexistante au début de la thèse, elle est depuis février 2007 dotée de près d'une centaine de processeurs d'architecture et de puissance hétérogènes. Le calcul en parallèle y est également implémenté mais, contrairement à VASP, il n'est pas avantageux d'utiliser Gaussian sur plus de 4 processeurs simultanément.

L'arrivée en fin de thèse de quatre supercalculateurs IBM *Blue Gene* (4×2048 processeurs cadencés à 1,25 GHz avec 512 Mo de RAM chacun) achetés par EDF n'a permis leur utilisation que pour quelques calculs VASP très ciblés mais sur 256 processeurs en parallèle.

L'utilisation conjointe de ces différentes machines ainsi que les calculs massivement parallèles ont permis de totaliser environ 600000 heures de calcul monoprocesseur au cours de ces trois années.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, les différentes méthodes de calcul utilisées ont été introduites. Les codes VASP et Gaussian ont été présentés et leur domaine d'application et de validité discutés. La méthode empirique MUSIC servira, quant à elle, plus à informer sur le comportement général des espèces chimiques des différents systèmes. Dans la suite, les points critiques discutés ici comme les approximations ou les bases utilisées, l'énergie de coupure ou le maillage en points k , feront l'objet de nombreuses vérifications. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et des temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

Bibliographie

- [1] M. Planck, *Ann. Physik*, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, *Ann. Physik* 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89 ; *ibid* 24 (1928) 111.
- [7] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618-622.
- [10] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 545-560.
- [11] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 561-581.
- [12] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 15 (1987) 5968-5975.
- [13] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73-79.
- [14] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London* A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London* A118 (1928) 351-361.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [17] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [19] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [24] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544-2547.
- [25] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7221-7230.
- [26] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623-11627.
- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Wiley-VCH (2001).
- [28] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 179 (1996) 488-508.
- [29] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680-692.
- [30] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
- [31] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [34] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [35] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [36] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [37] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.

- [38] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [39] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758-1775.
- [40] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, J. Phys. C 12 (1979) 2977-2990.
- [41] Gaussian 03, Revision C.02, 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, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [42] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270-283.
- [43] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 100 (1994) 7535-7542.
- [44] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19357-19363.