

Méthodes de simulation

La simulation numérique a pris son essor au début des années 50, lorsque les ordinateurs développés pendant la seconde guerre mondiale pour le décryptage de messages codés et la mise au point d'armes nucléaires, furent disponibles pour des applications non militaires. Depuis, l'utilisation de la simulation numérique pour l'étude et la compréhension des phénomènes physiques et chimiques est devenue une discipline de recherche à part entière. La simulation moléculaire constitue une approche complémentaire aux études expérimentales et aux modèles analytiques et théoriques. En effet, les observables macroscopiques mesurées expérimentalement sont, dans de nombreux cas, difficiles à interpréter au niveau microscopique à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu. D'autre part, les approches théoriques se basent généralement sur des approximations qui peuvent être fortes rendant parfois le système théorique peu représentatif du système réel. Les prédictions théoriques sont alors difficiles à valider expérimentalement car le système modèle utilisé est trop éloigné de la réalité expérimentale.

D'une manière générale, les simulations numériques peuvent être utilisées en complément des expériences pour l'interprétation des données expérimentales. En effet, elles permettent de découpler l'effet des différents paramètres expérimentaux afin d'étudier et de comprendre l'influence de chacun d'entre eux sur les phénomènes étudiés. D'autre part, elles permettent de valider ou d'affiner un modèle analytique permettant ainsi la rationalisation à l'échelle microscopique des tendances observées expérimentalement. Mais la force de la simulation moléculaire réside sans doute dans sa valeur prédictive des phénomènes physico-chimiques. En effet, les simulations numériques peuvent être utilisées pour faire des prédictions sur des phénomènes qui interviennent dans des conditions inaccessibles expérimentalement. Il est alors possible de réaliser des expériences *in silico* dans des conditions qui peuvent être extrêmes (température et pression) ou dangereuses, par exemple pour l'étude des réactions intervenant dans les réacteurs nucléaires, ou tout simplement pour étudier des phénomènes ultra-rapides ou très lents difficilement mesurables expérimentalement. De plus, elles donnent une vision microscopique de la matière, permettant l'étude à l'échelle atomique des phénomènes physico-chimiques (par exemple, identification des mécanismes réactionnels).

En outre, les différentes méthodes de simulation numérique offrent plusieurs niveaux de description du système, de l'échelle microscopique à l'échelle mésoscopique voire même macroscopique, permettant ainsi d'aller vers une description *multi-échelle* du système étudié. Elles permettent également de mesurer un grand nombre d'observables microscopiques, qui peuvent ensuite être reliées aux grandeurs macroscopiques par les lois de la physique statistique.

Dans ce chapitre, je présenterai les différentes méthodes de simulation moléculaire que j'ai utilisées dans mes travaux de thèse : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la dynamique moléculaire *ab initio* de type Born-Oppenheimer, la dynamique moléculaire classique et la méthode Monte-Carlo.

2.1 La simulation moléculaire

La simulation moléculaire regroupe plusieurs méthodes différentes telles que la méthode Monte-Carlo ou la dynamique moléculaire. Néanmoins, pour toutes ces méthodes de simulation, le système étudié est décrit de manière discrète comme un ensemble de particules de taille plus ou moins grande (atome, groupe d'atomes, molécules ou macro-molécules). Les différentes méthodes de simulation se distinguent alors par le niveau de description du système, qui est défini en fonction de la nature des informations recherchées et de la puissance de calcul disponible. D'autre part, toutes les méthodes de simulation moléculaire sont basées sur les concepts et les lois de la physique statistique, qui permettent de relier les grandeurs microscopiques calculées (énergie du système, positions des particules) aux observables macroscopiques. La simulation moléculaire consiste alors à explorer l'espace des phases du système simulé pour en déterminer les propriétés.

2.1.1 La physique statistique : du microscopique au macroscopique

Du point de vue microscopique et à une température suffisamment éloignée du zéro absolu, un fluide ou un solide, peut être considéré comme un système de N particules ponctuelles. A un instant donné, chaque particule d'indice i est caractérisée par sa position \mathbf{q}_i et sa quantité de mouvement \mathbf{p}_i . L'espace à $6N$ dimensions que l'on appelle *espace des phases*, regroupe alors l'ensemble des états microscopiques accessibles au système, chaque point de cet espace caractérisant un microétat du système. La valeur d'une observable A macroscopique correspondra alors à la moyenne de la grandeur microscopique associée a sur l'ensemble des microétats j pondérés par leur probabilité d'occupation appelée *probabilité de Boltzmann* et notée P_j :

$$\langle A \rangle = \sum_j a_j P_j \quad (2.1)$$

La thermodynamique statistique introduite par Gibbs (1902), permet l'étude des systèmes physico-chimiques à travers la définition d'ensembles statistiques. Un ensemble statistique regroupe une infinité de copies d'un même système dans un état microscopique différent. La notion d'ensemble statistique fait alors le lien entre les microétats du système et les observables macroscopiques. Chaque ensemble statistique est défini par des conditions thermodynamiques différentes (*i.e.* conditions expérimentales). L'expression de la probabilité d'occupation d'un microétat du système sera alors différente en fonction de l'ensemble statistique dans lequel on se place pour l'étude du système. L'ensemble canonique (N, V, T) décrit par exemple un système fermé, de volume constant en équilibre avec un thermostat. Dans cet ensemble statistique, la probabilité P_j de trouver le système dans l'état j est donnée par l'équation suivante :

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Q} \quad (2.2)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B représente la constante de Boltzmann et Q la fonction de partition du système.

La connaissance de la fonction de partition Q d'un système permet de prédire toutes les propriétés thermodynamiques de ce système. Cependant, le calcul analytique de la fonction de partition n'est possible que dans le cas de l'étude de système simple. La voie numérique, qui consiste à effectuer des moyennes directes des grandeurs microscopiques dans l'ensemble statistique, permet alors de s'affranchir du calcul explicite de la fonction de partition Q du système. En effet, à partir d'un ensemble de M configurations C_i du système, la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de la grandeur macroscopique A peut être calculée. Il suffit d'effectuer la moyenne de la grandeur microscopique $a(C_i)$ sur les différentes configurations représentatives M du système, générées par l'échantillonnage de l'espace des phases du système :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(C_i) \quad (2.3)$$

En raison de la complexité des systèmes physico-chimiques, étudiés il est impossible de considérer toutes les configurations accessibles du système. Il est donc nécessaire d'engendrer un échantillon représentatif de l'ensemble statistique, qui garantit l'équivalence des équations 2.1 et 2.3.

2.1.2 L'échantillonnage de l'espace des phases

Les méthodes de simulation moléculaire sont basées sur la thermodynamique statistique et permettent de calculer les propriétés, observables physiques, d'un système à partir des données microscopiques sur les différentes particules constituant ce système. En effet, selon les principes de la thermodynamique statistique, la mesure d'une observable macroscopique correspond à la moyenne des valeurs prises par son équivalent microscopique sur un grand nombre d'états du système (comme explicité précédemment). Chaque état du système correspondant à un point particulier de l'espace des phases du système. Le calcul de la valeur d'une observable macroscopique revient donc à échantillonner l'espace des phases du système de manière à déterminer un ensemble discret de points qui soient représentatifs du système sur lequel effectuer les moyennes d'ensemble. Pour s'assurer que cet ensemble de points de l'espace des phases correspond à un échantillon représentatif de l'ensemble statistique considéré, une probabilité d'occurrence (*i.e.* probabilité de Boltzmann associée à l'ensemble statistique de travail) est affectée à chaque point de l'espace des phases de cet échantillon.

Toute la difficulté de la simulation moléculaire réside donc dans la génération de cet échantillon de l'espace des phases du système, afin qu'il soit suffisamment représentatif pour bien décrire l'espace des phases du système, tout en gardant un temps de calcul raisonnable. En pratique, il existe deux grandes méthodes d'échantillonnage de l'espace des phases d'un système : la dynamique moléculaire et la méthode Monte-Carlo (figure 2.1). La première méthode est la plus intuitive pour générer les configurations d'un système puisqu'elle consiste à suivre l'évolution temporelle des particules de ce système. Dans ce cas, les grandeurs macroscopiques seront calculées à partir de moyennes temporelles effectuées sur l'ensemble de la trajectoire de la dynamique. La méthode Monte-Carlo est quant à elle une méthode stochastique d'exploration de l'espace des configurations* du système. Des moyennes d'ensemble permettront alors de calculer les

*. Les quantités de mouvements ne sont pas explicitement prises en compte par la méthode de Monte-Carlo (section 2.2).

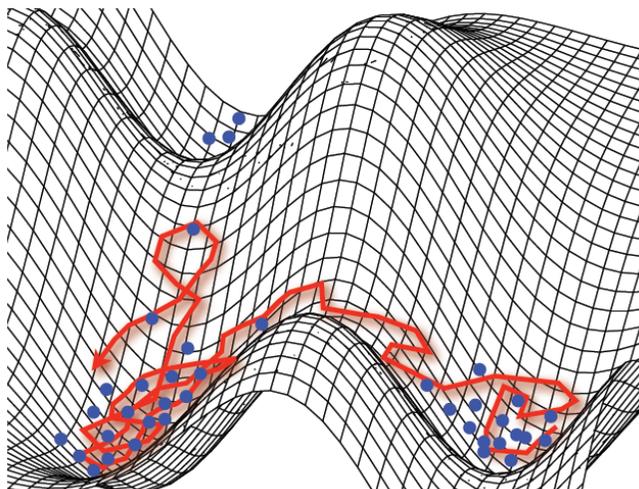


Figure 2.1 : Représentation d'une surface d'énergie potentielle. Une trajectoire de dynamique moléculaire est représentée en rouge et les configurations générées par la méthode de Monte-Carlo sont indiquées par les points bleus.

valeurs des observables macroscopiques du système. D'après l'hypothèse ergodique, la moyenne d'ensemble est identique à la moyenne temporelle. L'algorithme permettant l'échantillonnage de l'espace des phases est donc différent en fonction de la méthode de simulation choisie pour l'étude du système, mais conduit aux mêmes valeurs moyennes des observables macroscopiques.

2.1.3 La description des interactions intermoléculaires du système

La prise en compte des interactions intermoléculaires du système étudié peut être effectuée à un niveau *ab initio* ou classique. Cependant, la description de ces interactions à un niveau classique ne permet pas de rendre compte de la rupture et de la création de liaisons chimiques. Au contraire, les méthodes quantiques qui considèrent explicitement les électrons, sont capables de décrire les réactions chimiques, mais sont en revanche plus coûteuses en temps de calcul. Je décrirai dans la suite brièvement ces deux approches.

Approche quantique

La description quantique des interactions entre les particules d'un système contenant K noyaux et N électrons fait intervenir l'équation de Schrödinger. Pour une configuration (\mathbf{R}_i) donnée des noyaux et si le hamiltonien du système ne dépend pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger se simplifie et prend la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{\text{él}} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

où l'opérateur \hat{V}_{ext} contient le potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux et les potentiels extérieurs (par exemple, un champ électrique ou magnétique extérieur appliqué au

système). Un moyen de résoudre cette équation consiste à décomposer la fonction d'onde poly-électronique $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ dans une base de fonctions mono-électroniques $\{\varphi_i\}$ mettant alors en jeu de nombreuses intégrales du type $\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle$, où \hat{A} est un opérateur quelconque. Si la résolution analytique d'un tel système est impossible et sa résolution numérique difficile du fait du grand nombre de dimensions impliquées, il existe néanmoins trois approches généralement utilisées : les méthodes de Monte-Carlo quantique (QMC), les méthodes de chimie quantiques (Hartree-Fock et post-Hartree-Fock) et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les méthodes de Monte-Carlo quantique sont basées sur des algorithmes stochastiques pour la résolution de l'équation de Schrödinger et le calcul des intégrales poly-électroniques.[95, 96, 97] Les méthodes traditionnelles de chimie quantique reposent quant à elles sur le formalisme des déterminants de Slater. La corrélation électronique est négligée dans la méthode Hartree-Fock mais est réintroduite dans les méthodes dites post-Hartree-Fock telles que la méthode Moller-Plesset (MP2).[98] Je ne donnerai pas plus d'informations sur les méthodes précédentes et invite le lecteur intéressé à se référer au livre de A. Szabo et N. S. Ostlund.[99] La dernière approche, que je présenterai plus en détail dans la suite du chapitre, est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Approche classique

La modélisation des interactions intermoléculaires du système étudié peut également se faire en utilisant des potentiels d'interaction analytiques, qui permettent d'approximer l'énergie potentielle U d'interaction entre deux atomes du système sans faire intervenir la structure électronique. Par conséquent, le coût de calcul est beaucoup plus faible que dans le cas des méthodes quantiques, et permet alors l'étude de systèmes de plus grande taille, de l'ordre de plusieurs milliers atomes. Néanmoins, ces méthodes ne permettent pas de décrire des systèmes où la structure électronique varie notablement au cours du phénomène étudié comme dans le cas des réactions chimiques (rupture et formation de liaisons, transfert électronique, variation du degré d'oxydation).

Les potentiels d'interaction utilisés dépendent de la nature du système étudié et de la grandeur que l'on souhaite calculer. Ils sont généralement choisis additifs, leur forme analytique est la somme de différents termes décrivant chaque type d'interaction ($E_{\text{élec}}$ énergie électrostatique, E_{ind} énergie d'induction, E_{disp} énergie de dispersion et $E_{\text{rép}}$ l'énergie de répulsion) :

$$U = U_{\text{élec}} + U_{\text{ind}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rép}} \quad (2.5)$$

Les paramètres qui interviennent dans ces différents termes d'interaction peuvent être issus de calculs quantiques sur la structure électronique ou être ajustés de manière empirique à partir d'un jeu de propriétés mesurées expérimentalement. La difficulté réside dans l'obtention de paramètres de potentiel qui soient relativement transférables d'un système à un autre. La description du système peut se faire à différents niveaux, on peut ainsi considérer tous les atomes, un centre de force sera alors attribué à chaque atome du système ou bien, attribué un centre de force à un groupement fonctionnel tel que $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2$ pour se placer à un niveau de description supérieur (dit d'atomes unifiés).

2.1.4 Les conditions aux limites périodiques

En simulation moléculaire, l'étude d'une phase condensée se fait en considérant une boîte de simulation de volume V contenant un nombre fini N de particules. La taille du système décrit

explicitement, de l'ordre de quelques milliers d'atomes, est limitée par la puissance de calcul. En effet, le calcul numérique des interactions intermoléculaires du système varie en N^α , α étant généralement supérieur ou égal à 2 en fonction de la méthode utilisée. L'échantillon numérique ainsi étudié possède un grand nombre de particules en surface de la boîte de simulation, les effets de bords deviennent alors importants et ne peuvent pas être négligés. Un moyen d'éviter les effets de surface ainsi introduits consiste à appliquer des conditions périodiques aux limites. Il s'agit alors de répliquer par translation la boîte de simulation à l'infini dans les trois directions de l'espace comme illustré par la figure 2.2. Une molécule de la boîte de simulation primitive interagira donc avec les autres molécules de la boîte, mais aussi avec les images de ces molécules. Le système périodique infini ainsi obtenu permet également de limiter les effets de taille finie du système sur les grandeurs observables calculées. Cependant, la périodicité introduite n'existe pas expérimentalement et peut, dans certains cas, influencer les résultats des simulations. Dans le cas de l'étude des matériaux poreux et cristallins comme les MOFs, ce modèle périodique permet la prise en compte explicite du réseau et de la porosité du matériau.

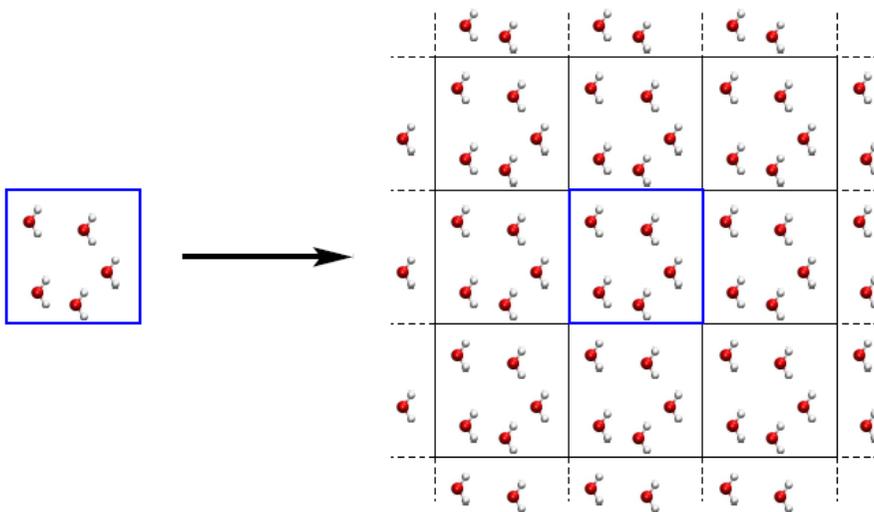


Figure 2.2 : Représentation schématique des conditions périodiques aux limites (en deux dimensions). La boîte de simulation (encadrée en bleu) est répliquée dans toutes les directions de l'espace.

En outre, l'utilisation des conditions aux limites périodiques ne pose aucun problème pour le calcul des interactions à courte portée de type Van der Waals. Par contre, pour le calcul des énergies à longue portée comme l'interaction électrostatique, il est nécessaire d'introduire des méthodes spécifiques telles que la sommation d'Ewald pour obtenir une valeur convergée de l'énergie, je reviendrai là-dessus dans la suite.

2.2 La méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo consiste à échantillonner de manière aléatoire l'espace des configurations d'un système, afin d'en déterminer un ensemble de configurations représentatives. Chaque configuration est alors générée à partir de la précédente par des mouvements stochastiques et arbitrairement choisis. Les mouvements peuvent être des mouvements de translation

ou de rotation ou bien consister en de grands déplacements, ce qui permet un échantillonnage efficace de toutes les zones de l'espace des phases. Cependant, dans cette approche, seule la partie configurationnelle de l'espace des phases est explorée, le temps n'étant pas une variable explicite, uniquement les *propriétés statiques et thermodynamiques* du système pourront être calculées. Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé cette méthode de simulation pour étudier les propriétés d'adsorption des MOFs.

2.2.1 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme introduit en 1953 par Metropolis, Rosenbluth et Teller permet de générer un ensemble de configurations $\{\mathcal{C}_i\}$ représentatif du système dans l'ensemble statistique considéré en suivant un processus stochastique Markovien.[100] La configuration \mathcal{C}_{i+1} dépendra uniquement de la configuration précédente \mathcal{C}_i . La probabilité qu'une configuration \mathcal{C}_{i+1} succède à la configuration \mathcal{C}_i est alors déterminée par la loi de probabilité $\pi(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_{i+1})$. Pour que l'équilibre soit atteint, une condition nécessaire et suffisante est que la chaîne de Markov soit stationnaire, c'est-à-dire que le taux d'apparition d'une configuration et son taux de disparition soit égaux. Cette condition est assurée dans l'algorithme de Metropolis par le principe de microréversibilité selon lequel le taux de passage d'une configuration \mathcal{C}_i à une configuration \mathcal{C}_{i+1} est égal au taux de passage de la configuration \mathcal{C}_{i+1} à \mathcal{C}_i :

$$\Pi(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_{i+1}) = \Pi(\mathcal{C}_{i+1} \rightarrow \mathcal{C}_i) \quad (2.6)$$

Plus précisément, la génération de l'ensemble des configurations $\{\mathcal{C}_i\}$ par l'algorithme de Metropolis se déroule de la manière suivante :

1. À partir d'une configuration \mathcal{C}_i , on génère par transformation aléatoire une configuration d'essai notée \mathcal{C}_* . La probabilité de créer cette configuration \mathcal{C}_* , $\mathcal{P}_{\text{gén}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)$, dépend du type de transformation effectuée (*i.e.* mouvement de translation, de rotation ...).
2. La probabilité que cette configuration d'essai \mathcal{C}_* soit acceptée comme configuration \mathcal{C}_{i+1} est calculée. Cette probabilité est déterminée par la condition de microréversibilité qui implique que :

$$\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_i)\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_*)\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i) \quad (2.7)$$

où $\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_i)$ et $\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_*)$ sont respectivement les probabilités, dans l'ensemble statistique considéré, de trouver le système dans les configurations \mathcal{C}_i et \mathcal{C}_* . La probabilité $\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)$ peut prendre plusieurs formes. Dans l'algorithme de Metropolis, elle est choisie asymétrique de la forme suivante :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min \left(1, \frac{\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_*) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_i) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)} \right) \quad (2.8)$$

3. Si la configuration d'essai \mathcal{C}_* est acceptée alors \mathcal{C}_* devient \mathcal{C}_{i+1} , sinon \mathcal{C}_{i+1} reste égale à \mathcal{C}_i .

2.2.2 Application aux différents ensembles statistiques

Les simulations Monte-Carlo peuvent être effectuées dans différents ensembles statistiques. En effet, selon les conditions thermodynamiques dans lesquelles le système évolue, on choisit un

ensemble statistique particulier. Par exemple, l'ensemble microcanonique (N, V, E) définit un système isolé et fermé de volume constant. Un système fermé à volume constant et en équilibre avec un thermostat sera décrit dans l'ensemble canonique (N, V, T) . L'ensemble isobare (N, P, T) sera utilisé pour décrire un système fermé en équilibre avec un thermostat et un barostat. L'ensemble grand-canonique (μ, V, T) est un ensemble dans lequel le système est placé en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique μ fixé, à volume et température constants. Un système en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique μ donné et un thermostat soumis à une contrainte mécanique extérieure σ sera étudié dans l'ensemble osmotique (μ, σ, T) . La figure 2.3 illustre ces différents ensembles statistiques. Dans chacun de ces ensembles statistiques, l'expression de la probabilité de trouver le système étudié dans une configuration \mathcal{C} est différente. Je présenterai dans la suite uniquement les ensembles statistiques que j'ai utilisés dans mon travail de thèse : l'ensemble canonique et l'ensemble grand-canonique.

L'ensemble canonique

L'ensemble canonique (N, V, T) décrit un système fermé dont le volume est constant en équilibre avec un thermostat. Dans cet ensemble, les paramètres de contrôle sont le nombre de molécules N , le volume V , et la température T . La probabilité de Boltzmann de trouver le système dans une configuration \mathcal{C} est donnée par la formule suivante :

$$P_{NVT}(\mathcal{C}) = \frac{1}{Q_{NVT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(\mathcal{C})) d^N \mathbf{q} \propto \exp(-\beta U(\mathcal{C})) \quad (2.9)$$

où Q_{NVT} est la fonction de partition dans l'ensemble canonique et $U(\mathcal{C})$ est l'énergie potentielle de la configuration \mathcal{C} dans l'hypothèse où toutes les particules ont la même masse m .

La probabilité d'acceptation d'une configuration \mathcal{C}_* dans l'ensemble canonique est de la forme :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min \left(1, \exp(-\beta(U(\mathcal{C}_*) - U(\mathcal{C}_i))) \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)} \right) \quad (2.10)$$

J'ai utilisé cet ensemble statistique dans les simulations de matériaux avec un nombre constant de molécules d'adsorbat. Par exemple pour calculer l'enthalpie d'adsorption des premières molécules d'eau adsorbées dans les ZIFs, avec $N = 1$.

L'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique (μ, V, T) est utilisé pour décrire un système à volume constant en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules de potentiel chimique μ fixé. Dans cet ensemble, le nombre de molécules N varie. Les simulations d'adsorption de fluides dans les matériaux poreux rigides sont donc réalisées dans cet ensemble statistique. La probabilité de trouver le système dans une configuration \mathcal{C} s'exprime de la manière suivante :

$$P_{\mu VT}(\mathcal{C}) = \frac{1}{Q_{\mu VT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(\mathcal{C}) + \beta \mu N) d^N \mathbf{q} \propto \exp(-\beta U(\mathcal{C}) + \beta \mu N) \quad (2.11)$$

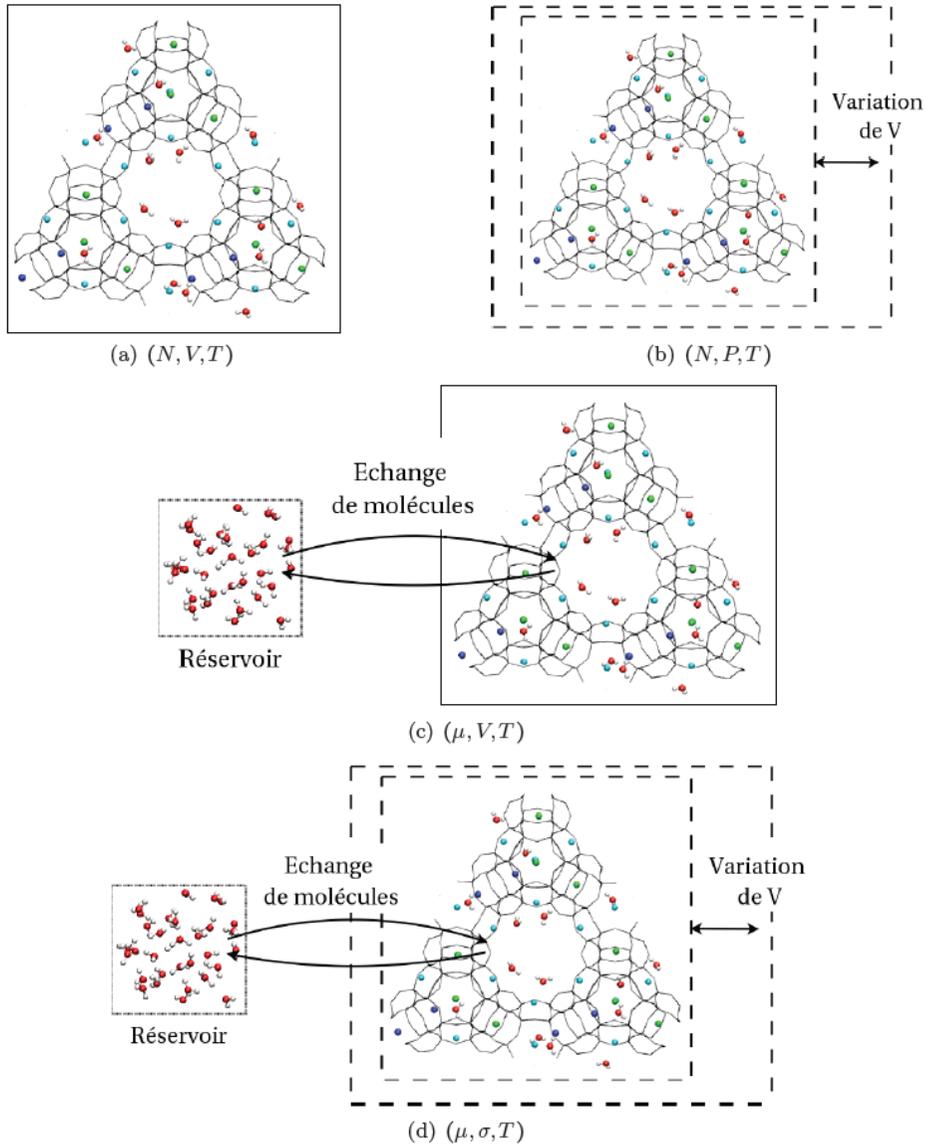


Figure 2.3 : Représentation schématique des différents ensembles statistiques : a) canonique, b) isobare, c) grand-canonique, d) osmotique.

Si la transformation $\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*$ n'implique pas de variation du nombre de particules N , la probabilité d'acceptation de la configuration \mathcal{C}_* est la même que celle de l'ensemble canonique. Si le nombre de particules N varie, cela veut dire que la transformation implique une insertion ou une suppression d'une particule du système. Dans ce cas, la probabilité d'acceptation de la transformation $\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*$ est différente et vaut :

— Dans le cas d'une insertion de particule :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min \left(1, \frac{V \exp(\beta\mu)}{(N+1)\Lambda^3} \times \exp(-\beta(U(\mathcal{C}_*) - U(\mathcal{C}_i))) \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)} \right) \quad (2.12)$$

— Dans le cas d'une suppression de particule :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min \left(1, \frac{N\Lambda^3}{V \exp(\beta\mu)} \times \exp(-\beta(U(\mathcal{C}_*) - U(\mathcal{C}_i))) \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)} \right) \quad (2.13)$$

Dans mes travaux de thèse, j'ai utilisé les simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GCMC) pour étudier les propriétés d'adsorption des MOFs et notamment pour calculer les isothermes d'adsorption.

2.2.3 Les mouvements Monte-Carlo

Dans la méthode Monte-Carlo, les nouvelles configurations sont générées à partir d'une configuration donnée par une transformation aléatoire appelée mouvement de Monte-Carlo. Ces mouvements, s'ils sont bien choisis, permettent d'échantillonner efficacement l'espace des phases du système étudié. En effet, ils doivent modifier suffisamment la configuration du système de manière à explorer la totalité de l'espace des configurations du système. Au cours de la simulation, à chaque pas Monte-Carlo, un mouvement sera choisi aléatoirement selon des probabilités définies à l'avance pour permettre un bon échantillonnage de l'espace des configurations du système. On distingue deux types de mouvements : les mouvements simples et les mouvements biaisés. La figure 2.4 illustre les différents mouvements Monte-Carlo.

Les mouvements simples

Parmi ces mouvements, les plus courants sont la translation et la rotation d'une molécule, qui s'appliquent dans tous les ensembles statistiques. Le mouvement de translation implique le déplacement d'une molécule, choisie au hasard, selon un vecteur tiré aléatoirement. La conformation interne de la molécule reste inchangée, seul son centre de gravité est déplacé. Les coordonnées de la nouvelle position (x', y', z') sont définies à partir des anciennes coordonnées (x, y, z) :

$$x' = x + \Delta \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right); \quad y' = y + \Delta \left(\chi_2 - \frac{1}{2} \right); \quad z' = z + \Delta \left(\chi_3 - \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

où χ_i sont des nombres réels aléatoirement tirés entre 0 et 1, et Δ représente l'amplitude maximale de déplacement. La valeur de Δ est ajustée au cours de la simulation pour atteindre un taux d'acceptation d'environ 40%.

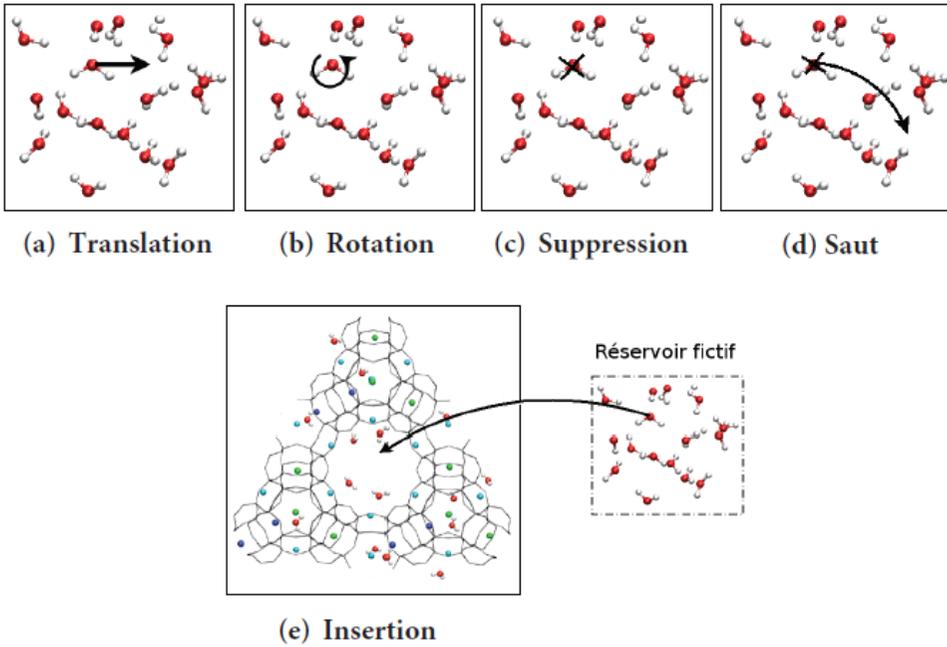


Figure 2.4 : Représentation des principaux mouvements Monte-Carlo.

De manière similaire, le mouvement de rotation consiste à appliquer aléatoirement une rotation de la molécule. L'orientation de la molécule dans l'espace est alors décrite par les angles d'Euler (φ, θ, ψ) :

$$-\Delta \leq \varphi, \psi \leq \Delta; \quad 0 \leq \theta \leq \Delta \quad (2.15)$$

où Δ représente l'amplitude maximale de rotation. Sa valeur est ajustée au cours de la simulation pour garder une probabilité d'acceptation d'environ 40%.

Pour les mouvements de translation et de rotation, la probabilité de générer la transformation $\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*$ est la même que celle de générer la transformation inverse $\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i$. Ainsi, la probabilité d'acceptation de la nouvelle configuration est donnée par la formule suivante :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min(1, \exp(-\beta(U(\mathcal{C}_*) - U(\mathcal{C}_i)))) \quad (2.16)$$

Les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) autorisent également des mouvements d'insertion et de suppression de molécules. L'insertion permet alors d'insérer aléatoirement une molécule dans la boîte de simulation (*i.e* transfert d'une molécule depuis le réservoir fictif vers la boîte de simulation). Au contraire, la suppression est le mouvement qui consiste à supprimer aléatoirement une molécule du système. Ces mouvements permettent de faire varier le nombre de molécules du système. Les probabilités d'acceptation ont été présentées précédemment (équations 2.12 et 2.13).

Les mouvements biaisés

Les mouvements Monte-Carlo simples sont des mouvements non biaisés, c'est-à-dire qu'ils permettent de générer la nouvelle configuration de manière purement aléatoire (*i.e.* $\mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)$). Un mouvement biaisé consiste à contrôler les mouvements de manière à favoriser les configurations les plus probables, afin d'améliorer l'échantillonnage de l'espace des configurations du système. Les mouvements de biais les plus utilisés sont d'une part les biais de pré-insertion, qui consistent à choisir préalablement la position du centre de gravité de molécule, parmi plusieurs tirées aléatoirement, selon un critère énergétique. Et d'autre part, les mouvements de biais rotationnel qui consistent à tester au préalable plusieurs orientations de la molécule dans le site d'insertion. Ces deux mouvements sont utilisés pour favoriser l'insertion d'une molécule, on tire de manière biaisée une position aléatoire et ensuite on définit l'orientation la plus favorable pour cette nouvelle position.

Des mouvements de saut sont également utilisés pour favoriser le déplacement à grande distance d'une molécule. Il est équivalent à une translation sur une grande distance et permet de faciliter le passage de barrières énergétiques élevées. Ce mouvement consiste alors en la suppression d'une molécule et en la ré-insertion de celle-ci dans une autre position. Dans la phase d'insertion, les biais de pré-insertion et rotationnel sont utilisés.

2.2.4 Thermodynamique d'adsorption

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux jouent un rôle important dans la plupart des applications de ces matériaux. Par exemple, elles déterminent les performances des procédés basés sur l'adsorption et permettent ainsi leur optimisation et leur dimensionnement. Ces propriétés peuvent être mesurées expérimentalement, calculées par simulation ou bien être obtenues en combinant ces deux approches.

Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de caractériser un matériau adsorbant, elles donnent en effet des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau. À une température fixée, la quantité de molécules adsorbées N_{ads} est mesurée en fonction de la pression de fluide (gaz ou liquide) extérieure ($N_{\text{ads}} = f(P, T)$). Expérimentalement, les isothermes d'adsorption peuvent être mesurées par différentes techniques telles que la gravimétrie ou la volumétrie.

La forme des isothermes d'adsorption des matériaux poreux dépend de la force des interactions avec le fluide et de leur porosité. En effet, selon qu'il s'agisse de micropores, mesopores ou macropores les effets de confinement ne sont pas les mêmes et influencent alors le comportement des isothermes d'adsorption. Si les macropores peuvent être considérés comme des surfaces planes, le phénomène d'adsorption dans les micropores est quant à lui dominé par les interactions entre les molécules de gaz et les parois du pore. L'adsorption dans les micropores dépend non seulement des interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux, mais aussi des interactions entre les molécules de fluide elles-mêmes, qui peuvent conduire à un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur du pore du matériau pour une pression inférieure à la pression de saturation. La classification établie par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) distingue six types d'isothermes d'adsorption présentés sur la figure 2.5.

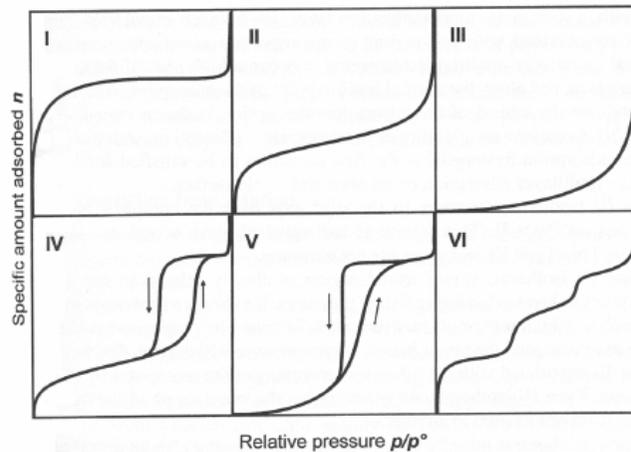


Figure 2.5 : La classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC.

- L'isotherme de type I est réversible, concave par rapport à la pression relative. La quantité adsorbée N_{ads} atteint un palier ($N_{\text{ads}}^{\text{max}}$) lorsque la pression tend vers la pression de saturation ($\frac{P}{P_0} \rightarrow 1$). Généralement, les isothermes d'adsorption des matériaux microporeux sont de type I.
- Les isothermes de type II sont caractéristiques des matériaux non poreux ou macroporeux. Le point d'inflexion appelé point B indique le moment où la monocouche adsorbée est complète. Au-delà de ce point, il y a adsorption par multicouche.
- L'isotherme d'adsorption de type III est réversible et convexe. Il n'y a pas de point d'inflexion, ce qui indique que les interactions attractives adsorbat-adsorbant sont relativement faibles.
- Les isothermes de type IV sont généralement observées lors de l'adsorption dans des matériaux mésoporeux. Elles sont caractérisées par la présence d'une marche et d'une boucle d'hystérèse associées au phénomène de condensation capillaire (phase liquide) à l'intérieur des pores du matériau.
- Les isothermes de type V caractérisent un phénomène de condensation avec une boucle d'hystérèse. Cependant, contrairement au type IV, la première partie de l'isotherme (*i.e.* avant la condensation) correspond à une adsorption de type III qui indique une interaction relativement faible entre l'adsorbat et le matériau adsorbant.
- L'isotherme de type VI présente plusieurs marches, caractéristiques d'un phénomène d'adsorption par multicouche sur une surface uniforme non poreuse.

Dans le cas des matériaux flexibles, la modification de la structure du matériau induite par l'adsorption influence le phénomène d'adsorption. Les transitions structurales au cours de l'adsorption se traduisent alors par l'observation d'isothermes présentant des marches et des boucles d'hystérèse. Ces isothermes d'adsorption complexes ne correspondent pas à un type précis d'isotherme de la classification de l'IUPAC.

Simulation Monte-Carlo et isothermes d'adsorption

La méthode de choix pour étudier par simulation moléculaire les propriétés d'adsorption dans un matériau poreux rigide est la simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T) . Dans cet ensemble, le nombre de particules fluctue, on peut ainsi calculer le nombre

de molécules adsorbées à l'équilibre thermodynamique. À une température donnée, la quantité de molécules adsorbée $\langle N \rangle$ dans un volume donné V est alors calculée en fonction du potentiel chimique μ . Chaque point de l'isotherme simulée correspond alors à une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GCMC) pour une valeur donnée du potentiel chimique. Cependant, expérimentalement les isothermes d'adsorption sont mesurées en fonction de la pression extérieure de gaz. Ainsi, il est nécessaire d'établir la relation entre le potentiel chimique du gaz et sa pression (en phase *bulk*) de manière à pouvoir comparer les isothermes expérimentales et celles déterminées par simulation.

En phase gazeuse, le potentiel chimique μ d'un gaz pur est lié à l'activité a de ce gaz ($a = \gamma \frac{P}{P_0}$, où γ est le coefficient d'activité du gaz). Pour un gaz parfait, ou pour un gaz réel dans le domaine de validité de l'approximation du gaz parfait, la relation potentiel chimique – pression s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.17)$$

où P_0 représente la pression de référence, prise égale à la pression standard (10^5 Pa). Dans le cas d'un mélange de gaz idéal, cette relation reste valable en remplaçant la pression du gaz par la pression partielle de chacun des gaz du mélange. Cependant, l'approximation du gaz parfait ne pouvant s'appliquer qu'à basse pression, on introduit la fugacité f telle que $f = \gamma_i P_i$. À basse pression, on approxime la fugacité à la pression ($\gamma = 1$ pour un gaz parfait). En effet, comme montré sur la figure 2.6, dans cette gamme de pression le potentiel chimique est linéaire en fonction du logarithme de la pression du gaz du réservoir, la phase vapeur du gaz se comporte alors comme un gaz parfait jusqu'à la pression de vapeur saturante. Or, lorsque l'on se place à une pression supérieure à la pression de vapeur saturante le potentiel chimique que l'on impose correspond alors au potentiel chimique d'une phase liquide. La relation potentiel chimique – pression précédente n'est donc plus applicable (figure 2.6). Il faut alors établir une nouvelle relation reliant les deux grandeurs. Il est possible d'établir cette relation à partir de l'évolution du volume molaire (V_m) avec la pression. En effet, ces deux grandeurs sont reliées par la thermodynamique via l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m(P) \quad (2.18)$$

D'où,

$$\mu(P) = \mu(P_{\text{ref}}) + \int_{P_{\text{ref}}}^P V_m(p) dp \quad (2.19)$$

Cette relation peut être établie à partir de simulations moléculaires ou de données expérimentales. Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié l'intrusion d'eau en phase liquide dans les ZIFs, pour ce faire j'ai utilisé la relation $\mu(P)$ établie précédemment par simulation moléculaire pour le modèle TIP4P par Nicolas Desbiens (figure 2.6).[101] J'ai également établi cette relation pour le méthanol à partir des valeurs de volume molaire tabulées dans la base de données des fluides du NIST (*National Institute of Standards and Technology*), dans le cadre de l'étude du $\text{Zn}(\text{CN})_2$.

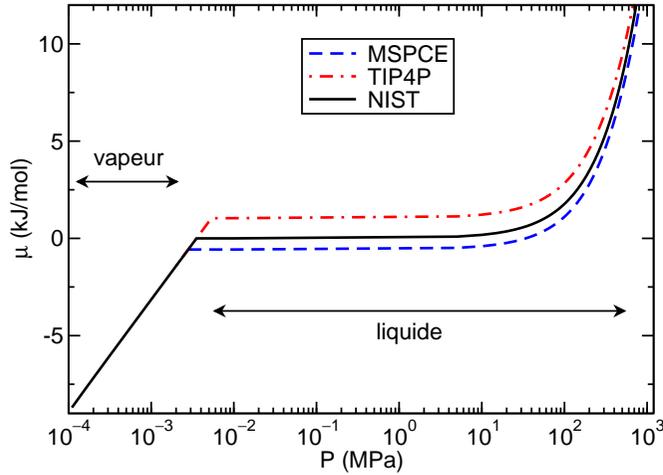


Figure 2.6 : Relations numériques entre le potentiel chimique μ et la pression P de l'eau pour différents modèles (bleu : MSPCE ; rouge : TIP4P). Les résultats expérimentaux de la base de donnée du NIST sont représentés en noir.

Enthalpie et chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur isostérique d'adsorption est la différence entre l'enthalpie molaire de l'adsorbant en phase gaz et l'enthalpie molaire partielle dans la phase adsorbée :

$$-\Delta H^\circ = H_g - H_s \quad (2.20)$$

L'enthalpie est définie comme la somme de l'énergie interne U et du produit PV . Pour un gaz parfait le terme PV équivaut à RT , et si l'on néglige le volume moléculaire de la phase adsorbée alors la chaleur isostérique d'adsorption peut être exprimée comme :

$$-\Delta H^\circ = RT + U_g^{tot} - U_s^{tot} \quad (2.21)$$

où U_g^{tot} et U_s^{tot} représentent respectivement l'énergie interne totale molaire de l'adsorbant dans la phase gazeuse et adsorbée. Dans les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique, cette enthalpie $-\Delta H^\circ$ peut être calculée à partir des dérivées partielles de la valeur moyenne de l'énergie totale et du nombre de molécules adsorbées (dans les deux phases) :

$$-\Delta H^\circ = RT + \frac{\partial \langle U_g^{tot} \rangle}{\partial \langle N_g \rangle} - \frac{\partial \langle U_s^{tot} \rangle}{\partial \langle N_s \rangle} \quad (2.22)$$

Dans l'ensemble grand-canonique, la chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} peut également être calculée à partir des fluctuations de grandeurs microscopiques :

$$Q_{st} = RT + \frac{\langle U_g^{tot} N \rangle - \langle U_g^{tot} \rangle \langle N \rangle}{\langle N_g^2 \rangle - \langle N_g \rangle^2} - \frac{\langle U_s^{tot} N \rangle - \langle U_s^{tot} \rangle \langle N \rangle}{\langle N_s^2 \rangle - \langle N_s \rangle^2} \quad (2.23)$$

Si l'on suppose que la phase gazeuse est idéale alors le deuxième terme de l'équation 2.23 est équivalent à l'énergie molaire intramoléculaire des molécules dans la phase gazeuse. De plus, si l'on considère que les degrés de liberté internes des molécules de la phase gazeuse ne sont pas affectés par l'adsorption (valable pour des molécules de petite taille ou relativement rigides) alors l'énergie molaire intramoléculaire de la phase gazeuse est égale à celle de la phase adsorbée. Ainsi, l'expression de la chaleur isostérique d'adsorption devient la suivante :

$$Q_{\text{st}} = RT + \frac{\langle U_s^{\text{ext}} N \rangle - \langle U_s^{\text{ext}} \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (2.24)$$

où U_s^{ext} représente l'énergie d'interaction intermoléculaire dans la phase adsorbée.

2.3 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation moléculaire qui permet l'échantillonnage de l'espace des phases du système à partir d'une configuration initiale $(\mathbf{r}(t_0), \mathbf{v}(t_0))$. L'ensemble des trajectoires est généré au cours du temps par intégration discrète des équations du mouvement de Newton. La grandeur macroscopique A du système sera alors calculée à partir de la moyenne temporelle au cours d'une simulation infiniment longue de son équivalent microscopique $a(t)$:

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} a(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a(t_0 + i\delta t) dt \quad (2.25)$$

où τ et t_0 représentent respectivement la durée et l'instant initial de la simulation.

Cette méthode permet l'étude des propriétés d'équilibre du système, ainsi que des propriétés dynamiques à partir du calcul des fonctions de corrélation temporelles.

2.3.1 L'algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet permet d'intégrer les équations du mouvement de Newton de manière numérique. Dans un référentiel galiléen, la trajectoire des particules d'un système est régie par les équations du mouvement de Newton :

$$\sum_i \mathbf{F}_i^{\text{ext}} = m_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.26)$$

où t représente le temps, m_i la masse de la particule i , et F_i^{ext} les forces extérieures s'exerçant sur la particule i . L'évolution temporelle du système est calculée par intégration numérique de ces équations. Dans la pratique, pour faire cette intégration on définit un *pas de temps* Δt . La position de la particule i autour du temps t s'écrit alors sous la forme d'un développement limité :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 + \frac{\partial^3 \mathbf{r}_i}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.27)$$

De manière similaire on peut écrire :

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 - \frac{\partial^3\mathbf{r}_i}{\partial t^3}\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.28)$$

En se limitant au troisième ordre et à partir des équations 2.27 et 2.28 on obtient :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.29)$$

On a alors,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad (2.30)$$

La nouvelle position est estimée avec une erreur de l'ordre de Δt^4 . La vitesse de la particule i peut ensuite être calculée à partir de la trajectoire :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.31)$$

Le résultat de la simulation dépendra de la valeur du pas de temps Δt qui devra être choisie inférieure au temps caractéristique du phénomène étudié. En pratique, on choisit un pas de temps Δt suffisamment petit pour garantir la stabilité numérique de l'intégration et un temps de calcul suffisamment long pour bien échantillonner l'espace des phases. Typiquement, le pas de calcul Δt est de l'ordre de la femtoseconde et le temps total de la simulation est généralement de quelques nanosecondes. Pour toutes mes simulations de dynamique moléculaire, j'ai utilisé un pas de temps $\Delta t = 1$ fs (10^{-15} s).

2.3.2 Dynamique moléculaire dans l'ensemble isostress (N, σ, T)

L'ensemble statistique microcanonique (N, V, E) pour lequel l'énergie totale du système est conservée est l'ensemble d'étude naturel de la dynamique moléculaire classique. Cependant, on s'intéresse généralement à des systèmes plus proches des conditions expérimentales, à température ou pression imposées par l'environnement du système. Il est alors possible d'introduire dans la modélisation un thermostat et un barostat qui permettent de fixer respectivement la température et la pression du système. Plusieurs méthodes de contrôle de la température et de la pression ont été proposées, mais je me limiterai à la présentation du thermostat et du barostat que j'ai utilisés dans ma thèse.

Thermostat de Berendsen

L'algorithme de Berendsen [102] permet d'introduire dans la simulation des échanges d'énergie avec un bain thermostaté extérieur (T_0) de manière à maintenir constante la température du système. Dans cette méthode de faible couplage ("*weak coupling*"), l'équation du mouvement

est modifiée afin d'introduire une relaxation du premier ordre de la température T vers la température de référence T_0 :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau_T} \quad (2.32)$$

À chaque pas de la simulation la vitesse des particules est corrigée pour ajouter ou enlever de l'énergie au système. Le facteur de correction $\lambda(t)$ s'écrit :

$$\lambda(t) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

La vitesse de relaxation de la température est contrôlée par la constante de temps caractéristique de réponse du thermostat notée τ_T . Ce paramètre sera ajusté en fonction du système, il faudra qu'il soit suffisamment petit (*i.e* couplage fort) pour maintenir la température moyenne autour de la température de référence T_0 , mais suffisamment grand (*i.e* couplage faible) pour éviter de trop perturber la dynamique du système aux temps courts.

Barostat de Berendsen

Le barostat de Berendsen est également une méthode de faible couplage qui permet d'imposer au système une contrainte mécanique extérieure, assimilée à la pression extérieure. Dans ce cas, la contrainte est généralement isotrope mais il est également possible d'imposer des contraintes non isotropes. Le principe de cet algorithme est le même que celui du thermostat de Berendsen, sauf que cette fois-ci ce sont les paramètres de maille de la boîte de simulation et les positions atomiques que l'on corrige. Un terme supplémentaire est ajouté à l'équation du mouvement de Newton pour obtenir une relaxation de la pression au premier ordre vers la valeur de référence P_0 :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_0 - P(t)}{\tau_B} \quad (2.34)$$

où τ_B représente la constante de temps caractéristique de relaxation du barostat. Comme la pression à température constante est reliée au volume par la compressibilité isotherme κ_T , le couplage s'effectue par correction des positions des particules et de la taille de la boîte de simulation. Dans le cas d'un système isotrope et d'une boîte cubique le facteur correcteur $\mu(t)$ s'écrit :

$$\mu(t) = 1 - \frac{\kappa_T \Delta t}{3\tau_P} (P_0 - P(t)) \quad (2.35)$$

Les résultats de dynamique moléculaire que je présenterai dans ce manuscrit ont été obtenus à partir de simulations dans l'ensemble isostress (N, σ, T), dans lequel les fluctuations anisotropes de la maille du système sont autorisées.

2.4 Les potentiels d'interactions

Dans les simulations classiques, les interactions entre les constituants du système sont décrites de manière empirique à l'aide de potentiels d'interaction classiques (*i.e* la nature quantique des

électrons n'est pas prise en compte). L'énergie potentielle U d'un système est alors composée de deux contributions :

$$U = U_{\text{ext}} + U_{\text{int}} \quad (2.36)$$

L'énergie intermoléculaire, U_{ext} , décrit les interactions entre deux particules distinctes du système (atomes, molécules). Tandis que l'énergie intramoléculaire, U_{int} , décrit les interactions qui interviennent au sein même d'une molécule du système. Je décrirai dans les deux paragraphes suivants les différents termes qui interviennent dans la description de ces interactions.

2.4.1 Les interactions intramoléculaires

Dès lors que l'on étudie des molécules flexibles telles que les alcanes ou les polymères, il est nécessaire de prendre en compte leurs degrés de liberté internes. Cette description est assurée par un potentiel d'interaction intramoléculaire qui est généralement composé de trois termes :

- L'énergie d'élongation (*stretching energy*) qui caractérise la vibration de la longueur de la liaison covalente entre deux atomes voisins.
- L'énergie de pliage (*bending energy*) qui rend compte de la vibration de l'angle θ défini par trois atomes consécutifs.
- L'énergie de torsion qui est associée au mouvement de torsion autour d'une liaison covalente. L'angle dièdre φ entre quatre atomes successifs intervient dans la description de cette interaction.

2.4.2 Les interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction entre les constituants d'un système traité de manière classique est issue de la théorie des perturbations et se décompose en trois termes qui caractérisent le comportement à longue distance :

- Un terme du premier ordre qui correspond à l'énergie électrostatique
- Deux termes du deuxième ordre, l'un correspondant à l'énergie d'induction et l'autre à l'énergie de dispersion

À ces trois termes, on ajoute un terme de répulsion à courte distance qui provient du principe d'exclusion de Pauli.

L'interaction électrostatique est un terme additif à deux corps, qui permet de rendre compte des interactions charge ponctuelle-charge ponctuelle, charge ponctuelle-dipôle, dipôle-dipôle, charge ponctuelle-quadrupôle, ... Le potentiel électrostatique créé par une molécule peut être modélisé par un ensemble de charges partielles q_i placées sur les atomes de la molécule. Ces charges peuvent être issues de calculs *ab initio* ou ajustées sur certaines données expérimentales. L'énergie électrostatique s'écrit alors :

$$U_{\text{élec}}(r) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.37)$$

où r_{ij} représente la distance entre les charges q_i et q_j placées sur les atomes i et j . ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

L'énergie d'induction (ou énergie de polarisation) décrit la polarisation du nuage électronique d'une molécule dans le champ électrique créé par les autres constituants du système.

L'énergie de dispersion qui correspond aux fluctuations simultanées des distributions de charges des molécules s'écrit sous la forme d'un développement limité :

$$U_{\text{disp}}(r) = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (2.38)$$

dont les C_i sont les coefficients. Cette interaction est toujours attractive donc le terme C_6 est toujours positif. Dans la pratique, on utilise un potentiel de la forme $U_{\text{disp}} = -\frac{C_6}{r^6}$.

La dernière contribution à l'énergie potentielle est le terme répulsif qui permet de prendre en compte la répulsion entre les nuages électroniques de deux molécules à courte distance. Il est néanmoins difficile de proposer une forme analytique car ce potentiel ne peut pas être exprimé par un développement limité. Cependant, comme l'énergie répulsive présente une grande variation à courte portée, la forme analytique exacte utilisée pour la décrire n'a donc pas beaucoup d'importance.

Généralement, les termes de dispersion et de répulsion sont regroupés en un seul et décrits par le potentiel de Lennard-Jones ou de Buckingham :

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.39)$$

$$U_{\text{Buck}} = \alpha \exp(-\beta r) - \gamma r^{-6} \quad (2.40)$$

Le choix des paramètres σ et ε (ou α , β , γ) qui interviennent dans ces formes analytiques est délicat. Généralement ces paramètres sont ajustés sur un jeu de données expérimentales. Le but est de définir des paramètres qui soient suffisamment précis pour décrire un système donné mais aussi nécessairement transférables à d'autres systèmes dans des conditions thermodynamiques différentes.

Pour décrire les interactions entre deux types d'atome (groupe d'atome ou molécule) différents i et j , des "règles de mélange" sont utilisées. Elles dépendent du potentiel choisi et pour le potentiel de Lennard-Jones (que j'ai utilisé au cours de ma thèse) la plus courante est la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \end{cases} \quad (2.41)$$

2.4.3 Méthodes de sommation

En simulation numérique, l'étude d'un système repose sur le calcul de son énergie potentielle et des forces exercées sur les constituants dans le cas de la dynamique moléculaire. Pour décrire les interactions intermoléculaires, nous utilisons des potentiels classiques (semi-empirique), additifs

et de paires. L'énergie potentielle du système peut alors s'exprimer comme une double somme sur ses constituants :

$$E = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) \quad (2.42)$$

Généralement, on utilise des conditions aux limites périodiques afin de s'affranchir des effets de bords. Dans ce cas, il faut également prendre en compte l'interaction de chaque particule de la boîte de simulation avec toutes les images périodiques. L'équation précédente s'écrit alors :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{\alpha \\ \beta \neq \alpha \text{ si } \mathbf{n}=\mathbf{0}}} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}) \quad (2.43)$$

où \mathbf{n} est un vecteur de translation entre la boîte de simulation et l'une de ses images.

Si l'on considère une boîte de simulation cubique et de taille L , on a $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$. La vitesse de convergence de la somme infinie sur \mathbf{n} dépend de la forme analytique du potentiel choisi. La plupart des potentiels classiques utilisés sont isotropes et ont une dépendance à longue distance de la forme $V(r) \sim r^{-m}$. On distingue alors les potentiels à courte portée ($m > 3$) et ceux à longue portée ($m \leq 3$).

Interactions à courte portée

Pour les potentiels à courte portée tels que le potentiel de Lennard-Jones, la série de l'équation 2.43 converge rapidement, un rayon de coupure r_c peut être introduit afin de limiter cette somme aux termes pour lesquels $\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\| \leq r_c$. Les termes successifs correspondants à des valeurs de \mathbf{n} non nulles, seront alors négligés. La valeur moyenne de l'erreur introduite par cette approximation s'exprime en utilisant la fonction de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$ sous la forme :

$$\langle \Delta E \rangle = 2\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 g_{\alpha\beta}(r) V_{\alpha\beta}(r) \quad (2.44)$$

En faisant l'hypothèse que $g_{\alpha\beta}(r)$ tend vers 1 à très longue distance, on peut introduire un terme correctif pour l'énergie tronquée. Il s'écrit alors :

$$E_{\alpha\beta}^{\text{corr.}} = 2\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 V_{\alpha\beta}(r) \quad (2.45)$$

Pour le potentiel de Lennard-Jones, ce terme de correction s'exprime de la manière suivante :

$$E_{\alpha\beta}^{\text{LJ, corr.}} = 8\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.46)$$

Interactions à longue portée et sommation d'Ewald

La description des interactions électrostatiques entre deux charges ponctuelles se fait généralement à l'aide de potentiels à longue portée de type $V(r) \sim r^{-1}$. L'énergie électrostatique du système s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{\text{él.}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha} \sum_{\substack{\beta \\ \alpha \neq \beta \text{ si } \mathbf{n}=\mathbf{0}}} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|} \quad (2.47)$$

Dans le cas où le système étudié est globalement neutre ($\sum q_{\alpha} = 0$), cette somme est semi-convergente. En effet, l'énergie électrostatique converge lentement vers une valeur finie par compensation des termes positifs et négatifs en fonction de l'ordre dans lequel sont effectuées les sommations.

L'ordre de sommation le plus naturel est d'effectuer la sommation sur les différentes images (la somme sur \mathbf{n}) par ordre de distance croissante avec la boîte de simulation (*i.e.* à $\|\mathbf{n}\|$ croissant). Cependant, la somme converge trop lentement pour que son évaluation directe soit possible. Parmi les nombreuses méthodes existantes pour contourner ce problème, dans mes travaux de thèse j'ai utilisée la méthode de sommation d'Ewald que je décrirai brièvement dans la suite.

Cette méthode est introduite dans les années 1920 par Madelung et Ewald [103, 104] et formalisée au début des années 1980 par de Leeuw et Heyes.[105, 106]. Le principe de la méthode d'Ewald consiste à remplacer la série de l'équation 2.47, qui converge très lentement, par la somme de deux termes plus simples à calculer, qui convergent rapidement. Concrètement, la densité de charge de la boîte de simulation va être réexprimée comme la somme de deux densités : la densité directe $\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ qui prend en compte les charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes sphériques et la densité réciproque $\rho_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$ qui exprime les fonctions gaussiennes sphériques seules. La figure 2.7 présente de manière claire et schématique cette transformation.

Ensuite, les potentiels électrostatiques $\Phi_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ et $\Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$ créés par chacune de ces distributions de charges peuvent être calculés à partir de l'équation de Poisson. Le potentiel électrostatique total du système s'exprime alors de la manière suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{direct}}(\mathbf{r}) + \Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$$

et l'énergie électrostatique totale du système s'écrit alors :

$$E_{\text{él.}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} (\Phi_{\text{direct}}(\mathbf{R}_{\alpha}) + \Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{R}_{\alpha}) - E_{\text{self}}) \quad (2.48)$$

où E_{self} , appelé *self-term*, est un terme correctif qui est introduit pour supprimer l'interaction de chaque charge ponctuelle avec sa propre gaussienne d'écrantage. En considérant de manière explicite les potentiels, l'expression de l'énergie électrostatique de l'équation 2.48 devient :

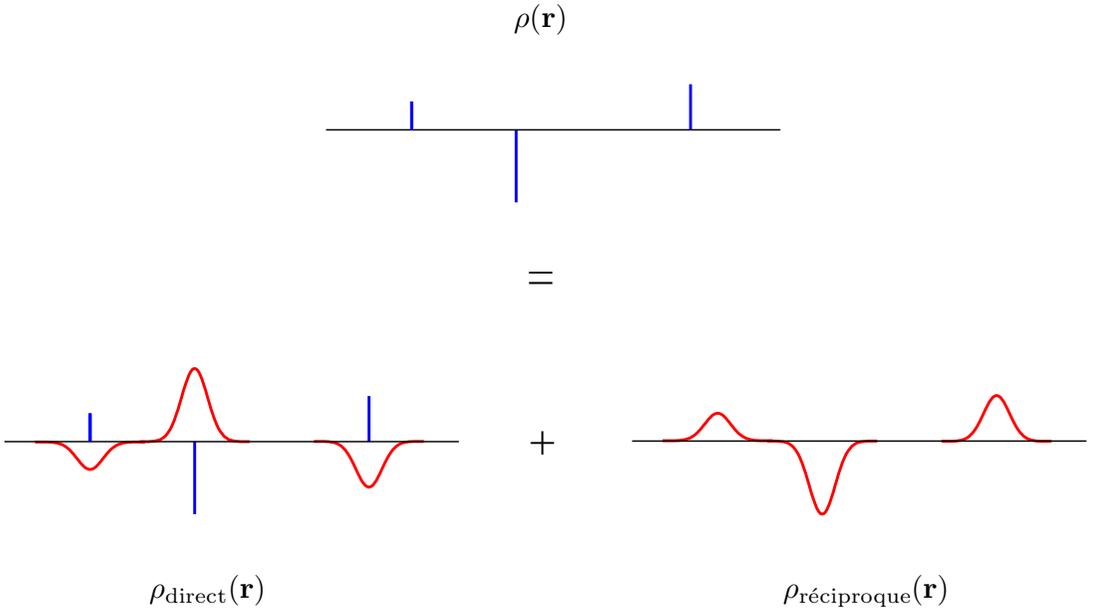


Figure 2.7 : Schéma à une dimension expliquant la transformation apportée par la méthode d'Ewald. La distribution spatiale de charge $\rho(\mathbf{r})$ du système réel correspond à trois charges ponctuelles. Elle est séparée en deux termes : $\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{réciproque}}(\mathbf{r})$ correspondant respectivement aux charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes et aux gaussiennes d'écrantage.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{él}} = & \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta}^* \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{8\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha_e \|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|)}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|} \\
 & + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha_e^2}\right)}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})} \\
 & - \sum_{\alpha} \frac{2\alpha_e q_{\alpha}^2}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta}' \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}(\alpha_e \|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|)}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|}
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

où \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque.

La somme \sum' porte sur tous les atomes β qui appartiennent à la même molécule que l'atome α , alors que la somme \sum^* porte au contraire sur tous les atomes β n'appartenant pas à la même molécule que l'atome α .

Dans la pratique, on introduit un rayon de coupure r_c car la somme dans l'espace réel converge rapidement. De la même manière, la somme dans l'espace réciproque converge plus rapidement lorsque $\|\mathbf{k}\|$ augmente, et elle est restreinte à $\|\mathbf{k}\| \leq k_{\text{max}}$. Le choix des paramètres d'Ewald, α_e , r_c et k_{max} , détermine la précision et l'efficacité de la méthode de sommation. Généralement, r_c est choisi de telle sorte qu'il soit légèrement plus petit que la moitié du côté de la boîte de simulation (boîte de simulation cubique). La valeur de α_e est alors imposée de manière à ce que la somme dans l'espace direct soit convergée. Enfin, k_{max} est choisi pour assurer la convergence du terme réciproque.

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.5.1 L'équation de Schrödinger

Un système chimique moléculaire composé de N électrons et de N_n noyaux, peut être décrit, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, par un fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{r})$ obéissant à l'équation de Schrödinger suivante exprimée dans le système d'unités atomiques :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}}\Psi(\mathbf{r}) &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k,i} \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

où le terme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ décrit l'interaction entre les électrons et les noyaux (il peut également inclure un autre champ extérieur). Les termes $|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|$ et $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ représentent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau k et la distance entre les électrons i et j .

L'électron appartenant à la famille des fermions, il obéit au principe d'exclusion de Pauli et par conséquent la fonction d'onde doit être antisymétrique. Le formalisme de Slater permet d'introduire cette antisymétrie en exprimant la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{r})$ comme le déterminant de fonctions d'onde monoélectroniques $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ orthogonales entre elles :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.51)$$

La résolution analytique de ce système à N corps est impossible. Cependant il existe de nombreuses méthodes basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique pour en approcher la solution. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock par exemple sont des méthodes itératives (*i.e.* auto-cohérente) basées sur le principe variationnel et une approximation de champ moyen.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) proposée en 1964 par Hohenberg et Kohn [107], introduit la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme grandeur fondamentale à place de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. La méthode DFT inclut naturellement la corrélation électronique et est bien moins coûteuse en temps de calcul que les autres méthodes quantiques, permettant l'étude de système de plus grande taille. La densité électronique en un point de l'espace \mathbf{r} s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.52)$$

où N est le nombre total d'électrons. Dans le cas d'un état fondamental non dégénéré, Hohenberg et Kohn ont démontré l'unicité du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ pour une densité électronique donnée du système. La densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ décrit alors entièrement le système et détermine le nombre N d'électron ($N = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$). Ils démontrèrent également que le principe variationnel peut être appliqué à la densité électronique. La fonction d'onde étant une fonction de la densité ρ , l'énergie cinétique, le potentiel externe et le potentiel d'interaction électron-électron peuvent être décrits comme une fonctionnelle de la densité électronique de son état fondamentale.

L'énergie totale du système $E[\rho]$ dans son état fondamental s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \left\langle \Psi[\rho] \left| -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}[\rho] + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi[\rho] \right\rangle \\ &= \langle \Psi[\rho] | T + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{el}} | \Psi[\rho] \rangle \end{aligned} \quad (2.53)$$

où T et V_{el} représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique et le potentiel d'interaction entre les électrons.

D'après le principe variationnel, l'énergie totale du système vaut, pour toute densité électronique du système $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E_{V_{\text{ext}}[\rho_0]}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + V_{\text{ext}}[\rho_0] + V_{\text{el}} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.54)$$

où le terme $E_{V_{\text{ext}}[\rho_0]}[\rho]$ correspond à l'énergie totale associée à une densité $\rho(\mathbf{r})$ dans le champ créé par la densité ρ_0 , $V_{\text{ext}}[\rho_0]$. La minimisation de ce terme permet alors de calculer la densité électronique de l'état fondamental du système. L'équation 2.54 peut également être écrite sous la forme :

$$\begin{aligned} E_0 = E[\rho_0] &\leq E_{V_{\text{ext}}[\rho_0]}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | V_{\text{ext}}[\rho_0] | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | T + V_{\text{el}} | \Psi[\rho] \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \end{aligned} \quad (2.55)$$

Par conséquent, la connaissance de la fonctionnelle universelle notée $F[\rho]$ et de la densité électronique du système permet de calculer par minimisation, l'énergie fondamentale du système soumis au potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Si le premier terme de l'équation 2.55 est facile à calculer, le deuxième est beaucoup plus complexe puisque la forme explicite de la fonctionnelle universelle est inconnue.

2.5.2 L'approche de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique du système nécessite de pouvoir approximer la fonctionnelle $F[\rho]$. L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [108] introduit un système fictif qui met en jeu N électrons non-interagissants entre eux et placés dans un potentiel V_s . Cette approche repose sur le postulat que la densité électronique de ce système fictif est la même que celle du système réel ρ_0 . La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ s'écrit :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.56)$$

où les termes $T_s[\rho]$ et $J[\rho]$ représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons du système fictif et l'énergie classique d'interaction coulombienne. Le terme $E_{\text{xc}}[\rho]$ nommé énergie d'échange-corrélation prend en compte les effets multiélectroniques et s'écrit :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F[\rho] - J[\rho] - T_s[\rho] = E[\rho] - \langle \Psi[\rho] | V_{\text{ext}}[\rho_0] | \Psi[\rho] \rangle - J[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.57)$$

La forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation n'est pas connue et dans la pratique des formes approchées sont utilisées. Dans l'hypothèse où la fonctionnelle d'échange-corrélation est

connue, la densité électronique ρ_0 peut alors être calculée en minimisant l'énergie $E_{V_{\text{ext}}[\rho_0]}[\rho]$ (la densité électronique doit être normalisée). Cette approche consiste à résoudre le système d'équations différentielles dites de Kohn-Sham de la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho](\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.58)$$

où φ_i sont les fonctions d'onde mono-électroniques issues de l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Les équations de Kohn-Sham ne sont pas linéaires, car les potentiels d'interaction $J[\rho]$ et $E_{\text{xc}}[\rho]$ dépendent de ces fonctions d'ondes φ_i uniquement via la densité ρ . Elles sont donc généralement résolues de manière itérative.

Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, l'utilisation de la DFT nécessite l'utilisation d'une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'expression la plus simple et la première introduite est donnée par une approximation purement locale, appelée *Local Density Approximation* (LDA)[97, 109]. Cette approximation consiste à considérer la densité électronique comme un gaz uniforme, l'énergie d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.59)$$

avec $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$, l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Si la fonctionnelle LDA est relativement bien adaptée pour l'étude de molécules isolées, elle présente des faiblesses dans la description des systèmes en phase condensée. Pour répondre à ce problème, des fonctionnelles à correction de gradient ont été développées. Ces fonctionnelles dites *Generalized Gradient Approximation* (ou GGA), prennent en compte le gradient de la densité électronique dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (2.60)$$

Afin d'améliorer la description de l'énergie d'échange-corrélation, les fonctionnelles dites hybrides ont été introduites. Ces fonctionnelles résultent de la combinaison entre l'énergie d'échange Hartree-Fock et des fonctionnelles LDA ou GGA. En effet, les calculs de type Hartree-Fock traitant correctement l'énergie d'échange, celle-ci peut être combinée de manière empirique avec des fonctionnelles de la densité LDA ou GGA. Cette méthode se base sur la connexion adiabatique, qui fait le lien entre le système réel et le système fictif introduit dans l'approche de Kohn-Sham, a été proposée par Becke en 1993.[110] La plus connue de ces fonctionnelles hybrides est la fonctionnelle B3LYP. [111] J'ai utilisé cette fonctionnelle hybride dans mes travaux de thèse.

2.5.3 Les bases atomiques et d'ondes planes

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham (équation 2.58), nécessite de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques φ_i comme des combinaisons linéaires de fonctions de base f_ν :

$$\varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i c_{i\nu}(\mathbf{R}) f_\nu(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.61)$$

Généralement, ces fonctions de base f_ν sont choisies centrées sur chacun des atomes du système et définissent alors ce que l'on appelle *une base atomique*. Elles sont composées de deux parties :

- Une partie radiale de type orbitale de Slater ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\zeta r]$) ou gaussienne ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\alpha r^2]$).
- Une partie angulaire sous la forme d'une harmonique sphérique ($f(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi)$).

Ces fonctions de base atomique sont particulièrement adaptées pour décrire les orbitales de valence mais décrivent moins bien les électrons délocalisés. L'inconvénient majeur de ces fonctions de base réside dans leur dépendance à la position des noyaux. En effet, au cours d'une dynamique moléculaire elles sont déplacées en même temps que les noyaux et engendrent l'introduction de termes supplémentaires dans le calcul des forces que l'on appelle forces de Pulay.[112] Un moyen de contourner cette limitation est l'utilisation de base fixe (*i.e.* indépendante de la position des noyaux). Un des choix possibles pour une base fixe, décrivant correctement les états électroniques délocalisés, est celui d'une *base d'ondes planes*.

Les fonctions d'ondes planes sont définies de la manière suivante pour une boîte de simulation périodique de volume V :

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.62)$$

où \mathbf{k} est un vecteur de l'espace réciproque associé à la boîte de simulation.

Les ondes planes forment alors une base uniformément répartie dans tout l'espace et décrivent de la même manière tout le système. Cependant, dans le cas de l'étude de systèmes de grande taille ou de densité faible, l'utilisation d'ondes planes devient beaucoup plus coûteuse en temps de calcul que les bases atomiques. La qualité de la base d'ondes planes dépend uniquement de l'énergie de coupure E_{cutoff} qui définit l'énergie maximale des ondes planes utilisées et qui vaut :

$$\frac{\|\mathbf{k}\|^2}{2} \leq E_{\text{cutoff}} \quad (2.63)$$

Le choix de la valeur de l'énergie de coupure dépendra du système étudié et des atomes mis en jeu.

2.5.4 Les pseudopotentiels

Les méthodes basées sur l'utilisation de pseudopotentiels permettent de s'affranchir des électrons de cœur, et de ne traiter de manière explicite que les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont alors remplacées par un potentiel analytique effectif qui agit sur les électrons de valence. Cela permet de réduire de façon significative le temps de calcul sans pour autant perdre d'informations sur le système puisque les électrons de cœur ne sont pas directement impliqués dans les liaisons chimiques et les interactions intermoléculaires.

De plus, l'utilisation d'une base d'ondes planes pour la description de la structure électronique du système nécessite l'introduction de pseudopotentiels afin de réduire la valeur de l'énergie de coupure. Les effets relativistes peuvent également être introduits dans le pseudopotentiel, ce qui permet de bien décrire les atomes de la quatrième et cinquième ligne de la classification périodique avec des méthodes non-relativistes.

2.6 La dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire *ab initio* est une méthode de simulation qui couple une description quantique du système (typiquement la DFT) et une dynamique. La description du système est basée sur les équations de la mécanique quantique et ne fait pas intervenir de potentiel classique. Au cours d'une simulation de dynamique *ab initio*, les forces s'exerçant sur les atomes sont obtenues à partir d'un calcul de la structure électronique. On parle aussi de calcul "premiers principes". Il existe plusieurs méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* mais je me limiterai ici à la présentation de la dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer.

En mécanique quantique non relativiste, un système constitué de N_n noyaux, de masse M_j , de numéro atomique Z_j et de position \mathbf{R}_j avec $1 \leq j \leq K$, et de N électrons de masse m_e en position \mathbf{r}_i où $1 \leq i \leq N$ est entièrement décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$, régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.64)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ est l'opérateur hamiltonien, qui s'écrit dans le système d'unité atomique de la manière suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \quad (2.65)$$

Le hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.66)$$

avec :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = e^{-iEt} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Une des manières possibles de résoudre l'équation 2.66 dans son état fondamental se base sur l'approximation de Born-Oppenheimer.[113] La masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux, le mouvement des électrons sera alors beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Cette approximation consiste à considérer que les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux qui occupent les positions \mathbf{R} . Dans cette approche, les électrons seront alors décrits par une fonction d'onde $\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et les noyaux par une fonction d'onde nucléaire $\Psi_{nuc}(\mathbf{R})$. Le mouvement des électrons dans le champ créé par les noyaux figés est décrit par l'équation suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.68)$$

où le hamiltonien vaut

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|}$$

L'évolution des noyaux dans le champ créé par les électrons est décrit par l'équation suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_{nuc} \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.69)$$

où

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{nucl}} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R})$$

En raison de leur masse, le mouvement des noyaux peut être traité de manière classique. Dans ce cas, l'équation 2.69 se simplifie et prend la forme de l'équation classique du mouvement d'un système de N_n particules évoluant sur une surface d'énergie potentielle :

$$V_{\text{BO}}(\mathbf{R}) = \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \quad (2.70)$$

La dynamique de type Born-Oppenheimer consiste donc à effectuer une dynamique moléculaire classique des noyaux sur une surface d'énergie potentielle $V_{\text{BO}}(\mathbf{R})$ évaluée localement à chaque pas de temps. A chaque temps t , la position des noyaux $\mathbf{R}(t)$ est calculée et l'énergie électronique $E_{\text{él}}(\mathbf{R})$ et la force $\mathbf{F}_{\text{él}}(\mathbf{R})$ ($\mathbf{F}_{\text{él}}(\mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\text{él}}$) peuvent être évaluées. Ensuite, l'intégration des équations du mouvement permet de déterminer les positions $\mathbf{R}(t + \delta t)$ (δt est généralement de l'ordre de la femtoseconde). Une des limitations de la dynamique Born-Oppenheimer résulte de la nécessité de calculer à chaque pas de temps la fonction d'onde, ce qui implique un temps de calcul important.