Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO2 et B2O3 par méthodes ab initio

Henri Hay

▶ **To cite this version:**

Henri Hay. Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO2 et B2O3 par méthodes ab initio. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066318 . tel-01470131

HAL Id: tel-01470131
https://theses.hal.science/tel-01470131

Submitted on 17 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 397

THÈSE DE DOCTORAT DE L' UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de docteur

Spécialité doctorale "Physique et chimie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Henri HAY

le 29 septembre 2016

Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO_2 et B_2O_3 par méthodes ab initio

Directeur de thèse : **Guillaume FERLAT**
Co-encadrant de thèse : **Michele Casula**

Jury

Pr. Carlo Pierleoni,	Professeur	Rapporteur
Dr. Jean-Yves Raty,	Directeur de Recherche	Rapporteur
Dr. Fabio Finocchi,	Directeur de recherche CNRS	Président
Dr. Guillaume Ferlat,	Maitre de conférence	Directeur
Dr. Michele Casula,	Chargé de recherche CNRS	Co-directeur
Dr. François Xavier Coudert,	Chargé de recherche CNRS	Examinateur

Université Pierre et Marie Curie
Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie (IMPMC)
UMR CNRS 7590, F-75005 Paris, France

Table des matières

1 Introduction **5**
1.1 Références . . . 9

2 Méthodes **11**
2.1 Le problème électronique . . . 12
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . 15
2.2.1 Fondements de la DFT . . . 15
2.2.2 Le problème de la corrélation : choix de la fonctionnelle . . . 16
2.2.3 Vers une inclusion de la corrélation à longue portée . . . 17
Correction empiriques : DFT-D . . . 18
Fonctionnelles non locales : vdW-DFT . . . 19
2.3 DFT et calcul de propriétés . . . 19
2.3.1 Propriétés élastiques . . . 20
2.3.2 Fréquences phononiques . . . 22
2.4 Monte Carlo quantique . . . 23
2.4.1 Intégration stochastique . . . 24
2.4.2 Monte Carlo variationnel . . . 25
2.4.3 Fonction d'onde et Optimisation . . . 26
2.4.4 Monte Carlo diffusionnel . . . 29
2.5 Traitement des systèmes étendus . . . 30
2.5.1 En DFT . . . 30
Fonctions de base . . . 30
Pseudo-potentiels . . . 31
Moyenne sur les points k . . . 31
2.5.2 En QMC . . . 32
Choix de la base . . . 32
Pseudo-potentiels . . . 33
Passage à la limite thermodynamique . . . 34
2.6 Références . . . 34

3 Polymorphisme de SiO_2 par méthodes ab initio **40**
3.1 Energies et densités . . . 42
3.1.1 Résultats DFT-D et vdW-DFT . . . 43
3.1.2 Résultats QMC . . . 47
3.2 Équations d'état . . . 49
3.3 Structures cristallines . . . 51
3.3.1 Faujasite . . . 52
3.3.2 Ferrierite . . . 52
3.3.3 Cristobalite . . . 53
3.3.4 Quartz . . . 54

3.3.5 Coésite . . . 55
3.3.6 Stishovite . . . 55
3.4 Conclusion . . . 56
3.5 Références . . . 57

4 Polymorphisme de B_2O_3 et lien avec la structure vitreuse 61
4.1 Étude par théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 62
4.1.1 Étude des polymorphes connus : B_2O_3-I et B_2O_3-II . . . 62
4.1.2 Propriétés électroniques . . . 65
Données expérimentales . . . 66
Sur la nature de la liaison B-O . . . 66
PBE vs LDA . . . 68
PBE vs rVV10 . . . 68
PBE vs DF2 . . . 70
4.1.3 Étude du polymorphisme basse densité . . . 70
Énergies et densités . . . 71
Corrélations entre structure et énergie . . . 73
4.2 Étude par Monte Carlo quantique . . . 75
4.2.1 B_2O_3-I . . . 76
4.2.2 T10 . . . 78
4.3 Discussion . . . 80
4.4 Lien avec le verre de B_2O_3 . . . 80
4.5 Conclusion . . . 87
4.6 Références . . . 88

5 Propriétés des polymorphes de B_2O_3 par méthodes ab initio 90
5.1 Propriétés élastiques . . . 91
5.1.1 Étude systématique des polymorphes de B_2O_3 . . . 91
Stabilité mécanique . . . 91
Modules élastiques . . . 92
Anisotropie . . . 98
Compressibilité linéaire négative et auxéticité . . . 99
Porosité . . . 103
5.1.2 Origines microscopiques des propriétés mécaniques . . . 105
Le polymorphe T2 . . . 105
Le polymorphe T10 . . . 106
5.2 Matériaux bi-dimensionnels . . . 106
5.2.1 Structures et Propriétés mécaniques . . . 106
5.2.2 Propriétés électroniques . . . 108
5.3 Conclusion . . . 110
5.4 Références . . . 110

6 Conclusion 113

A Annexes I
A.1 Fonctionnelles d'échange et corrélations non-locales . . . I
A.1.1 rVV10 . . . I
A.1.2 DF2 . . . I
A.2 Fonction de localisation électronique (ELF) . . . II
A.2.1 Définition . . . II

A.2.2 Interprétation III
A.3 Références III
A.4 Figures annexes IV
A.5 Tableaux annexes IV

B Liste des acronymes **VI**

C Liste des symboles **VIII**

Liste des figures

1.1 Structure atomique des verres d'oxyde . . . 6
1.2 Illustration de la structure du verre de B_2O_3 . . . 7
1.3 Prédiction de polymorphes de B_2O_3 . . . 8

2.1 Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham . . . 16
2.2 Schéma des modules d'élasticités . . . 20
2.3 Faible dépendance des résultats en fonction du pseudo-potentiel. . . . 32

3.1 Polymorphes de SiO_2 : structures cristallines. . . . 42
3.2 PBE échoue à décrire l'énergétique de SiO_2 . . . 42
3.3 Capacité calorifique à volume constant avec différentes fonctionnelles . . . 44
3.4 Effets de la dispersion sur l'énergétique des polymorphes de SiO_2 . . . 45
3.5 Effets des corrections de dispersion sur les volumes . . . 46
3.6 Correction des effets de taille en QMC. . . . 48
3.7 Effets des corrections de dispersion sur le module de compressibilité. . . . 49
3.8 Équations d'état du quartz et de la stishovite. . . . 51
3.9 Angles et distances moyens dans la cristobalite en fonction du volume . . . 54
3.10 Compensations d'erreur en vdW-DFT et DFT-D. . . . 56

4.1 Construction de Gibbs pour B_2O_3-I et B_2O_3-II . . . 63
4.2 ELF calculée en rVV10 sur le cristal B_2O_3-I. . . . 67
4.3 Différence de densité de charge entre PBE et LDA, dans B_2O_3-I . . . 69
4.4 Différence de densité de charge entre PBE et rVV10, dans B_2O_3-I . . . 69
4.5 Différence de densité de charge entre PBE et DF2, dans B_2O_3-I . . . 70
4.6 Effets des corrections de dispersion sur les polymorphes de B_2O_3. . . . 72
4.7 Angles B-O-B en fonction des distances B-O, calculés avec différentes fonctionnelles. . . . 74
4.8 Effets de tailles QMC sur B_2O_3-I . . . 77
4.9 Changement de groupe d'espace sous relaxation QMC . . . 77
4.10 Effets de tailles QMC sur T10 . . . 79
4.11 Quantificateurs de symétrie dans SiO_2 . . . 83
4.12 Analyse des symétries dans B_2O_3. . . . 84
4.13 Analyse de la géométrie du verre de B_2O_3. . . . 86
4.14 Comparaison de la géométrie du verre de B_2O_3 avec celle des cristaux. . . . 87

5.1 Effets des anneaux boroxols sur la rigidité. . . . 92
5.2 Référence bibliographique sur les propriétés mécaniques . . . 96
5.3 Module de cisaillement en fonction du module d'Young . . . 98
5.4 Anisotropie des polymorphes de B_2O_3 . . . 99
5.5 Corrélation entre anisotropie, rigidité, et énergie . . . 100

5.6 Structures atomiques des polymorphes poreux. 104
5.7 Compressibilité linéaire négative et anisotropie mécanique dans T2 105
5.8 Compressibilité linéaire négative et anisotropie mécanique dans T10 106
5.9 Structures atomiques du borosulfate synthétisé par Daub et Hillebrecht . . 107
5.10 Structures atomiques de T0, T0-75 et T0-b 107
5.11 Structure de bande des polymorphes 2d 109

A.1 Comparaison des pseudo-potentiels utilisés pour B_2O_3 IV

Liste des tableaux

3.1 ZPE des polymorphes de SiO_2 calculés en LDA et GGA-PBE 43
3.2 Comparaison des fonctionnelles sur l'énergie des polymorphes de SiO_2 . . . 44
3.3 Effets des corrections de dispersion sur le volume 46
3.4 Effets des corrections de taille sur les énergies QMC. 48
3.5 Comparaison entre DFT, DFT-D, vdW-DFT et QMC. 49
3.6 Effets des corrections de dispersion sur le module de compressibilité. 50
3.7 Effets de la dispersion sur les pressions de transitions quartz-stishovite et coésite-stishovite 51
3.8 Comparaison des fonctionnelles sur la structure de la faujasite 52
3.9 Comparaison des fonctionnelles sur la structure de la ferrierite 52
3.10 Comparaison des fonctionnelles sur la structure de la cristobalite 53
3.11 Comparaison des fonctionnelles sur la structure du quartz 54
3.12 Comparaison des fonctionnelles sur la structure de la coésite 55
3.13 Comparaison des fonctionnelles sur la structure de la stishovite 56

4.1 Structure de B_2O_3-I 64
4.2 Structure de B_2O_3-II 64
4.3 Pressions de transition entre B_2O_3-I et B_2O_3-II 65
4.4 Configuration électronique du bore et de l'oxygène (résultats expérimentaux) dans B_2O_3-I 66
4.5 Énergies de point zéro des polymorphes de B_2O_3 71
4.6 corrélation entre longueurs de liaisons et angle 73
4.7 corrélation entre énergie et angle 75
4.8 Structure de B_2O_3-I par QMC 78
4.9 Différence d'énergie, calculée en QMC, entre T10 et B_2O_3 79
4.10 Différence d'énergie, entre T10 et B_2O_3-I, comparaison DFT-QMC 79
4.11 Comparaison du degré de symétrie locale entre les polymorphes et le verre de B_2O_3. 85

5.1 Rigidité des polymorphes de B_2O_3 93
5.2 Modules élastiques des différents polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol 95
5.3 Modules élastiques des différents polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol 96
5.4 Modules élastiques des différents polymorphes contenant des anneaux boroxol 97
5.5 Corrélation entre anisotropie, rigidité, et énergie. 101
5.6 Anisotropie des modules élastiques 102
5.7 Porosité dans les polymorphe de B_2O_3 104
5.8 Propriétés structurales et mécaniques des polymorphes lamellaires de B_2O_3 108

5.9 Valeur du gap dans les structures lamellaires 109

A.1 Paramètres utilisés pour les calculs sur les polymorphes de B_2O_3 V

Remerciements

A tout seigneur tout honneur, j'aimerais commencer par remercier Guillaume Fiquet et Bernard Capelle, directeurs de l'Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire pendant mes trois années de doctorat.

Ma gratitude va également à Christian Bonhomme et Catherine Boudeau, respectivement directeur et secrétaire de l'école doctorale 397 (physique et chimie des matériaux), pour leur compréhension et leur aide dans les différentes démarches de début et de fin de thèse.

J'en profite également pour remercier toutes les personnes et les institutions impliquées de près ou de loin dans le financement de mon projet doctoral : Université Pierre et Marie Curie, ED 397, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche... Sans ce confort matériel, je n'aurais pas pu m'investir autant dans ce projet de recherche.

Je remercie sincèrement mes directeurs de thèse, Guillaume Ferlat et Michele Casula, qui m'ont permis de travailler pendant trois ans sur un projet scientifique extrêmement riche, tout en explorant les multiples aspects du travail de recherche, de la publication d'articles à la participation à des conférences et écoles thématiques internationales. Bien qu'il me reste encore beaucoup de travail avant d'avoir exploré toutes les arcanes du Monte Carlo quantique, sans la patience et l'aide de Michele je n'aurais jamais pu découvrir et utiliser cette technique.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également aux membres du jury ayant accepté d'évaluer cette thèse. Je remercie en particulier les rapporteurs Jean-Yves Raty et Carlo Pierleoni, qui ont accepté de faire le déplacement depuis la Belgique et l'Italie pour assister à ma soutenance. Leurs commentaires pertinents, tant à l'écrit que lors de la soutenance, m'ont permis d'approfondir de développer ma réflexion ainsi que d'améliorer ce manuscrit. J'ai aussi une pensée particulière pour le président du jury et examinateur, Fabio Finocchi, qui m'a fait profiter à de multiples reprises de sa sagacité et de ses remarques toujours judicieuses, que ce soit lors de ma soutenance ou suspendu à une corde lors de séances d'escalade. Enfin, le chapitre sur les propriétés mécaniques des polymorphes de B_2O_3 doit énormément à François-Xavier Coudert. Son étude extrêmement complète des propriétés mécaniques des zéolithes et des *metal organic frameworks* m'a servi de guide et de repère dans mon analyse.

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans que que j'ai accès à des ressources numériques conséquentes. A ce titre, je tiens absolument à remercier les centres de calculs nationaux, IDRIS, CINES et GENCI, ainsi que la Direction des Services Informatiques (DSI) de l'UPMC. Je remercie infiniment Lorenzo Paulatto qui, en plus d'être le plus Montmartrois des italiens de l'IMPMC, m'a aidé à de nombreuses reprises lorsque je rencontrais des problèmes de compilation ou d'exécution.

Mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères vont à Philippe Depondt, avec qui j'ai eu la chance d'interagir à la fois en tant qu'étudiant en M2, et en tant que collègue au sein de l'équipe enseignante de l'UE de physique numérique. Ses conseils

avisés et sa gentillesse me suivront pendant longtemps. J'en profite pour remercier aussi tous mes collègues d'enseignement, Yaël, Hugo, Laura ... ainsi que tous les étudiants du L3 Phytem. Sans s'en rendre compte, ils m'ont aidé à progresser et à grandir par leurs questions et leurs interrogations. J'espère qu'ils ont autant appris de mon enseignement que j'ai appris d'eux.

Il serait impossible de remercier ici toutes celles et tous ceux qui, durant ces trois années, m'ont fait partager leurs interrogations, leurs doutes, et leurs joies, et m'ont aidé à surmonter les épreuves inhérentes au doctorat, mais je pense que mes co-bureaux méritent un traitement particulier pour avoir réussi à me supporter aussi longtemps. Un immense merci donc à Nadejda, Manoj et Florent, pour avoir eu suffisamment de patience pour me tolérer pendant trois ans. Tous mes vœux de bonheur et de réussite vont à Nadejda et Lazare, qui, en plus d'être des personnes hors du commun, m'ont fait le grand honneur de m'inviter à leur mariage. Manoj, j'aimerais beaucoup te souhaiter bonne chance pour la suite, mais je pense que tu n'en as pas besoin. Je te souhaite donc de rester le modèle de calme, de tempérance et d'équilibre que tu es déjà. Florent, que de chemin parcouru depuis ce matin d'octobre où nous avons joué de la perceuse pour installer le tableau dans le bureau ! Félicitations pour avoir tenu le coup pendant ces trois années difficiles et toujours su aller de l'avant. En bon géologue, tu es solide comme un roc.

A mon sens, le travail de recherche ne se limite pas à l'étude de notre sujet, et les multiples discussions entre collègues sont absolument nécessaires pour découvrir de nouveaux domaines, nourrir notre réflexion et apporter un éclairage différent sur nos travaux. Je tiens donc à remercier tous ceux qui, parfois sans le savoir, m'ont aidé à voir les choses sous un autre angle et à conserver cette curiosité qui est indispensable au travail de recherche. Merci donc à Mario, Félix, Nicolas Dupuy, Nicolas Devaux, Ruidy, Adrien, Sara, Julie, Maud, Giuseppe, Thibault, Paolo, Axelle, Guilerhme, Betül, Raffaello, Xabier, Jean-Antoine, Lucie, Aisha, Natan, Pauline, Sadaf, Niéli, Andrea, Silvio, Marine, Blair, Francesca, Clémence, Mélissa, Mélanie, Delphine, Vincent Noel, Vincent Vercamer, Myrtille, Louisiane, Mathieu, Pierre...

Le doctorat étant la dernière étape de la scolarité, c'est aussi la dernière pierre d'un édifice commencé dès la petite enfance. Je profite donc ce moment privilégié pour faire part de toute ma gratitude aux professeurs qui m'ont donné le goût des sciences et des études. Je remercie donc collectivement le groupe scolaire Saint-Joseph du Parchamp et le lycée Notre Dame de Boulogne-Billancourt, avec une pensée particulière pour Jacques Soulier, mon professeur de physique en classe de 3ème, dont les cours sur la structure atomique m'ont poussé à m'intéresser à la physique quantique. Je remercie également Etienne Klein, dont les livres m'ont occupé pendant bien des étés et ont joué un rôle immense dans mon inscription en licence de physique.

Enfin, il n'est pas possible de trop remercier mes parents, et notamment ma mère, Brigitte Simonetta. Non seulement je ne serais littéralement pas là sans elle, mais sans son amour et son soutien, je n'aurais sans doute pas trouver la force de poursuivre mes rêves. Elle incarne cette citation de Roosevelt selon laquelle "la seule chose dont il faille avoir peur, c'est de la peur elle même", et son exemple est une source quotidienne d'inspiration. Enfin, je souhaiterais conclure ces remerciements en remerciant du fond du cœur Shian Jacques Legrée, pour m'avoir appris que les obstacles étaient là pour être surmontés. Il m'a montré que l'impossible n'existait que dans notre esprit.

Note au lecteur

Le présent manuscrit a été écrit dans l'optique de présenter mes travaux de thèses d'une manière qui soit accessible à un étudiant de niveau M2 en science des matériaux. A ce titre, j'ai tenté de privilégier une approche didactique à une discussion technique exhaustive pouvant être rébarbative pour un lecteur découvrant le domaine des calculs *ab initio*. Il ne m'a ainsi pas semblé souhaitable d'allonger la présentation des méthodes numériques employées au-delà de ce qui était absolument nécessaire à la compréhension des résultats et de leur portée. La diversité et la multiplicité des sources de haute qualité disponibles en ligne est aujourd'hui telle que le lecteur souhaitant de plus amples détails est invité à se référer aux références bibliographiques fournies à la fin de chaque chapitre, pour une discussion technique plus exhaustive.

Chapitre 1

Introduction

« *The beginning is the most important part of the work.* »

Plato

Sommaire

1.1 Références 9

La compréhension et la description de l'organisation structurale des verres aux différentes échelles demeure l'un des grands défis de l'étude des systèmes vitreux. Au niveau atomique, la physique est dominée par les interactions quantiques qui dictent l'environnement chimique et la coordinence de chaque atome. Pour les verres de silice, par exemple, c'est l'échelle du tétraèdre SiO_4. A des distances intermédiaires, comprises entre 2 et 10 Å, une autre forme d'organisation apparaît qui peut être observée dans des systèmes variés, allant des systèmes ioniques [8; 12], aux métaux [1; 14], en passant par les oxydes[7; 13]. Pour un système donné, cet ordre à moyenne distance présente des similitudes dans les phases vitreuses et les polymorphes cristallins, ce qui fait dire à Phil Salmon [11] que les structures cristallines peuvent servir de références pour la description de l'ordre à moyenne distance dans les verres [1]. Ainsi, l'étude des phases cristallines des systèmes vitrificateurs permet d'acquérir des données utiles à l'analyse de l'ordre à moyenne distance dans le verre.

Les oxydes formateurs de réseaux (SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, et GeO_2) sont parmi les systèmes vitrificateurs les plus étudiés, et tirent leur nom du fait qu'ils forment des réseaux amorphes totalement polymérisés, où les métalloïdes sont reliés les uns aux autres par les oxygènes. On peut les représenter sous la forme d'unités structurales rigides, comme par exemple un tétraèdre SiO_4 ou un triangle BO_3, reliées entre elles par les sommets, comme l'illustre la figure 1.1.

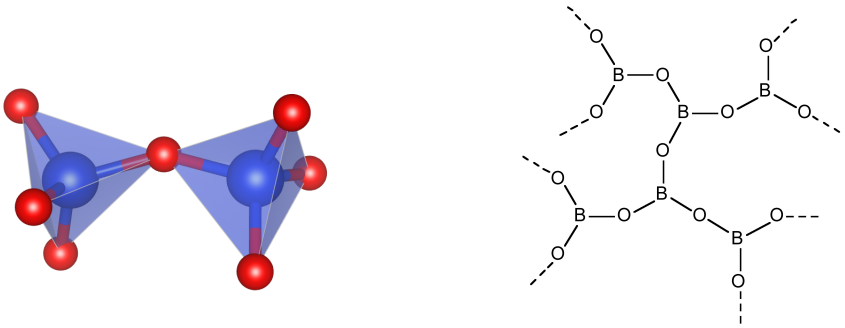


FIGURE 1.1 – A gauche, deux tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets. A droite, schéma représentant la structure du verre de B_2O_3. Cette figure est adaptée de la référence [18].

L'une des raisons pour lesquelles les oxydes formateurs de réseaux sont tant étudiés est leur grande capacité à vitrifier, ce qui en fait des candidats de choix pour l'étude des phénomènes vitreux. Au sein de cette famille de matériaux, le tri-oxyde de bore B_2O_3 fait figure d'exception. Tout d'abord, à pression ambiante et à partir du liquide, il est impossible de le faire cristalliser, ce que Uhlmann appelle « l'anomalie de cristallisation » [16]. Le seul moyen connu d'obtenir une structure cristalline de B_2O_3 est par refroidissement sous pression du liquide [2]. Ensuite, alors que les autres oxydes formateurs de réseaux ont un riche polymorphisme cristallin (voir par exemple les références [2], [9], [6] pour SiO_2, GeO_2 et P_2O_5 respectivement), B_2O_3 n'a que deux polymorphes connus, dont un à haute pression [15]. Enfin, l'ordre à moyenne distance dans le verre de B_2O_3 est très différent de celui du cristal [19]. Ferlat *et. al.* ont en effet confirmé, par des simulations numériques, qu'à pression ambiante, 75% des atomes de bore du verre appartenaient à des anneaux B_3O_6, appelés « anneaux boroxol » (voir la figure 1.2). Ces superstructures n'existent dans

1. Dans le texte : « crystal structures represent useful tools for understanding and manipulating order at intermediate scales. »

2. Il existe cependant une autre voie de synthèse de B_2O_3-I par dé-hydratation de l'acide orthoborique H_3BO_3

aucune des deux phases cristallines connues [4], ce qui résulte en une différence de densités de 30% entre le verre ($\rho_V = 1.8$ g.cm^{-3}) et le cristal ($\rho_C = 2.55$ g.cm^{-3}) [16]. A titre de comparaison, la densité de l' α-cristobalite, un polymorphe de SiO_2, est de 2.32 g.cm^{-3} alors que celle du verre est de 2.2 g.cm^{-3} [10], soit une différence de densité de seulement 5%.

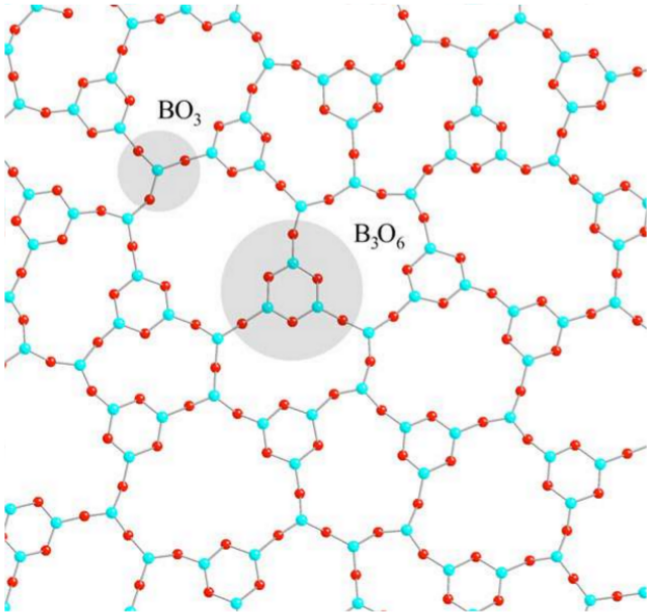


FIGURE 1.2 – Représentation bi-dimensionnelle d'un verre de B_2O_3. On remarque que 75% des atomes de bores appartiennent à des anneaux boroxol B_3O_6. Cette figure est extraite de [18].

En 2012, Ferlat *et. al.* [5] ont résolu ce paradoxe en prédisant l'existence d'un riche polymorphisme « caché » de B_2O_3. Sachant qu'à basse pression le bore est toujours en coordinence triple, ils se sont servis de la méthode de prédiction de structures développée par Winkler *et. al.* [17]. Cette méthode se fonde sur une décoration de réseaux triconnectés obtenus par la théorie des graphes, et a été notamment utilisée pour prédire 13 nouveaux polymorphes sp^2 du carbone (c'est à dire où chaque atome de carbone est relié à trois autres). En remplaçant chaque atome de carbone par un triangle BO_3, Ferlat *et. al.* obtiennent 13 polymorphes de B_2O_3, dont le polymorphe connu B_2O_3-I. Les 12 nouveaux polymorphes sont notés T0, T1, T2... T11 dans la figure 1.3. Les anneaux boroxols étant des superstructures triangulaires, on peut également remplacer les atomes de carbone par des anneaux B_3O_6. On génère alors 13 polymorphes supplémentaires constitués à 100% d'anneaux. Parmi ces 13 structures, l'une d'entre elles correspond à la topologie du polymorphe connu B_2O_3-I, dans laquelle les triangles BO_3 ont été remplacés par des anneaux boroxol B_3O_6. Nous notons ce polymorphe B_2O_3-I-b. Les 12 autres polymorphes formés par des anneaux boroxol sont notés T0-b, T1-b, T2-b... T11-b dans la figure 1.3. Notons que parmi les 13 réseaux de Winkler *et al.* [17], deux contiennent des anneaux, ce qui se traduit par la présence de deux polymorphes (T8 et T10) constitués à 50% d'anneaux boroxol parmi les Ti [3]. La structure de ces 26 polymorphes a ensuite été optimisée (par relaxation des forces et du tenseur de stress à $T = 0$ K et $P = 0$ Gpa) en utilisant la théorie

3. Notons que bien que les triangles BO_3 et les super-triangles B_3O_6 soient des unités planaires, les cristaux formés ont, eux, une structure tri-dimensionnelle. En effet si les triangles ont pour contrainte d'être reliés par les sommets, deux triangles peuvent appartenir à des plans différents et donc former un réseau tri-dimensionnel.

de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé (*generalized gradient approximation*). Nous avons reproduit les résultats de l'étude de Ferlat *et. al.* sur la figure 1.3.

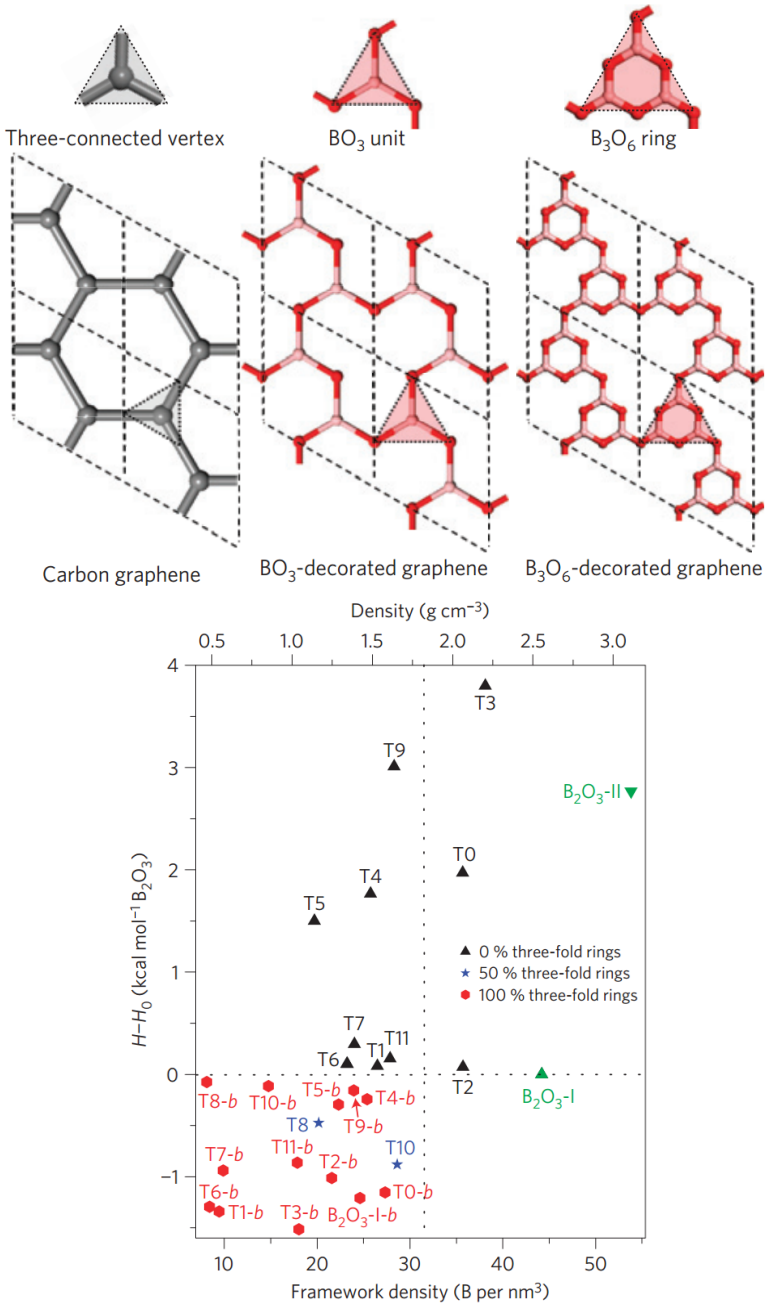


FIGURE 1.3 – En haut, illustration de la méthode utilisée pour généré de nouvelles structures cristallines de B_2O_3, et en bas, figure présentant les énergies relatives (calculées à $T = 0$ K et $P = 0$ Gpa) de ces nouveaux polymorphes et leur densités. Ces deux figures sont issues de la référence [5].

Non seulement ces prédictions réconcilient B_2O_3 avec les autres oxydes formateurs de réseaux en lui attribuant un riche polymorphisme, mais elles permettent également de rendre compte des autres propriétés remarquables de l'oxyde de bore. En prédisant l'existence de cristaux composés d'anneaux boroxol à une densité proche de celle du verre, cette étude indique une similitude de l'ordre à moyenne distance entre le verre et ces cristaux. Par ailleurs, le fait que ces nouveaux polymorphes soient énergétiquement proches du cristal connu pourrait indiquer la présence d'une frustration énergétique du

système expliquant l'anomalie de cristallisation.

L'étude menée par Ferlat *et. al.* est cependant limitée par la qualité des prédictions numériques. Il a en effet été démontré que l'approximation du gradient généralisé sous-estimait les différences d'énergies entre les polymorphes de SiO_2, et prédisait même une phase haute température (la α-cristobalite) comme étant le cristal de plus basse énergie [3]. De plus, les propriétés des cristaux prédits n'ont pas été étudiées, alors que certains d'entre eux présentent une structure poreuse et pourraient donc avoir des propriétés comparables à celles des zéolites. Le but de cette thèse est donc de compléter et d'approfondir les travaux effectués par Ferlat *et. al.*, d'une part en affinant leurs prédictions par des méthodes *ab initio* plus complexes (théorie de la fonctionnelle de densité incluant les effets de van der Waals et Monte Carlo quantique), et d'autre part en étudiant les propriétés de ces nouveaux cristaux. Nous commencerons par présenter les méthodes *ab initio* que nous avons utilisées, puis nous comparerons leurs performances sur un cas où des références expérimentales existent, à savoir les polymorphes de SiO_2. Une fois que nous aurons évalué la qualité de ces techniques sur ces systèmes, nous étudierons comment les prédictions de Ferlat *et. al.* se trouvent affectées par l'application de ces méthodes. Enfin, nous décrirons les propriétés mécaniques et électroniques de ces nouveaux polymorphes.

1.1 Références

[1] CHENG, Y., MA, E., AND SHENG, H. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. *Physical review letters 102*, 24 (2009), 245501. 6

[2] CIVALLERI, B., ZICOVICH-WILSON, C., UGLIENGO, P., SAUNDERS, V., AND DOVESI, R. A periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polymorphs. *Chemical physics letters 292*, 4 (1998), 394–402. 6

[3] DEMUTH, T., JEANVOINE, Y., HAFNER, J., AND ANGYAN, J. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics : Condensed Matter 11*, 19 (1999), 3833. 9

[4] EFFENBERGER, H., LENGAUER, C. L., AND PARTHÉ, E. Trigonal B_2O_3 with higher space-group symmetry : results of a reevaluation. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 132*, 12 (2001), 1515–1517. 7

[5] FERLAT, G., SEITSONEN, A. P., LAZZERI, M., AND MAURI, F. Hidden polymorphs drive vitrification in B_2O_3. *Nature materials 11*, 11 (2012), 925–929. 7, 8

[6] JUNG, I.-H., AND HUDON, P. Thermodynamic assessment of P_2O_5. *Journal of the American Ceramic Society 95*, 11 (2012), 3665–3672. 6

[7] KOHARA, S., AND SUZUYA, K. Intermediate-range order in vitreous SiO_2 and GeO_2. *Journal of Physics : Condensed Matter 17*, 5 (2005), S77. 6

[8] MARTIN, J. D., GOETTLER, S. J., FOSSÉ, N., AND ITON, L. Designing intermediate-range order in amorphous materials. *Nature 419*, 6905 (2002), 381–384. 6

[9] MICOULAUT, M., CORMIER, L., AND HENDERSON, G. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2. *Journal of Physics : Condensed Matter 18*, 45 (2006), R753. 6

[10] SACKS, M. D., AND TSENG, T.-Y. Preparation of SiO_2 glass from model powder compacts : I, formation and characterization of powders, suspensions, and green compacts. *Journal of the American Ceramic Society 67*, 8 (1984), 526–532. 7

[11] SALMON, P. S. Amorphous materials : Order within disorder. *Nature materials 1*, 2 (2002), 87–88. 6

[12] SALMON, P. S., MARTIN, R. A., MASON, P. E., AND CUELLO, G. J. Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales. *Nature 435*, 7038 (2005), 75–78. 6

[13] SAMPATH, S., BENMORE, C., LANTZKY, K., NEUEFEIND, J., LEINENWEBER, K., PRICE, D., AND YARGER, J. Intermediate-range order in permanently densified GeO_2 glass. *Physical review letters 90*, 11 (2003), 115502. 6

[14] SHENG, H., LUO, W., ALAMGIR, F., BAI, J., AND MA, E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature 439*, 7075 (2006), 419–425. 6

[15] SOLOZHENKO, V. L., KURAKEVYCH, O. O., LE GODEC, Y., AND BRAZHKIN, V. V. Thermodynamically consistent P-T phase diagram of boron oxide B_2O_3 by in situ probing and thermodynamic analysis. *The Journal of Physical Chemistry C 119*, 35 (2015), 20600–20605. 6

[16] UHLMANN, D., HAYS, J., AND TURNBULL, D. The effect of high pressure on B_2O_3 : Crystallisation, densification, and the crystallisation anomaly. *Phys. Chem. Glasses 8* (1967), 1–10. 6, 7

[17] WINKLER, B., PICKARD, C. J., MILMAN, V., AND THIMM, G. Systematic prediction of crystal structures. *Chemical physics letters 337*, 1 (2001), 36–42. 7

[18] WRIGHT, A. C. My borate life : An enigmatic journey. *International Journal of Applied Glass Science 6*, 1 (2015), 45–63. 6, 7

[19] YOUNGMAN, R., HAUBRICH, S., ZWANZIGER, J., JANICKE, M., AND CHMELKA, B. Short-and intermediate-range structural ordering in glassy boron oxide. *Science 269*, 5229 (1995), 1416. 6

Chapitre 2

Méthodes

« *It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.* »

Paul Dirac

Sommaire

2.1 Le problème électronique 12
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 15
2.2.1 Fondements de la DFT 15
2.2.2 Le problème de la corrélation : choix de la fonctionnelle 16
2.2.3 Vers une inclusion de la corrélation à longue portée 17
2.3 DFT et calcul de propriétés 19
2.3.1 Propriétés élastiques 20
2.3.2 Fréquences phononiques 22
2.4 Monte Carlo quantique 23
2.4.1 Intégration stochastique 24
2.4.2 Monte Carlo variationnel 25
2.4.3 Fonction d'onde et Optimisation 26
2.4.4 Monte Carlo diffusionnel 29
2.5 Traitement des systèmes étendus 30
2.5.1 En DFT 30
2.5.2 En QMC 32
2.6 Références 34

Si dès 1929 Paul Dirac soulignait déjà la nécessité de développer des approximations permettant la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes réels [15], il fallut attendre le milieux des années soixante et les travaux de Hohenberg [27], Kohn [27; 32] et Sham [32] pour qu'une telle méthode voit le jour. En démontrant qu'il était possible d'écrire n'importe quel hamiltonien comme une fonctionnelle de la densité, ils permirent une réduction considérable de la complexité des calculs quantiques [1]. Néanmoins, faute de moyens de calculs suffisants, ces travaux fondateurs tombèrent dans un oubli relatif, avant de refaire surface dans les années 1990 avec l'augmentation des capacités numériques [2]. Aujourd'hui la méthode de Hohenberg, Kohn et Sham, plus connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (dans la suite nous utiliserons fréquemment l'acronyme anglais DFT, pour density functional theory), est devenue un outil incontournable, utilisé par plusieurs milliers d'études chaque année [4; 30].

Parallèlement à la DFT, d'autres approches numériques se sont développées, conduisant aujourd'hui à une grande variété de méthodes dédiées à la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes réalistes. Néanmoins, à cause de la forte augmentation du coût numérique de ces méthodes avec la taille du système, seules quelques unes permettent l'étude des systèmes étendus. En particulier, le Monte Carlo quantique (que par la suite nous abrégerons en QMC, pour "Quantum Monte Carlo") s'est récemment imposé comme une technique de choix pour aller au-delà de la DFT et s'affranchir de ses limitations. Si le QMC donne des résultats d'une exactitude remarquable, son coût numérique élevé le limite à des solides ayant une petite cellule unitaire.

Dans le présent chapitre, nous présenterons ces méthodes, en commençant par introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et ses limitations, avant de présenter le Monte Carlo quantique dans ses deux formulations les plus courantes.

2.1 Le problème électronique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le Hamiltonien d'un système électronique s'écrit :

$$H_{tot} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i} V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \tag{2.1}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons. Le second, V_{ext}, comprend le terme d'interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux. L'approximation de Born-

1. Cette approche consistant à écrire tout ou partie du hamiltonien comme une fonctionnelle de la densité avait en fait été introduite par Slater [53], qui en 1951 montrait que le terme d'échange dans les équations Hartree-Fock pouvait être écrit en fonction de la densité. Plus tôt, en 1927, Thomas [58] et Fermi [19] avaient montré séparément qu'il était possible d'exprimer l'interaction coulombienne et l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons en fonction de la densité.

2. En 1983 Parr s'indignait même de cet oubli[44] « Density functional theory was born in an extraordinary 1964 paper by Hohenberg and Kohn, and its chief method of implementation in a 1965 paper by Kohn and Sham. And yet, each of these papers has been cited only once in the *Annual Review of Physical Chemistry*, and then only in passing. I believe that these papers have transcendent importance for chemistry. » Les années suivantes allaient lui donner raison, car en 1996 Handy [25] écrivait « There has been a revival of interest in DFT by computational chemist". La popularité de la méthode augmenta jusqu'à changer certaines habitudes de recherches, comme l'écrivait Cohen, Sanchez et Yang en 2008 [9] : « Not so long ago, experiments in the synthetic chemistry lab tended to proceed without detailed calculations and predictions. Today, most organic chemists rely on the results of density functional theory DFT calculations to help decide between alternative synthetic routes and to provide guidance on structure assignments ». Le lecteur peut se reporter à [4] pour un historique plus détaillé.

Oppenheimer permettant de considérer les noyaux comme fixes, le terme noyaux-noyaux est une constante, et le terme électrons-noyaux ne dépend que des positions électroniques. Le dernier terme, V_{e-e}, correspond à l'interaction électrons-électrons et engendre plusieurs effets, parmi lesquels on peut citer :

— La répulsion Coulombienne entre les électrons.

— Les effets de van der Waals.

— Les effets de répulsion dus au principe de Pauli et liés au fait que les électrons sont des fermions.

Le terme de Coulomb a une expression analytique simple,

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{2.2}$$

mais son calcul numérique est coûteux. Il est donc courant de séparer l'énergie coulombienne en un terme de Hartree et un terme correctif qui inclut la corrélation. L'énergie de Hartree, quant à elle, s'écrit

$$V^H = \int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \tag{2.3}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ représente la densité électronique. Dans le cas général, la densité est définie à partir de la fonction d'onde à N électrons $|\Psi\rangle$ par l'expression suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle\Psi| \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle . \tag{2.4}$$

Dans le cadre d'une théorie de champs moyen où les électrons sont indépendants, cette expression se met sous la forme d'une somme des modules au carré des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{2.5}$$

Le terme de Hartree défini dans l'équation 2.3, utilisé avec la densité définie dans l'équation 2.5, n'inclut ni les effets de corrélation, ni les effets de polarisation. Nous reviendrons par la suite sur le premier, et nous allons à présent nous concentrer sur le second terme, aussi appelé terme de van der Waals.

Qualitativement, ce terme décrit les interactions entre deux régions de l'espace ayant des densités de charges non homogènes. Il peut s'agir, par exemple, d'interactions dipolaires entre des molécules polaires (interaction dipôle-dipôle), de la polarisation d'une molécule ou d'une surface en présence d'une molécule polaire (effet d'induction), ou encore de la polarisation mutuelle de deux molécules apolaires (effet de dispersion). Les effets de van der Waals sont souvent beaucoup plus faibles que l'interaction coulombienne, et ils sont donc fréquemment négligés. Cependant, la très forte électronégativité de l'oxygène induit une déformation de la densité de charge des atomes auxquels il est lié, et nécessite donc de prendre ces effets en considération. Il a en effet été démontré que pour une molécule polaire comme l'eau, l'inclusion des effets de van der Waals permettait d'améliorer tant la structure [36] que l'énergétique [52]. Ainsi, on peut supposer que la prise en compte de ces effets de van der Waals permettrait une meilleure description du transfert de charge du bore vers l'oxygène dans B_2O_3. Par ailleurs, les oxydes formateurs de réseaux sont composé d'unités structurales rigides, reliées entre elles par des oxygènes pontants. Les liaisons chimiques au sein de ces unités structurales sont fortes, ce qui se

manifeste par une très faible variabilité des longueurs Si-O et B-O, ainsi que des angles O-B-O et O-Si-O. A l'inverse, les angles Si-O-Si et B-O-B sont plus variables, témoignant d'une plus grande flexibilité de la liaison entre unités structurales. On peut donc supposer que les forces de dispersions jouent un rôle non négligeable dans la liaison entre ces unités. Enfin, certains polymorphes de B_2O_3 auxquels nous nous sommes intéressés présentent une structure lamellaire, et il s'agit d'un cas où l'importance des effets de dispersion est connue. Nous voyons donc que les effets de polarisation peuvent jouer un rôle important dans la description de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO_2 et B_2O_3, et il importe donc d'aller au-delà de l'approximation de Hartree.

Quantitativement, les interactions de van der Waals sont souvent introduites par un traitement perturbatif [57] de l'interaction entre deux systèmes électroniques A et B. Selon cette approche, le terme non-perturbé correspond à la somme des hamiltoniens respectifs de A et B : $H_0 = H_A + H_B$. La perturbation est alors représentée par l'interaction entre les particules de A et celles de B :

$$H' = \sum_{a\in A}\sum_{b\in B}\frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \tag{2.6}$$

où r_{ab} est la distance entre particules. Le terme de van der Waals correspond au second ordre du traitement perturbatif :

$$V_{vdW} = -\sum_{m,n}\frac{\langle 00|\,H'\,|mn\rangle\,\langle mn|\,H'\,|00\rangle}{E^0_{mn}-E^0_{00}}, \tag{2.7}$$

où nous avons noté H' l'Hamiltonien perturbatif, $|00\rangle$ l'état fondamental du système non perturbé et E^0_{00} son énergie, et $|mn\rangle$ l'état correspondant au premier système dans son m-ième état d'excitation et le second dans son n-ième état excité, avec E^0_{mn} son énergie. L'expression exacte de 2.7 est inconnue [57], mais il en existe plusieurs approximations. On sépare en général l'énergie 2.7 en deux termes d'induction et un de dispersion, ce dernier étant le plus souvent le terme dominant. L'approximation de London [37] permet d'exprimer analytiquement le terme de dispersion, dès lors appelé « terme de London » :

$$E_{disp} = -\frac{3U_A U_B}{2(U_A+U_B)}\frac{\alpha^A\alpha^B}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}, \tag{2.8}$$

où A et B sont les indices des deux « fragments » (atomes, molécules...) en interaction, α est la polarisabilité, U l'énergie d'ionisation, et R la distance entre les fragments.

Finalement, le Hamiltonien que l'on se propose de résoudre prend la forme :

$$H_{tot} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N}V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \int\int\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + V_{XC} \tag{2.9}$$

ou V_{xc} est un terme contenant l'échange et la corrélation [3]

. A ce titre, il inclut entre autres le terme 2.8. Nous allons donc voir comment la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien 2.9.

3. On rappelle ici que l'interaction d'échange est une conséquence du principe de Pauli, due au fait que la fonction d'onde doit être anti-symétrique par échange de deux particules. L'interaction de corrélation, quant à elle, inclut toutes les interactions entre électrons autres que celle d'échange et celle de Hartree (on peut citer à titre d'exemple les interactions dipolaires).

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.1 Fondements de la DFT

La DFT est une méthode de champ moyen. Elle se propose donc de remplacer le système de N électrons en interaction, décrit par le Hamiltonien 2.9, par un système fictif, composé de N électrons indépendants, interagissant avec un potentiel extérieur. Pour cela, mettons l'expression 2.9 sous la forme suivante :

$$H = T^i + V^H + V_{ext} + (T - T^i + V - V^H) \tag{2.10}$$

où T^i est l'énergie cinétique des électrons indépendants [66], T l'énergie cinétique totale, V^H le potentiel de Hartree $V^H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, V le potentiel total, et V_{ext} le potentiel dû aux noyaux. A présent, notons que l'on peut écrire certains termes du Hamiltonien 2.10 en fonction de la densité :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + (T - T^i + V - V^H) \tag{2.11}$$

où nous avons noté ϕ_i les orbitales mono-électroniques. La fonction d'onde électronique totale est alors décrite par un déterminant de Slater de ces orbitales mono-électroniques : $\Phi = \det[\phi_i]$. Dans l'expression 2.11 le potentiel d'Hartree et le potentiel externe sont des fonctions de la densité électronique seule, ce qui permet de simplifier grandement le calcul. En effet, la densité électronique n'est une fonction que des trois coordonnées spatiales, alors que le potentiel réel est une fonction des $3N$ coordonnées des N électrons. S'il était possible d'écrire le terme $(T - T^i + V - V^H + V^{disp})$ comme une fonctionnelle de la densité, alors la complexité du problème serait drastiquement réduite.

C'est là tout l'apport de Hohenberg et Kohn, qui ont montré d'une part que la donnée de la densité suffisait à définir de manière univoque un système, et d'autre part qu'il était possible d'écrire $H - \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ comme une fonctionnelle universelle de la densité, indépendante du système [27]. Si cette fonctionnelle était connue, il serait possible de résoudre de manière exacte l'équation 2.11 pour n'importe quel système. Kohn et Sham ont ensuite proposé un moyen de résoudre pratiquement l'équation de Schrödinger en se basant sur ces principes. Ils mettent le terme $T - T^i + V - V^H$ sous la forme d'une fonctionnelle de la densité, qu'ils appellent « fonctionnelle d'échange et corrélation », $E_{XC}[\rho]$, dont l'expression exacte est inconnue, et écrivent l'Hamiltonien total comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho]. \tag{2.12}$$

où les orbitales mono-électroniques ϕ_i, appelées « orbitales de Kohn et Sham », définissent la densité de la manière suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\phi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{2.13}$$

Ceci permet de résoudre l'équation de Schrödinger associée à l'Hamiltonien 2.12 de manière auto-cohérente : en partant d'une densité électronique initiale, on en déduit une nouvelle valeur du potentiel, qui à son tour impose une nouvelle définition de la densité... L'algorithme s'arrête une fois la variation d'énergie inférieure à un seuil fixé par l'utilisateur. Ce processus est schématisé dans la figure 2.1.

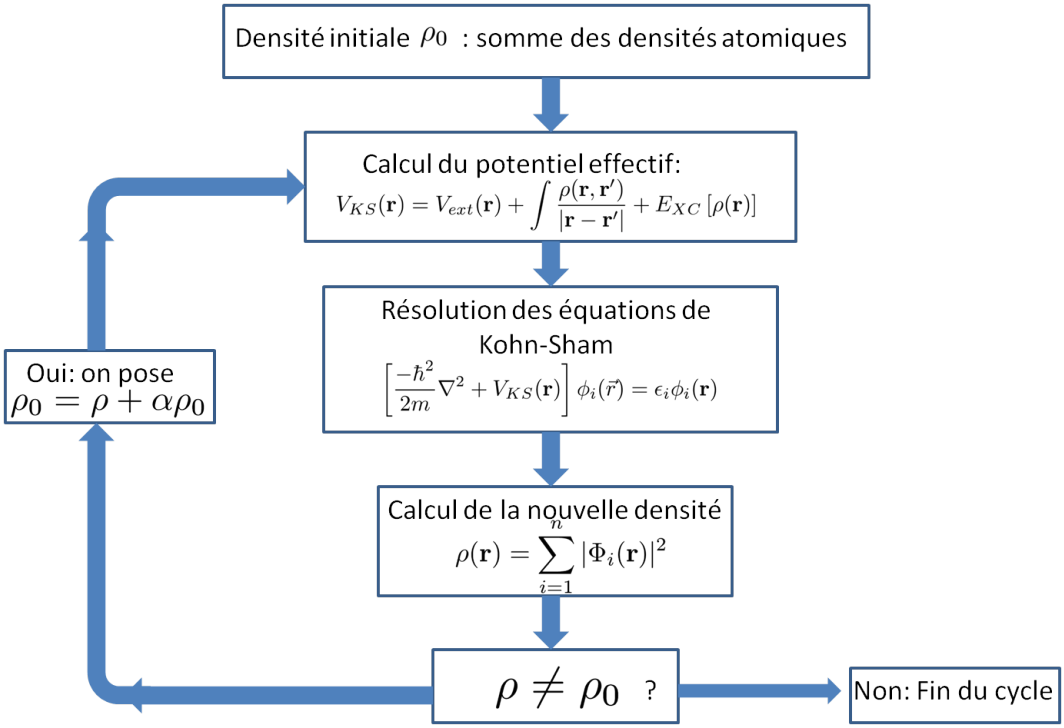


FIGURE 2.1 – Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham

En résumé, la DFT est une méthode de champ moyen, permettant en principe la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, mais nécessitant en pratique une approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Depuis l'apparition de la DFT en 1965, plusieurs approximations ont été proposées et implémentées, et il n'est pas rare que le choix de la fonctionnelle ait un impact sur les propriétés calculées. Le choix de la fonctionnelle peut donc être un problème crucial, et il convient alors de comparer les performances des différentes fonctionnelles afin de mieux cerner leurs limites.

2.2.2 Le problème de la corrélation : choix de la fonctionnelle

Comme nous l'avons vu, toutes les interactions autres que celle d'Hartree sont incluses dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. S'il existe en principe une expression exacte de cette fonctionnelle, cette expression est inconnue et pour toute application pratique des approximations sont nécessaires. Historiquement, Kohn et Sham proposèrent les premiers l'approximation de la densité locale (que nous noterons par la suite LDA) dans leur article de 1965 [32]. La LDA suppose que l'énergie d'échange-corrélation est la même que celle d'un gaz homogène d'électrons de même densité. Or la forme fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons peut être déterminée, pour la partie de corrélation [4] $\epsilon_C[\rho]$, à partir des résultats numériques de Ceperley et Alder [6], et analytiquement pour le terme d'échange $\epsilon_X[\rho]$: $\epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$. L'énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{XC}[\rho]$ d'un gaz homogène d'électron de densité ρ n'est autre que la somme de $\epsilon_C[\rho]$ et de $\epsilon_X[\rho]$. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA s'écrit ainsi :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[\rho] d\mathbf{r}. \tag{2.14}$$

4. Nous notons ici ϵ les quantités se rapportant au gaz homogène d'électrons, et E celles relatives aux systèmes réels. Ainsi $\epsilon_C[\rho]$ représente l'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons, alors que $E_C[\rho]$ dénote l'énergie de corrélation d'un système réel.

Cette approximation n'est justifiée que pour de faibles variations de densité et serait donc incapable de décrire, par exemple, les régions de l'espace où un recouvrement d'orbitale induirait une forte variation de la densité. Comme le soulignent Jones et Gunnarsson [29], il est donc d'autant plus remarquable qu'en pratique la LDA reproduise de manière satisfaisante un grand nombre de données expérimentales [5]. Ce « coup de chance » ne vient cependant pas d'une exactitude intrinsèque de la LDA, mais, d'une part, d'une compensation d'erreur, et d'autre part d'une bonne description du trou d'échange et corrélation. En effet, la LDA tend à sous-estimer l'interaction d'échange et à surestimer la corrélation, donnant ainsi l'illusion d'une bonne description globale. Par ailleurs, comme l'ont montré Lundqvist et Gunnarsson [24] [6], seule la composante à symétrie sphérique de l'échange-corrélation entre en compte dans le calcul de l'intégrale 2.14. En d'autre termes, bien que le trou d'échange-corrélation puisse être fortement asymétrique, l'approximation sphérique de ce trou faite par la LDA, donnera des énergies d'échange-corrélation satisfaisantes.

Afin de s'affranchir des compensations d'erreurs de la LDA, une nouvelle classe de fonctionnelles fut développée dans les années 1990. Bien qu'il existe différentes implémentations de ces fonctionnelles, elles ont toutes en commun d'exprimer la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une fonction de la densité et de son gradient, ce qui leur vaut d'être désignées sous le terme générique de GGA, pour « Generalized Gradient Approximation ». La variété des approches GGA nous empêche d'en dresser ici une liste exhaustive [7], nous nous focaliserons donc sur la GGA développée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof [47] (PBE). L'expression générale des GGA est :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \tag{2.15}$$

et dans le cas particulier de PBE, on a

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_X^{unif}[\rho]F_{XC}(r_S, \xi, s)d\mathbf{r}, \tag{2.16}$$

avec F_{XC} un « facteur d'augmentation » (*enhancement factor*) corrigeant la LDA dans la limite des hautes densités, $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$, $r_S = (3/(4\pi\rho))^{1/3}$, $\epsilon_X^{unif} = -3e^2k_f/4\pi$ et $\xi = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/n$ (où le terme $\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$) représente la différence de densité entre électrons de spins opposés). PBE est sans doute la GGA la plus utilisée en physique du solide [4] et par la suite nous utiliserons les acronymes GGA et PBE de manière interchangeable, en précisant chaque fois qu'une GGA autre que PBE est mentionnée. La popularité de PBE tient au fait que sa définition n'implique aucun paramètre ajustable, ce qui en fait une fonctionnelle proprement « premiers principes ».

Bien que la GGA améliore certaines faiblesses de la LDA, elle n'est pas exempte d'erreurs. Parmi les cas mal traités par la GGA, on peut notamment citer le transfert de charge [50; 56; 60], et les interactions de London [20; 26; 30]. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer la GGA en incluant les effets de van der Waals.

2.2.3 Vers une inclusion de la corrélation à longue portée

Ni la LDA, ni la GGA ne tiennent compte des interactions de dispersion, bien que celles-ci puissent jouer un rôle crucial. L'amélioration des calculs DFT passe donc par l'in-

5. Pour une discussion détaillée sur les mérites de la LDA, le lecteur est invité à se référer à la référence [29] ou, pour des exemples plus modernes à Baroni *et al.* [1]

6. Voir également l'introduction de [48] pour une présentation succincte.

7. On conseille toutefois au lecteur de se référer à la référence [46] pour une discussion détaillée.

clusion des forces de London [8] dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, ce qui peut se faire par ajout d'un terme correctif ou à travers une fonctionnelle dédiée. Au cours de cette thèse nous avons utilisé conjointement différentes implémentations de ces deux méthodes. Nous désignerons par DFT-D les méthodes se basant sur l'ajout d'un terme correctif pour traiter les effets de dispersion, et par vdW-DFT celles définissant une fonctionnelle entièrement non locale.

Correction empiriques : DFT-D

Parmi les différentes implémentations de DFT-D, celles de Grimme [21; 22] et de Tkatchenko-Scheffler [59] comptent parmi les plus populaires. L'approche suivie par Grimme en 2006 (et notée par la suite G06) consiste à ajouter un terme correctif à l'énergie Kohn-Sham :

$$E_{Grimme} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \tag{2.17}$$

Avec

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}\left(R_{ij}\right) \tag{2.18}$$

où N_{at} est le nombre d'atomes dans le système, R_{ij} est la distance interatomique, C_6^{ij} est le coefficient de dispersion pour deux atomes i et j [9] , s_6 est un facteur de normalisation dépendant de la fonctionnelle, et f_{damp} est une fonction d'amortissement visant à éliminer la divergence pour les faibles valeurs de R_{ij}. Grimme *et al.* [23] ont souligné que les résultats obtenus dépendent faiblement de la forme de la fonction f. Dans l'implémentation que nous avons utilisé, elle s'exprime :

$$f_{damp}\left(R_{ij}\right) = \frac{1}{1 + e^{\left(-d\frac{R_{ij}}{R_r}-1\right)}} \tag{2.19}$$

où R_r est la somme des rayons de van der Waals. Les coefficients C_6^{ij} sont calculés à partir des coefficients C_6^i individuels par $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$, ces derniers étant obtenus par un ajustement des énergies d'ionisation et des polarisabilités :

$$C_6^a = 0.05 K I_p^a \alpha^a. \tag{2.20}$$

a est le type de l'atome, K un entier dépendant de la ligne de a dans la classification périodique, α la polarisabilité de l'atome, et I le potentiel d'ionisation de l'atome. Dans la suite nous avons utilisé la correction de Grimme avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE.

L'implémentation proposée par Tkatchenko et Scheffler [59] diffère de cette approche par la manière de calculer les C_6. Leur méthode (que nous noterons TS par la suite) permet de relier ces coefficients au volume effectif V^{eff} de l'atome dans une molécule ou un

8. On utilise ici les termes « dispersion », « London » et « van der Waals » de manière interchangeable. En réalité, le terme « van der Waals » couvre toutes les interactions du second ordre 2.7, alors que les termes « énergie de dispersion » correspond à la restriction au cas où $m \neq 0$ et $n \neq 0$ dans 2.7. Le terme « énergie de London » se rapporte lui à la forme que London propose, au terme de plusieurs approximations, pour l'énergie de dispersion.

9. Notons que l'ajout d'un terme en R^{-6} ne reproduit pas seulement les effets de dispersion, mais également une partie des effets d'induction. En effet l'énergie d'induction dans le cas où un fragment est neutre mais polaire décroit également comme R^{-6}. Voir Stone [57] pour une discussion détaillée des effets d'induction.

cristal, et donc de s'affranchir des ajustements de G06 :

$$C_{6a}^{eff} = \left(\frac{V_a^{eff}}{V_a^{free}} \right)^2 C_{6a}^{free} \tag{2.21}$$

où les coefficients de dispersion C_{6a}^{eff} et C_{6a}^{free} sont ceux de l'atome dans son environnement et isolé, respectivement. TS se base, comme G06, sur les polarisabilités atomiques pour calculer les coefficients C_6 des atomes isolés. Il en découle une certaine sensibilité à la valeur de la polarisabilité α, soumise aux incertitudes expérimentales. Dans la suite nous avons utilisé la correction de Tkatchenko et Scheffler avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE.

Fonctionnelles non locales : vdW-DFT

La seconde approche, qui consiste à définir une fonctionnelle d'échange-corrélation incluant les effets de van der Waals, revient à séparer le terme de corrélation en un terme local E_C^l et un terme non local E_C^{nl},

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = E_X[\rho] + E_C^l[\rho] + E_C^{nl}[\rho]. \tag{2.22}$$

Nous avons noté $E_X[\rho]$ et $E_C[\rho]$ le terme d'échange et le terme de corrélation, respectivement. Le terme non local $E_C^{nl}[\rho]$ se note sous la forme suivante

$$E_C^{nl}[\rho] = \int\int \rho(\mathbf{r}) \Xi \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \tag{2.23}$$

Ξ est le kernel non local, et sa définition exacte dépend de la fonctionnelle utilisée. Au cours de cette thèse nous avons utilisée la fonctionnelle développée en 2004 par Dion, Rydberg, Schröder, Lundqvist, et Langreth [14], et améliorée en 2010 par Lee *et al.* [35] (notée par la suite DF2) ; ainsi que celle conçue en 2010 par Vydrov et Van Voorhis [65] et améliorée en 2013 par Sabatini *et. al.* [51] (notée rVV10). Ces deux fonctionnelles diffèrent par la définition de leur kernel non local, DF2 introduisant une dépendance avec le gradient de la densité, alors que rVV10 ne dépend que la densité et pas de son gradient (voir annexes pour une présentation des expressions explicites de ces kernels) :

$$E_{rVV10}[\rho] = \int\int \rho(\mathbf{r}) \Xi_{rVV10}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{2.24}$$

$$E_{DF2}[\rho] = \int\int \rho(\mathbf{r}) \Xi_{DF2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}'), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{2.25}$$

rVV10 et DF2 diffèrent donc par l'expression qu'elles donnent de l'énergie de corrélation non locale, mais également par le terme de corrélation locale, rVV10 utilisant la LDA développée en 1992 par Perdew *et al.* [49], alors que DF2 utilise le terme de corrélation de la fonctionnelle PW86, définie dans la référence [41]. Le terme d'échange est lui commun à rVV10 et DF2, et se base sur la fonctionnelle PW86 revisitée par Murray *et al.* [41]. Notons cependant que DF2 y ajoute le terme correctif de Cooper [10].

2.3 DFT et calcul de propriétés

Des méthodes permettant le calcul de différentes propriétés physiques (tenseur élastique, propriétés spectroscopiques, phonons...) ont été élaborées à partir de la DFT. Au cours de cette thèse, nous nous sommes notamment servis de la DFT afin de calculer les propriétés mécaniques et phononiques de divers matériaux. Nous allons donc présenter les méthodes permettant le calcul de ces propriétés.

2.3.1 Propriétés élastiques

Tout d'abord, remarquons qu'une fois l'énergie totale calculée par DFT, les forces agissant sur les noyaux se déduisent aisément par dérivation de l'énergie (voir à ce sujet Payne *et al.* [45]), et la structure optimale est ainsi obtenue par minimisation de l'énergie. Cette procédure permet le calcul de propriétés autres que l'énergie, telles que les forces agissant sur les atomes, la contrainte élastique, le volume d'équilibre...

Il devient ainsi possible de minimiser l'énergie à différents volumes, et d'obtenir certains paramètres mécaniques (volume d'équilibre, module d'élasticité isostatique, et sa dérivée par rapport à la pression) par ajustement à l'équation d'état de Murnaghan [10].

Un raisonnement complémentaire peut être appliqué en imposant des contraintes spécifiques de manière à calculer la totalité du tenseur élastique [11]. La loi de Hooke permet de relier le tenseur de contraintes σ_{ij} au tenseur de déformations ϵ_{ij} via le tenseur de constantes élastiques C,

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl}\epsilon_{kl}. \tag{2.26}$$

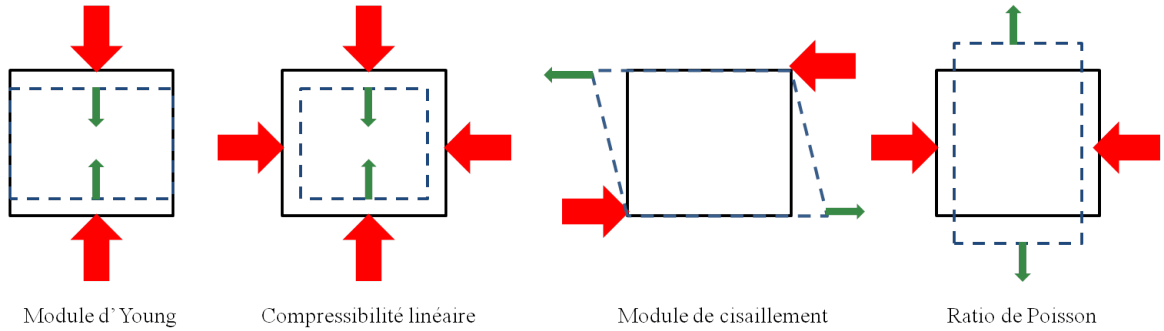


FIGURE 2.2 – Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée. Figure adaptée de la référence [42].

Les indices i, j, k, l vont de 1 à 3, et le tenseur C est donc composé de 81 coefficients, notés C_{ijkl}, que l'on peut ramener à 21 par symétrie. Suivant le degré de symétrie du cristal (cubique, hexagonale...), il est possible de réduire encore davantage le nombre de coefficients. La notation de Voigt permet de simplifier davantage le problème en exprimant les tenseurs σ et ϵ sous la forme de vecteurs à six composantes. Le tenseur C devient ainsi une matrice 6×6 symétrique, qui peut être calculée à partir du tenseur de contraintes pour chaque déformation :

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E}{\partial\epsilon_i \partial\epsilon_j}. \tag{2.27}$$

Nous voyons donc émerger une méthode de calcul du tenseur élastique C pouvant se baser sur la DFT :

— Une direction de déformation est déterminée en fonction de la symétrie du cristal.

— $2n$ déformations sont ensuite générées dans cette direction, n en compression et n en dilatation.

10. Il existe plusieurs équations d'état s'appliquant aux solides, mais celle de Murnaghan a le domaine de validité le plus étendu [13], c'est pourquoi nous avons choisi de l'utiliser.

11. Notons que cette approche comme la précédente ne sont valables que dans la limite des faibles déformations, c'est à dire dans le régime où la contrainte σ est proportionnelle à la déformation ϵ.

— Pour chaque déformation, l'énergie est minimisée en optimisant uniquement les positions atomiques.

— Les dérivées premières $\frac{\partial E}{\partial \epsilon_j}$ sont obtenues par dérivation analytique.

— Les dérivées secondes sont calculées par différences finies, donnant ainsi la valeur du C_{ij} correspondant.

Comme l'ont montré, entre autres, Marmier *et al.* [38], les modules élastiques peuvent ensuite être calculés à partir du tenseur élastique C, suivant la méthode de Voigt :

$$B = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{23} + C_{31} + C_{12})}{9} \tag{2.28}$$

$$G = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{23} + C_{31} + C_{12}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15} \tag{2.29}$$

$$\tag{2.30}$$

ou, suivant la méthode de Reuss :

$$B = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{23} + S_{13} + S_{12})} \tag{2.31}$$

$$G = \frac{15}{4\left[S_{11} + S_{22} + S_{33} - (S_{12} + S_{23} + S_{13})\right] + 3\left(S_{44} + S_{55} + S_{66}\right)} \tag{2.32}$$

$$\tag{2.33}$$

où les coefficients S_{ij} sont les éléments de la matrice de souplesse, laquelle est l'inverse du tenseur élastique. Nous avons ici noté B le module d'élasticité isostatique (ou *bulk modulus*) et G le module de cisaillement (ou *shear modulus*). Il est également courant d'utiliser la méthode de Hill, qui n'est autre que la moyenne entre les estimations de Reuss et de Voigt. Pour chacune de ces méthodes de calcul, le module d'Young E et le coefficient de Poisson μ sont définis par

$$E = \left(\frac{1}{3G} + \frac{1}{9B}\right)^{-1} \tag{2.34}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3G}{3B + G}\right). \tag{2.35}$$

$$\tag{2.36}$$

Il est donc possible d'avoir accès à tous les modules élastiques d'un système solide par plusieurs optimisations de structure, réalisées sur des cellules déformées le long de directions données. Comme le rappellent Kochmann et Milton [31], l'estimation de Voigt représente une borne supérieure des modules d'élasticité, alors que la méthode de Reuss en donne une borne inférieure. L'estimation de Hill correspond à la moyenne de ces deux valeurs, et a donc pour but de fournir l'estimation la plus probable des modules élastiques [12].

Pour des solides anisotropes, ces modules élastiques sont des propriétés directionnelles, c'est à dire que le système réagira différemment en fonction la direction dans laquelle la contrainte sera appliquée (modules d'Young, modules de cisaillement, ratio de Poisson) ou de laquelle la réponse mécanique sera mesurée (compressibilité linéaire). On peut donc représenter la dépendance spatiale des modules élastiques afin d'illustrer dans

12. On rappelle que tous les calculs de modules élastiques sont réalisés à partir de structures optimisées à volume constant, et non à stress constant.

quelle direction le système est le plus rigide ou le plus flexible. Pour cela, on commence par définir deux vecteurs en coordonnées sphériques u et v :

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi\cos\chi - \sin\theta\sin\chi \\ \cos\theta\sin\phi\cos\chi + \cos\theta\sin\chi \\ -\sin\theta\cos\chi \end{pmatrix} \tag{2.37}$$

avec $\theta \in [0,\pi]$, $\phi \in [0,2\pi]$ et $\chi \in [0,2\pi]$. Les module d'Young et de cisaillement dans la direction $\mathbf{u}$, $E(\mathbf{u})$ s'exprime alors :

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{u_i u_j u_k u_l S_{ijkl}} \tag{2.38}$$

où S est la matrice de souplesse définie précédemment, et où nous avons utilisé la convention de sommation d'Einstein. De la même manière, la valeur de la compressibilité linéaire β dans la direction $\mathbf{u}$ est donnée par :

$$\beta(\mathbf{u}) = u_i u_j S_{ijkk} \tag{2.39}$$

La quantité $\beta(\mathbf{u})$ décrit alors la compression du matériau dans la direction $\mathbf{u}$ lors d'une compression isotrope. Si cette grandeur est négative, c'est à dire que le matériau s'étend dans la direction $\mathbf{u}$ lors de la compression isostatique, on parle de « compression linéaire négative » ou NLC (*Negative Linear Compressibility*). Ces deux grandeurs ne dépendent que d'une seule direction spatiale et peuvent donc être représentées aisément par des surfaces tri-dimensionnelles. A l'inverse, le ratio de Poisson μ et le module de cisaillement G sont plus complexes à représenter graphiquement car ils dépendent des deux vecteurs $\mathbf{u}$ et $\mathbf{v}$. Ainsi, $G(\mathbf{u},\mathbf{v})$ représente la déformation du système lors de l'application d'une contrainte de cisaillement dirigée selon le vecteur $\mathbf{u}$, dans le plan normal à $\mathbf{v}$, et se calcule à partir de l'expression suivante :

$$G(\mathbf{u},\mathbf{v}) = \frac{1}{u_i v_j u_k v_l S_{ijkl}}. \tag{2.40}$$

Le ratio de Poisson $\mu(\mathbf{u},\mathbf{v})$ représente la déformation (dilatation ou compression) du matériau dans la direction $\mathbf{u}$, lorsqu'on lui applique une contrainte dirigée selon le vecteur $\mathbf{v}$. Cette quantité est donnée par la formule :

$$\mu(\mathbf{u},\mathbf{v}) = -\frac{u_i u_j v_k v_l S_{ijkl}}{u_i u_j u_k u_l S_{ijkl}}. \tag{2.41}$$

Pour simplifier la représentation graphique du module de cisaillement et du ratio de Poisson, on peut fixer l'angle χ à ses valeurs extrémales, et faire varier les angles ϕ et θ. Par exemple, pour le module de cisaillement, cela revient à calculer les quantités G_{min} et G_{max}, définies par :

$$G_{min}(\theta,\phi) = \min_{\chi} G(\theta,\phi,\chi) \quad \text{et} \quad G_{max}(\theta,\phi) = \max_{\chi} G(\theta,\phi,\chi). \tag{2.42}$$

2.3.2 Fréquences phononiques

Une approche similaire permet le calcul des propriétés phononiques, mais dans ce cas la déformation est générée à l'échelle de l'atome et non plus de la cellule. A partir de

la configuration d'équilibre, un atome I est déplacé de $\mathbf{u}_{I,j}$ dans la direction j par rapport à sa position d'équilibre. Par un traitement perturbatif, l'énergie s'exprime :

$$E = E_0 + \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{I,j}} \cdot \mathbf{u}_{I,j} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{3} \sum_{J=1}^{N_{at}} \sum_{k=1}^{3} \mathbf{u}_{I,j} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{I,j} \partial \mathbf{u}_{J,k}} \cdot \mathbf{u}_{J,k} + \cdots \tag{2.43}$$

A l'équilibre, le terme du premier ordre disparaît, et il ne reste que les termes d'ordres supérieurs. D'autre part, l'approximation harmonique [1] néglige les termes d'ordres supérieurs ou égaux à trois. Ainsi, dans l'approximation harmonique, l'Hamiltonien nucléaire H^{harm} s'écrit

$$H^{harm} = \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{3} \frac{P_I^{j2}}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{3} \sum_{J=1}^{N_{at}} \sum_{k=1}^{3} \mathbf{u}_{I,j} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{I,j} \partial \mathbf{u}_{J,k}} \cdot \mathbf{u}_{J,k} \tag{2.44}$$

où le terme P_I^j est homogène à une impulsion. Notons que le second terme peut être exprimé comme un produit matriciel. Pour cela nous définissons la matrice D de dimension $3N \times 3N$, appelée « matrice dynamique », telle que :

$$D_{j,k}^{IJ} = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{I,j} \partial \mathbf{u}_{J,k}} \tag{2.45}$$

Trouver les états propres de H^{harm} implique de calculer ceux de D, et donc de diagonaliser la matrice dynamique. Comme le rappellent Baroni *et al.* [1], le système d'équations aux valeurs propres admet des solutions si :

$$\det \Big| \frac{1}{\sqrt{M_j M_k}} \widetilde{D}_{j,k}^{IJ}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \Big| = 0 \tag{2.46}$$

où $\mathbf{q}$ est un vecteur de l'espace réciproque, et $\widetilde{D}$ est la transformée de Fourier de la matrice dynamique, et les ω_i sont les fréquences phononiques. Ainsi, la diagonalisation de la matrice dynamique permet d'avoir accès aux modes de vibrations du réseau et aux grandeurs physiques auxquelles ils contribuent. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'énergie de point zéro :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \frac{1}{N_q} \sum_{q=1}^{N_q} \sum_{i} \hbar \omega_i(\mathbf{q}), \tag{2.47}$$

qui représente la contribution phononique minimale à l'énergie totale, et doit donc être prise en compte lors des calculs d'énergie. Il est également possible d'utiliser les fréquences phononiques pour calculer la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$C_V = \left(\frac{\hbar \omega^2}{k_B T} \right) \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \tag{2.48}$$

2.4 Monte Carlo quantique

Comme nous l'avons vu, la DFT est une méthode en principe exacte, mais le choix d'une expression approchée pour la fonctionnelle d'échange-corrélation implique de faire des approximations. Comme nous le verrons par la suite, le choix de la fonctionnelle peut avoir un impact important sur les résultats obtenus. Il s'avère donc crucial, dans une optique de prédictions, de disposer d'autres méthodes numériques plus précises pouvant

servir d'étalon aux calculs DFT. Par ailleurs, l'étude des systèmes périodiques nécessite de s'affranchir des effets de taille finie, ce qui implique que la méthode envisagée doit avoir un coût numérique relativement faible. Ces deux impératifs font du Monte Carlo quantique (QMC) une méthode de choix pour servir de référence aux calculs DFT. Contrairement à d'autres méthodes de chimie quantique (coupled cluster, Moller-Plesset...) qui deviennent prohibitives pour des systèmes étendus à cause de leur coût numérique élevé (allant même jusqu'à une croissance comme N^7), le coût des calculs QMC augmente « seulement » comme $N^3 - N^4$ avec le nombre de particules. Il est ainsi possible d'étudier des systèmes contenant plusieurs centaines d'électrons. Nous allons à présent présenter cette méthode, en commençant par rappeler le principe général des méthodes Monte Carlo. Nous présenterons ensuite les deux implémentations les plus courantes de cet algorithme pour la chimie quantique, à savoir le Monte Carlo variationnel et diffusionnel. Enfin nous nous intéresserons à l'élaboration d'une fonction d'onde et à son optimisation.

2.4.1 Intégration stochastique

Le but de l'algorithme de Metropolis-Hastings [39] est le calcul d'intégrales multidimensionnelles. Supposons qu'une telle intégrale I puisse se mettre sous la forme suivante :

$$I = \frac{\int_\Omega \rho(x) f(x) dx}{\int_\Omega \rho(x) dx}, \tag{2.49}$$

où x est un élément de $\mathbb{R}^n$, f une fonction de $\mathbb{R}^n$ dans $\mathbb{R}$, définie sur l'intervalle Ω, et $\rho(x)$ une distribution de probabilité. D'après la loi des grands nombres, la moyenne définie par

$$I_n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} f(\tilde{x}_i), \tag{2.50}$$

où $\tilde{x}$ est une variable aléatoire (aussi appelée configuration) générée par la distribution ρ, converge en probabilité vers I quand n tend vers l'infini.

En pratique cependant, il n'est pas question de générer un nombre infini de configurations $\tilde{x}$. La méthode Monte Carlo consiste à remplacer la limite $n \to \infty$ par l'évolution d'un nombre fini (mais grand) de $\tilde{x}$, suivant une chaîne de Markov homogène (*stationary Markov chain*). La propriété de Markov assure l'indépendance des $\tilde{x}$ en fonction du point de départ de la chaîne, et permet l'équivalence entre la génération d'un nombre n infini, et l'évolution stochastique d'un nombre n fini de variables aléatoires. Ainsi, l'évaluation de l'intégrale I est ramenée une première fois, via la loi des grands nombres, à l'évaluation de la moyenne 2.50. Ensuite, la limite $n \to \infty$ dans 2.50 est remplacée par la génération, via une chaine de Markov, d'un très grand nombre de configurations basées sur un nombre restreint de configurations de départ. Finalement, l'intégrale I se met sous la forme :

$$I \simeq \alpha \sum_{t=1}^{t_{max}} \sum_{i=1}^{n} f(\tilde{x}_{t,i}). \tag{2.51}$$

La méthode Monte Carlo se décompose donc comme suit. Premièrement, plusieurs configurations de départ $\tilde{x}_0$ sont générées par la distribution ρ. Chacune de ces configurations évolue ensuite suivant un processus de Markov. Après un certain nombre d'itérations, la moyenne de chaque configuration au cours du processus est calculée. On appelle

« marcheur » l'évolution d'une de ces configuration au cours du processus de Markov [13] Chaque marcheur représente ainsi une trajectoire dans l'espace des configurations.

Notons que la matrice de transition, permettant de passer d'une configuration à une autre, n'est pas définie de manière unique, et peut ainsi être choisie en fonction de la définition de ρ. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

L'erreur commise en approximant l'intégrale I par la méthode Monte Carlo évolue en $\sigma/\sqrt{N}$, σ étant la variance de l'échantillon et N le nombre de marcheurs. On voit ainsi que l'erreur commise est d'autant plus importante que l'échantillonnage est réduit et que la variance est grande. Cette propriété impose donc de réduire autant que faire se peut la variance de la quantité à évaluer, et d'augmenter l'échantillonnage. Ce dernier point fait du Monte Carlo une méthode hautement parallélisable, dans la mesure où chaque configuration peut évoluer séparément, et où un très grand nombre de configurations est requis.

2.4.2 Monte Carlo variationnel

Le but d'un calcul Monte Carlo quantique est de déterminer la fonction d'onde se rapprochant le plus possible de l'état fondamental du système. Pour cela on cherche à minimiser la valeur de l'espérance :

$$E = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{R}) H\Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}, \tag{2.52}$$

que l'on peut ré-écrire sous la forme suivante

$$E = \frac{\int |\Psi(\mathbf{R})|^2 \Psi^{-1}(\mathbf{R}) H\Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{r}}{\int |\Psi(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}. \tag{2.53}$$

où nous avons noté $\mathbf{R}$ l'ensemble des positions électroniques $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N\}$. On définit à présent « l'énergie locale » $E_L(\mathbf{R}) = \Psi^{-1}(\mathbf{R}) H\Psi(\mathbf{R})$, et la densité de probabilité $\rho(\mathbf{R}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 / \int |\Psi(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}$. L'équation 2.53 se ré-écrit sous la forme suivante,

$$E = \int \rho(\mathbf{R}) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \tag{2.54}$$

L'intégrale de l'équation 2.54 peut être traitée par un algorithme stochastique de type Metropolis [39], l'énergie est alors calculée comme la moyenne de l'énergie locale sur plusieurs configurations électroniques $\mathbf{R}_i$, chacune générée par la densité de probabilité ρ. On aboutit alors à :

$$E = \lim_{\mathcal{N}\to+\infty} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} E_L(\mathbf{R}_i), \tag{2.55}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre total de configurations $\mathbf{R}$ générées à partir de la densité ρ [14]. Chaque configuration $\mathbf{R}$ est un élément d'un marcheur, qui évolue suivant un processus de Markov jusqu'à ce que l'échantillonnage devienne suffisant pour évaluer l'intégrale 2.54. Le processus d'échantillonnage se déroule en deux temps. Dans la première phase, appelée « thermalisation », les marcheurs sont déplacés selon l'algorithme de Metropolis sans accumuler de statistique sur la valeur de l'énergie locale. Cette étape est nécessaire pour

13. Notons que nous utilisons ici un algorithme à plusieurs marcheurs. Il est en principe possible de n'utiliser qu'un seul marcheur, mais il est numériquement plus avantageux de générer plusieurs marcheurs, évoluant en parallèle sur différents processeurs.

14. Ne pas confondre $\mathcal{N}$ avec N, ce dernier étant le nombre total de particules dans le système.

s'affranchir de l'état initial. La seconde phase consiste à calculer l'énergie locale des marcheurs après chaque pas. Cette étape permet d'accumuler la statistique nécessaire à l'évaluation de l'énergie.

Pour chaque marcheur, la probabilité de générer une configuration $\mathbf{R}'$, sachant qu'à l'itération précédente la configuration $\mathbf{R}$ a été générée s'écrit

$$\rho(\mathbf{R}') = \int T(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}) A(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}) \rho(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \tag{2.56}$$

Nous avons noté $T(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R})$ la probabilité de proposer le déplacement de $\mathbf{R}$ vers $\mathbf{R}'$, et $A(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R})$ celle de l'accepter. Si le mouvement est accepté, alors la configuration évolue et devient $\mathbf{R}'$, s'il est rejeté, la configuration demeure la même. L'évaluation de l'intégrale 2.54 se ramène ainsi à la détermination des probabilités de transition T et d'acceptation A. En ce qui concerne la probabilité d'acceptation A, le choix originel de la méthode Metropolis [39] s'avère être le plus efficace. On a ainsi :

$$A(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}) = \min\left[1, \frac{T(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R})\rho(\mathbf{R}')}{T(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')\rho(\mathbf{R})}\right] \tag{2.57}$$

Une conséquence de l'équation 2.57 est que la normalisation de la fonction d'onde Ψ ne joue aucun rôle, car seuls les ratios de ρ entrent en jeu. La probabilité de transition T est choisie de manière à explorer le plus de configurations possibles, et ainsi améliorer l'ergodicité.

Reste que pour que l'évaluation de l'énergie de l'équation 2.55 soit exacte, c'est à dire égale à l'énergie de l'état fondamental, il faut que la densité de probabilité ρ soit égale au module au carré de la fonction d'onde de l'état fondamental. En pratique, cela n'est pas le cas et il faut donc se contenter d'une fonction d'onde d'essai Ψ_T, différente de celle de l'état fondamental Ψ_0. L'énergie ainsi calculée n'est pas l'énergie exacte de l'état fondamental, mais une borne supérieure. Toutefois, l'avantage de cette méthode est d'être variationnelle. Une fonction d'essai Ψ_T donnera ainsi une énergie d'autant plus basse qu'elle sera proche de l'état fondamental Ψ_0. Le corollaire de cette propriété est que la variance de l'énergie locale E_L devient de plus en plus faible à mesure que Ψ_T se rapproche de Ψ_0, et devient nulle dans le cas limite où $\Psi_T = \Psi_0$. Ces propriétés permettent donc d'optimiser de façon systématique la fonction d'onde d'essai en minimisant au choix l'énergie, ou sa variance.

2.4.3 Fonction d'onde et Optimisation

Avoir une fonction d'onde qui soit la plus proche possible de celle de l'état fondamental revêt une importance capitale car ceci permet de réduire la variance de l'énergie, ce qui améliore la qualité de l'évaluation Monte Carlo. La création d'une bonne fonction d'onde passe en premier lieu par le choix de son expression analytique, et en second lieu par son optimisation numérique. La fonction d'onde la plus utilisée en QMC est appelée « Slater-Jastrow » (JSD) [16], et elle se définit de la manière suivante.

Tout d'abord, un calcul de champ moyen (typiquement DFT) est réalisé afin d'obtenir les meilleures orbitales mono-électroniques possibles. Une première fonction d'onde multi-électronique est alors obtenue en plaçant ces orbitales mono-électroniques dans un déterminant de Slater (SD) :

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = \mathrm{Det}\left[\phi_1(\mathbf{r}_1), \phi_2(\mathbf{r}_2), \cdots, \phi_N(\mathbf{r}_N)\right]. \tag{2.58}$$

Afin de récupérer une partie de la corrélation manquante dans la description DFT, cette fonction d'onde est multipliée par un « facteur Jastrow » [28] [15], mis sous une forme exponentielle :

$$\Psi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R})\, e^{J(\mathbf{R})} \tag{2.59}$$

La forme exponentielle permet de décomposer le Jastrow en faisant apparaître explicitement le traitement des différents effets. Le terme J_2, décrivant les corrélations directes électron-électron, s'écrit :

$$J_2(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i<j}^{N} u(r_{ij}) \tag{2.60}$$

où r_{ij} est la distance séparant deux électrons i et j. Ce terme, que nous appellerons « Jastrow two body » (J2B), est utile à deux égards. Premièrement, il permet de satisfaire les conditions de rebroussement (*cusp*) à deux électrons [43], c'est à dire d'imposer la forme correcte de la densité électronique à la limite $r_{ij} \to 0$. Deuxièmement, le J2B permet de rendre compte des corrélations dynamiques entre deux électrons, alors que le déterminant de Slater ne prend en compte que les corrélations statiques [16]. La définition du J2B n'est donc pas unique, dans la mesure où toute forme analytique satisfaisant les deux conditions précédentes est utilisable. Reste que l'optimisation de la fonction d'onde est d'autant plus aisée que le nombre de paramètres est faible, ce qui impose une forme analytique simple à la fonction de corrélation de paires u. Nous avons donc utilisé la forme fonctionnelle définit par Fahy *et al.* [18] :

$$u(r_{ij}) = \frac{a_{\sigma_i,\sigma_j} r_{ij}}{1 + b_{\sigma_i,\sigma_j} r_{ij}}, \tag{2.61}$$

où σ_i est le spin de l'électron i. En considérant des électrons de spins opposés, le problème se simplifie et l'on peut fixer $a_{\sigma_i,\sigma_j} = 1/2$. b devient alors le seul paramètre variationnel du J2B [17].

Le J2B, bien qu'améliorant significativement la fonction d'onde SD, ne suffit pas à rendre compte de manière satisfaisante de toute la corrélation [34]. En ne tenant compte que de la distance inter-électrons, il ne permet pas de reproduire la divergence de l'énergie au point de coalescence entre électrons et noyaux, et plus généralement, en ne dépendant que de la distance r_{ij} et non des positions individuelles $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$, le J2B ne permet pas de rendre compte de la corrélation à proximité du noyau. En 1988 Umrigar *et al.* [63] proposèrent de résoudre ce problème en introduisant un Jastrow décrivant la corrélation électron-noyau-électron. Par la suite nous appellerons ce terme « Jastrow three-body » (J3B), et, en nous inspirant des travaux de Sorella *et al.* [55], nous l'écrivons sous la forme :

$$J_3(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i<j}^{N} \Phi_J(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \tag{2.62}$$

avec

$$\Phi_J(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{l,m,a,b} g_{l,m}^{a,b} \psi_{a,l}(\mathbf{r}_i) \psi_{b,m}(\mathbf{r}_j), \tag{2.63}$$

15. Nommé ainsi d'après Robert Jastrow qui a proposé le premier cette forme de fonction d'onde pour tenir compte de la corrélation dans les systèmes de fermions.

16. Nous rappelons ici que la corrélation « dynamique » est la corrélation entre les mouvements des électrons, alors que la corrélation « statique » se réfère aux systèmes ne pouvant être décrits par un unique déterminant de Slater. La corrélation statique est de longue portée et est présente dans tous les systèmes présentant une dégénérescence, alors que la corrélation dynamique est de courte portée et peut intervenir même dans des systèmes non-dégénérés.

17. Il a en effet été démontré [63] qu'introduire une dépendance de b en fonction des spins n'améliore pas la fonction d'onde.

où les indices l et m se réfèrent à différentes orbitales, localisées autour des atomes a et b, respectivement. Chaque orbitale Jastrow $\psi_{a,l}(\mathbf{r})$ est centrée sur une position atomique, au même titre qu'une orbitale déterminentale (voir section suivante). L'équation 2.63 peut être interprétée comme le couplage entre deux orbitales localisées sur des atomes différents. Les coefficients g de l'équation 2.63 sont les paramètres variationnels couplant ces orbitales.

Comme nous l'avons vu, la qualité de la fonction d'onde a un fort impact sur les résultats du calcul QMC. Avant tout calcul de production, il est donc nécessaire d'optimiser la fonction d'onde d'essai afin d'améliorer l'énergie variationnelle. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux méthodes d'optimisation : la méthode linéaire d'Umrigar *et al.* [62], et la méthode par reconfiguration stochastique de Sorella [54]. Nous allons présenter ces deux méthodes en notant p l'un des N_{opt} paramètres variationnels de la fonction d'onde.

La méthode linéaire se base sur un développement au premier ordre de la fonction d'onde en fonction des paramètres variationnels. A chaque pas d'optimisation un développement en $\Delta p = p - p_0$ autour de la valeur p_0 du paramètre p est réalisé :

$$\Psi(p,\mathbf{R}) = \Psi(p_0,\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N_{opt}} \Delta p_i \left(\frac{\partial \Psi(p,\mathbf{R})}{\partial p_i}\right)_{p=p_0}. \tag{2.64}$$

Afin de simplifier les équations, nous utiliserons dans la suite les notations $\Psi_0 = \Psi(p_0,\mathbf{R})$, et $\Psi_i = \left(\partial\Psi(p,\mathbf{R})/\partial p_i\right)_{p=p_0}$. Le pas Δp qui minimise l'énergie est déterminé en résolvant le problème aux valeurs propres suivant :

$$H\Delta p = ES\Delta p \tag{2.65}$$

où les éléments de matrice H_{ij} et S_{ij} sont calculés par une moyenne sur les configurations servant à l'évaluation de $|\Psi_0|^2$, et sont donnés par

$$H_{ij} = \left\langle \frac{\Psi_i}{\Psi_0}\frac{H\Psi_j}{\Psi_0} \right\rangle \tag{2.66}$$

$$S_{i,j} = \left\langle \frac{\Psi_i}{\Psi_0}\frac{\Psi_j}{\Psi_0} \right\rangle. \tag{2.67}$$

La raison d'un tel choix est que si Ψ_0 est un état propre du Hamiltonien, Δp devient constant. On peut montrer [62] que l'absence de contrainte sur la normalisation de la fonction d'onde permet de re-normaliser l'incrément Δp, et ainsi d'obtenir un incrément optimal, même pour les paramètres non linéaires de la fonction d'onde.

La méthode par reconfiguration stochastique, historiquement plus ancienne que la méthode linéaire, apparaît a posteriori comme un cas particulier de cette dernière. Elle correspond à un choix différent de normalisation de l'incrément Δp. Selon cette méthode, si l'on souhaite modifier le paramètre variationnel p_i, il faut lui appliquer le déplacement

$$\Delta p_i = -\delta t \sum_j \frac{1}{S_{i,j}}\frac{\partial E}{\partial p_j}, \tag{2.68}$$

où δt est un paramètre positif suffisamment faible pour garantir la convergence, et $S_{i,j}$ est un élément de la matrice de reconfiguration stochastique qui couple les paramètres variationnels entre eux. Le choix de cette matrice est arbitraire, pourvu qu'elle soit définie positive [55]. Par exemple, si la matrice S est l'identité, l'algorithme est équivalent à une

méthode *steepest descent*. Il a été démontré par Sorella *et al.* [55] qu'un choix judicieux était de définir les éléments $S_{i,j}$ de la matrice S par :

$$S_{i,j} = \frac{\langle \Psi | O_i O_j | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{2.69}$$

avec

$$O_j = \frac{\partial \ln(\Psi)}{\partial p_j}. \tag{2.70}$$

La méthode de reconfiguration stochastique conduit à des variations plus importantes des paramètres variationnels, pouvant rendre cet algorithme moins stable que la méthode linéaire de Umrigar *et al.* [62].

2.4.4 Monte Carlo diffusionnel

La méthode linéaire et la reconfiguration stochastique ont toutes les deux permis d'obtenir des fonctions d'ondes de très bonne qualité pour un grand nombre d'applications [8; 11; 17]. Il n'en demeure pas moins que le résultat d'un calcul VMC dépend de manière cruciale de la fonction d'onde et de la qualité de son optimisation. Afin de s'affranchir de cette limitation, il est commun d'utiliser des méthodes projectives, telles que le Monte Carlo diffusionnel (DMC).

En DMC, la fonction d'onde d'essai $|\Psi_T\rangle$ est projetée sur l'état fondamental du système de la manière suivante :

$$|\Psi_{DMC}(t)\rangle = \exp\left(-\left[H - E_T(t)\right] t\right) |\Psi_T\rangle, \tag{2.71}$$

le décalage des énergies E_T permettant de conserver la norme de la fonction d'onde. Afin de mieux faire apparaître la projection de $|\Psi_T\rangle$ sur l'état fondamental, il peut être intéressant de réécrire l'équation 2.71 en développant la fonction d'onde d'essai sur les états propres de l'Hamiltonien :

$$|\Psi_{DMC}(t)\rangle = \exp\left(-\left[E_0 - E_T(t)\right] t\right) \left[|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi_T\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} e^{-(E_n - E_0)t} |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\Psi_T\rangle \right]. \tag{2.72}$$

La projection sur l'état fondamental décroît moins vite avec le temps que celles sur les états plus élevés, permettant, dans la limite des temps longs, de ne conserver que cette composante. On peut vérifier que l'énergie converge en calculant sa valeur à chaque pas de temps :

$$E_{DMC} = \int \frac{\Psi^*_{DMC}(\mathbf{R}, t)\Psi_T(\mathbf{R})}{\langle \Psi_{DMC}(t) | \Psi_T \rangle} \frac{[H\Psi_T](\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} d^{3N}\mathbf{R}. \tag{2.73}$$

Par analogie avec le VMC, cette intégrale peut être calculée par un algorithme de Metropolis :

$$E_{DMC} \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_L(\mathbf{R}_i) \tag{2.74}$$

où les configurations $\mathbf{R}_i$ sont générées à partir de la distribution de probabilité

$$\rho = \Psi^*_{DMC}(\mathbf{R}, t)\Psi_T(\mathbf{R}) / \langle \Psi_{DMC}(t) | \Psi_T \rangle. \tag{2.75}$$

Notons que pour que cette intégration stochastique ait un sens, il faut que le produit $\Psi^*_{DMC}(\mathbf{R}, t)\Psi_T(\mathbf{R})$ puisse être interprété comme une distribution de probabilité, c'est

à dire soit réel et positif. Cette dernière condition peut être problématique, dans la mesure où rien ne garantit que l'état fondamental et la fonction d'onde d'essai aient le même signe. Pour contourner ce problème, il est commun de se placer dans l'approximation dite "des noeuds fixes" [18], c'est à dire d'imposer que la fonction d'onde projetée $\Psi_{DMC}(R,t)$ ait le même signe que la fonction d'onde d'essai $\Psi_T(\mathbf{R})$. Cette approximation contraint la projection 2.71 et empêche d'atteindre l'état fondamental du système si le signe de la fonction d'onde d'essai est différent de celui de l'état fondamental. Néanmoins, on peut montrer que l'énergie calculée dans l'approximation des noeuds fixes est une borne supérieure de l'énergie exacte. Le DMC devient ainsi une façon d'optimiser la fonction d'onde afin d'avoir l'estimation la plus précise de l'énergie au sein de l'approximation des noeuds fixes. Notons que la partie déterminentale de la fonction d'onde impose la structure nodale. Si les orbitales du déterminant ne sont pas optimisées, alors les noeuds sont fixés par la théorie de champ moyen utilisée pour les générer.

2.5 Traitement des systèmes étendus

Le coût numérique des calculs DFT ou QMC étant très important, il importe de le réduire le plus possible. Dans le cas des solides cristallins, trois techniques sont communément utilisées dans ce but. La première consiste à se doter d'une base sur laquelle projeter les fonctions d'onde qui soit adaptée à la nature du problème . La seconde consiste à ne traiter que les électrons de valence, ceux de cœurs étant inclus dans un pseudo-potentiel. Enfin, la dernière permet d'atteindre la limite thermodynamique sans utiliser une supercellule par un échantillonnage dans la zone de Brillouin. Nous allons donc présenter ces trois techniques, dans le cas de la DFT et du QMC.

2.5.1 En DFT

Fonctions de base

Dans un solide cristallin, les fonctions d'ondes mono-électroniques sont décrites par des ondes de Bloch,

$$\Psi_{sol}^{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}} u^{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}), \tag{2.76}$$

lesquelles ne sont autres que le produit d'une onde plane par une fonction périodique ayant la périodicité du réseau. Les ondes planes sont donc une base naturelle des fonctions de Bloch, c'est pourquoi on les utilise dans les calculs DFT portant sur des phases cristallines. Ainsi, les fonctions d'ondes mono-électroniques intervenant dans le calcul de la densité électronique sont décrites comme une superposition d'ondes planes. La base doit être suffisamment étendue pour que les fluctuations de toutes les fonctions mono-électroniques soient bien décrites, c'est ce que l'on appelle la complétude de la base. Cette dernière doit être testée afin de ne pas introduire de biais dans le calcul. En pratique, cela revient à ajouter des ondes planes jusqu'à ce que la précision souhaitée soit atteinte. Le nombre d'ondes planes est défini par une « énergie de coupure », qui n'est autre que l'énergie associée à l'onde plane ayant le vecteur d'onde G le plus élevé. En onde plane, la complétude de la base est donc très facilement testée : il suffit d'augmenter l'énergie de coupure jusqu'à obtenir la précision souhaitée. L'inconvénient de cette méthode est

18. On appelle « nœuds de la fonction d'onde » les points où elle change de signe. L'approximation des nœuds fixes revient ainsi à supposer que la fonction d'onde d'essai et l'état fondamental du système ont les mêmes noeuds.

qu'un très grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour décrire de brusques variations de la densité, ce qui pose problème en QMC, où l'on cherche à réduire le nombre de paramètres à optimiser.

Pseudo-potentiels

Trois types de pseudo-potentiels (PPs) sont couramment utilisés dans les calculs DFT portant sur des solides cristallins. Les pseudo-potentiels à norme conservée [61] sont les plus anciens. Ces pseudo-potentiels ont quatre caractéristiques :

— Les fonctions d'ondes générées par le pseudo-potentiel ne doivent pas avoir de nœuds. Cette condition vient de la définition même d'un pseudo-potentiel comme d'un outil permettant de réduire les variations, et donc le nombre de nœuds, de la fonction d'onde.

— Pour un même moment angulaire, la composante radiale des fonctions d'ondes atomiques avec et sans pseudo-potentiel doit être égale au delà du rayon de coupure :

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c. \tag{2.77}$$

Nous avons utilisé les acronymes PP et AE pour désigner respectivement ce qui dépendait de la fonction d'onde avec et sans pseudo-potentiel. r_c est le rayon de coupure du pseudo-potentiel.

— La charge du pseudo-atome doit être égale à celle de l'atome réel :

$$\int |R_l^{PP}(r)| r^2 dr = \int |R_l^{AE}(r)| r^2 dr, \tag{2.78}$$

— Les différences d'énergie du pseudo-atome et de l'atome réel doivent être identiques

Les PPs à norme conservée ont l'intérêt d'être conceptuellement simples, mais l'inconvénient de nécessiter un rayon de coupure faible et donc une énergie de coupure élevée. En particulier, l'oxygène est connu comme étant difficile à remplacer par un pseudo-atome dans cette méthode [64].

Les limitations des pseudo-potentiels à norme conservée ont conduit au développement de techniques alternatives. Ainsi, les pseudo-potentiels dits « ultrasofts » [64] sont fréquemment utilisé dans les calculs DFT en phase solide. Ils permettent de s'affranchir de la condition de conservation de la charge, et donc d'augmenter le rayon de coupure r_c. La méthode PAW (*Projected Augmented Wave*) présente les mêmes avantages [2] que les pseudo-potentiels ultrasofts, mais elle permet également d'avoir accès à la fonction d'onde totale, et donc aux états de cœur. L'accord entre ces deux derniers types de pseudo-potentiels est bon, comme le montre la figure 2.3, qui présente l'énergie en fonction de la densité pour différentes phases cristallines de SiO_2.

Moyenne sur les points k

Dans le cas d'un solide idéal (sans défauts), et dans le cadre d'une théorie monoélectronique, il est possible de remplacer le calcul sur une super-cellule par plusieurs calculs sur une cellule unitaire, mais avec des phases différentes. Cela revient à intégrer la fonction d'onde sur la première zone de Brillouin, ce qui peut néanmoins être numériquement coûteux. Chadi et Cohen [7] ont montré que cette intégration pouvait être remplacée par une moyenne sur un ensemble discret de « points spéciaux » de la zone

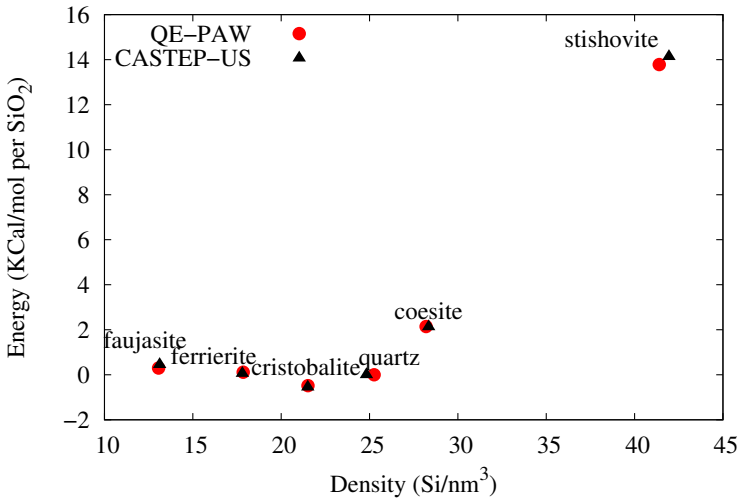


FIGURE 2.3 – Comparaison entre deux types de pseudo-potentiels dans le calcul des énergies et densités des polymorphes de SiO_2. Les acronymes « US » et « PAW » signifient respectivement « ultrasoft » et « projected augmented wave », et correspondent aux deux types de pseudo-potentiels utilisés ici. On remarque une faible dépendance des résultats vis-à-vis du pseudo-potentiel utilisé.

Brillouin, l'enjeu devenant alors de trouver quels sont ces points spéciaux. C'est l'apport de Monkhorst et Pack [40], qui ont déterminé un algorithme permettant de générer ces points spéciaux. Leur méthode consiste à créer une grille de points k, définis par

$$\mathbf{k} = u_{r_1}\mathbf{b}_1 + u_{r_2}\mathbf{b}_2 + u_{r_3}\mathbf{b}_3, \quad u_{r_i} = \frac{2r_i - q_i - 1}{2q_i}, \quad r_i = 1,2,3,\cdots,q_i. \tag{2.79}$$

L'entier q_i est un paramètre choisi par l'utilisateur, qui définit la densité du maillage, et les vecteurs $\mathbf{b}_i$ représentent les paramètres de maille du réseau réciproque. Plus le maillage est dense, plus le calcul est précis, mais plus le coût numérique est lourd. Il convient donc de trouver le nombre minimal de points permettant d'atteindre la limite thermodynamique. En pratique on teste donc la convergence de l'énergie en fonction du maillage $q_1 \times q_2 \times q_3$, et l'on s'arrête une fois la précision souhaitée atteinte.

2.5.2 En QMC

Choix de la base

Comme évoqué ci-dessus, une base d'ondes planes représente un trop grand nombre de paramètres variationnels pour être utilisée en QMC. Nous avons donc utilisé une base de fonctions gaussiennes. L'utilisation de fonctions localisées est courante en chimie quantique et permet de reproduire correctement les fonctions d'ondes réelles avec un nombre limité de fonctions de bases. Les calculs QMC présentés dans cette thèse ont été réalisés en utilisant une base de fonctions gaussiennes Φ^{GTO}, où l'acronyme GTO signifie *Gaussian Type Orbital*. Ces fonctions sont définies par :

$$\Phi^{GTO}_{a(l,m,n)}(\mathbf{r}) \propto |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^l Z_{(l,m)}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}) e^{-\zeta_{l,n}|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}, \tag{2.80}$$

où nous avons utilisé les conventions suivantes

— a est l'indice de l'atome sur lequel la gaussienne est centrée.

— $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}_a$ sont respectivement les positions de l'électron et du noyau.

— l est le nombre quantique azimutal et $m \in [-l, l]$ est le nombre quantique magnétique.

— n est un indice allant de 1 à n_l, n_l étant le nombre total de gaussiennes par valeur de l.

— $Z_{(l,m)}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})$ sont des harmoniques sphériques en représentation réelle, mélangeant les composantes m et $-m$.

— $\zeta_{l,n}$ sont les exposants des fonctions gaussiennes, et dépendent des trois paramètres α_l,β_l, et n_l au travers de l'expression : $\zeta_{l,n} = \alpha_l \beta_l^{n-1}$ pour $n = 1, \cdots, n_l$.

Dans la suite, afin de simplifier les notations, nous noterons $\mu = \{l, m, n\}$ l'ensemble des nombres quantiques.

Les orbitales mono-électroniques sont ensuite exprimées comme une combinaison linéaire de ces fonctions gaussiennes.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^{N_{at}} \sum_{\mu}^{N_{basis}(a)} c_{a,\mu}^i \Phi_{a,\mu}^{GTO}(\mathbf{r}). \tag{2.81}$$

Nous avons noté N_{at} le nombre total d'atomes dans le système, et $N_{basis}(a)$ le nombre de fonctions de bases pour un atome a. Notons que les systèmes cristallins étant périodiques, les orbitales mono-électroniques 2.81 doivent vérifier le théorème de Bloch :

$$\psi_j(\mathbf{r}+\mathbf{g}) = \psi_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \tag{2.82}$$

où $\mathbf{g}$ est un vecteur de translation dans l'espace réel, et $\mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque. Ainsi, une translation dans l'espace réel équivaut à changer la phase de la fonction d'onde.

L'optimisation de la fonction d'onde en QMC consiste à faire varier les valeurs des coefficients $c_{a,\mu}$, et des exposants $\zeta_{l,n}$ afin de minimiser l'énergie totale du système.

Pseudo-potentiels

Comme en DFT, il importe de réduire le coût numérique des calculs QMC si l'on souhaite traiter des systèmes étendus, et l'utilisation de pseudo-potentiels est donc recommandée. Nous avons donc utilisé les pseudo-potentiels développés spécifiquement pour le QMC par Burkatzki, Filippi et Dolg [3]. Si les PPs DFT sont construits en imposant que la forme de la fonction d'onde soit identique avec et sans pseudo-potentiel (voir équation 2.77) au delà du rayon de coupure, les PPs de Burkatzki et al. sont générés en imposant que les énergies calculées sur un ensemble de configurations tests soient les mêmes avec et sans le pseudo. La forme analytique du terme local du potentiel est alors :

$$V_{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{eff}}{\mathbf{r}} + \frac{Z_{eff}}{\mathbf{r}} e^{-\alpha \mathbf{r}^2} + Z_{eff} \alpha r e^{-\beta \mathbf{r}^2} + \gamma e^{-\delta \mathbf{r}^2}, \tag{2.83}$$

auquel on ajoute un terme non local V_{nl} qui dépend de l'emplacement de l'atome considéré dans la classification périodique :

$$V_{nl}(\mathbf{r}) = \xi \exp\left(-\eta r^2\right) |0\rangle \langle 0| \quad \text{pour la première ligne} \tag{2.84}$$

$$V_{nl}(\mathbf{r}) = \xi \exp\left(-\eta r^2\right) |0\rangle \langle 0| + \mu \exp\left(-\nu r^2\right) |1\rangle \langle 1| \quad \text{pour la deuxième ligne} \tag{2.85}$$

où $|j\rangle \langle j|$ représente l'opérateur de projection de moment angulaire $l = j$. Ainsi, chaque fois qu'une nouvelle couche électronique apparait (troisième ligne pour les électrons d et

cinquième pour les f), un terme gaussien est ajouté, augmentant ainsi de deux le nombre total de paramètres. Les paramètres α, β, γ, δ, ξ,η,ν et μ sont ensuite ajustés afin de reproduire les énergies calculées sans pseudo-potentiels. Notons que cette forme analytique ne présente pas de singularité en $r = 0$. Ce point a son importance, car la divergence du potentiel en $r = 0$ induit des variations de la fonction d'onde difficiles à reproduire avec une base gaussienne, et qui sont donc potentiellement source d'erreur [19]. De plus, les PPs de Burkatzki et al. sont en moyenne plus précis, et permettent des calculs plus rapides que les PPs présentant une divergence à $r = 0$ [3].

Passage à la limite thermodynamique

Le passage à la limite thermodynamique est rendu plus difficile en QMC qu'en DFT par le coût numérique plus important. Nous avons donc utilisé une procédure en deux étapes. En premier lieu, pour chaque boîte de simulation deux calculs QMC sont réalisés avec des phases différentes de la fonction d'onde, permettant ainsi d'encadrer la valeur de l'énergie moyenne.

Dans un premier temps, le code utilisé ne permettait pas l'utilisation d'autres phases que celle correspondant aux points $\mathbf{k} = (0,0,0)$ et $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ (par la suite nous noterons respectivement PBC et APBC ces deux phases). Pour chaque système, deux tailles de boîtes étaient utilisées afin de procéder à une extrapolation à la limite thermodynamique. Ainsi, pour chaque système, un total de quatre calculs sont réalisés. Plus tard, des développements du code permirent d'utiliser des points k quelconques. Nous avons alors utilisé un seul point k, mais choisi de manière à ce que l'énergie DFT calculée à ce point spécial soit égale à celle calculée par une moyenne sur plusieurs points k. Cette procédure, appelée *special twist* et développée par Dagrada *et. al.*, permet de réduire les effets de taille finie en réduisant le coût numérique [12].

Ensuite, pour chaque calcul, un terme correctif calculé par la méthode de Kee, Zhang et Krakauer est ajouté [33] (notée par la suite KZK) afin de réduire les effets de taille. La limite thermodynamique est finalement atteinte en réalisant une extrapolation des énergies corrigées par la méthode KZK à la limite $N \to \infty$ (voir figures 3.6, 4.8, et 4.10).

2.6 Références

[1] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CORSO, A., AND GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys. 73* (Jul 2001), 515–562. 17, 23

[2] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B 50*, 24 (1994), 17953. 31

[3] BURKATZKI, M., FILIPPI, C., AND DOLG, M. Energy-consistent pseudopotentials for quantum monte carlo calculations. *The Journal of chemical physics 126*, 23 (2007), 234105. 33, 34

[4] BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics 136*, 15 (2012), 150901. 12, 17

19. Notons qu'une méthode a néanmoins été développée [5] permettant les calculs QMC en présence de pseudo-potentiels divergents, ce qui étend donc potentiellement le champ des pseudo-potentiels disponibles.

[5] CASULA, M. Beyond the locality approximation in the standard diffusion monte carlo method. *Physical Review B 74*, 16 (2006), 161102. 34

[6] CEPERLEY, D. M., AND ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett. 45* (Aug 1980), 566–569. 16

[7] CHADI, D., AND COHEN, M. L. Special points in the brillouin zone. *Physical Review B 8*, 12 (1973), 5747. 31

[8] CLAY III, R. C., MCMINIS, J., MCMAHON, J. M., PIERLEONI, C., CEPERLEY, D. M., AND MORALES, M. A. Benchmarking exchange-correlation functionals for hydrogen at high pressures using quantum monte carlo. *Physical Review B 89*, 18 (2014), 184106. 29

[9] COHEN, A. J., MORI-SÁNCHEZ, P., AND YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. *Science 321*, 5890 (2008), 792–794. 12

[10] COOPER, V. R. Van der waals density functional : An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B 81* (Apr 2010), 161104. 19

[11] DAGRADA, M., CASULA, M., SAITTA, A. M., SORELLA, S., AND MAURI, F. Quantum monte carlo study of the protonated water dimer. *Journal of Chemical Theory and Computation 10*, 5 (2014), 1980–1993. 29

[12] DAGRADA, M., KARAKUZU, S., VILDOSOLA, V. L., CASULA, M., AND SORELLA, S. Exact special twist method for quantum monte carlo simulations. *arXiv preprint arXiv :1606.06205* (2016). 34

[13] DEMUTH, T., JEANVOINE, Y., HAFNER, J., AND ANGYAN, J. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics : Condensed Matter 11*, 19 (1999), 3833. 20

[14] DION, M., RYDBERG, H., SCHRÖDER, E., LANGRETH, D. C., AND LUNDQVIST, B. I. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett. 92* (Jun 2004), 246401. 19

[15] DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 123*, 792 (1929), 714–733. 12

[16] DRUMMOND, N., TOWLER, M., AND NEEDS, R. Jastrow correlation factor for atoms, molecules, and solids. *Physical Review B 70*, 23 (2004), 235119. 26

[17] DUPUY, N., BOUAOULI, S., MAURI, F., SORELLA, S., AND CASULA, M. Vertical and adiabatic excitations in anthracene from quantum monte carlo : Constrained energy minimization for structural and electronic excited-state properties in the jagp ansatz. *The Journal of chemical physics 142*, 21 (2015), 214109. 29

[18] FAHY, S., WANG, X. W., AND LOUIE, S. G. Variational quantum monte carlo nonlocal pseudopotential approach to solids : Formulation and application to diamond, graphite, and silicon. *Phys. Rev. B 42* (Aug 1990), 3503–3522. 27

[19] FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei 6*, 602-607 (1927), 32. 12

[20] FRENCH, R. H., PARSEGIAN, V. A., PODGORNIK, R., RAJTER, R. F., JAGOTA, A., LUO, J., ASTHAGIRI, D., CHAUDHURY, M. K., CHIANG, Y.-M., GRANICK, S., KALININ, S., KARDAR, M., KJELLANDER, R., LANGRETH, D. C., LEWIS, J., LUSTIG, S., WESOLOWSKI, D., WETTLAUFER, J. S., CHING, W.-Y., FINNIS, M., HOULIHAN, F., VON LILIENFELD, O. A., VAN OSS, C. J., AND ZEMB, T. Long range interactions in nanoscale science. *Rev. Mod. Phys. 82* (Jun 2010), 1887–1944. 17

[21] GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry 25*, 12 (2004), 1463–1473. 18

[22] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry 27*, 15 (2006), 1787–1799. 18

[23] GRIMME, S., ANTONY, J., EHRLICH, S., AND KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics 132*, 15 (2010), 154104. 18

[24] GUNNARSSON, O., AND LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B 13* (May 1976), 4274–4298. 17

[25] HANDY, N. C. Density functional theory. In *Quantum mechanical simulation methods for studying biological systems*. Springer, 1996, pp. 1–35. 12

[26] HOBZA, P., RESCHEL, T., ET AL. Density functional theory and molecular clusters. *Journal of computational chemistry 16*, 11 (1995), 1315–1325. 17

[27] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review 136*, 3B (1964), B864. 12, 15

[28] JASTROW, R. Many-body problem with strong forces. *Physical Review 98*, 5 (1955), 1479. 27

[29] JONES, R. O., AND GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys. 61* (Jul 1989), 689–746. 17

[30] KLIMEŠ, J., AND MICHAELIDES, A. Perspective : Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density functional theory. *The Journal of chemical physics 137*, 12 (2012), 120901. 12, 17

[31] KOCHMANN, D. M., AND MILTON, G. W. Rigorous bounds on the effective moduli of composites and inhomogeneous bodies with negative-stiffness phases. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids 71* (2014), 46–63. 21

[32] KOHN, W., AND SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review 140*, 4A (1965), A1133. 12, 16

[33] KWEE, H., ZHANG, S., AND KRAKAUER, H. Finite-size correction in many-body electronic structure calculations. *Physical review letters 100*, 12 (2008), 126404. 34

[34] KWON, Y., CEPERLEY, D., AND MARTIN, R. M. Effects of three-body and backflow correlations in the two-dimensional electron gas. *Physical Review B 48*, 16 (1993), 12037. 27

[35] LEE, K., MURRAY, E. D., KONG, L., LUNDQVIST, B. I., AND LANGRETH, D. C. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B 82* (Aug 2010), 081101. 19

[36] LIN, I.-C., SEITSONEN, A. P., COUTINHO-NETO, M. D., TAVERNELLI, I., AND ROTHLISBERGER, U. Importance of van der waals interactions in liquid water. *The Journal of Physical Chemistry B 113*, 4 (2009), 1127–1131. 13

[37] LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc. 33* (1937), 8b–26. 14

[38] MARMIER, A., LETHBRIDGE, Z. A., WALTON, R. I., SMITH, C. W., PARKER, S. C., AND EVANS, K. E. Elam : A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties. *Computer Physics Communications 181*, 12 (2010), 2102–2115. 21

[39] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., AND TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics 21*, 6 (1953), 1087–1092. 24, 25, 26

[40] MONKHORST, H. J., AND PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B 13*, 12 (1976), 5188. 32

[41] MURRAY, É. D., LEE, K., AND LANGRETH, D. C. Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation 5*, 10 (2009), 2754–2762. 19

[42] ORTIZ, A. *Molecular simulation of the thermodynamical, mechanical and adsorptive behavior of Soft Porous*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, July 2014. 20

[43] PACK, R. T., AND BROWN, W. B. Cusp conditions for molecular wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics 45*, 2 (1966), 556–559. 27

[44] PARR, R. G. Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry 34*, 1 (1983), 631–656. 12

[45] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T., AND JOANNOPOULOS, J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics 64*, 4 (1992), 1045. 20

[46] PERDEW, J. P., AND BURKE, K. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International journal of quantum chemistry 57*, 3 (1996), 309–319. 17

[47] PERDEW, J. P., BURKE, K., AND ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett. 77* (Oct 1996), 3865–3868. 17

[48] PERDEW, J. P., BURKE, K., AND WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B 54* (Dec 1996), 16533–16539. 17

[49] PERDEW, J. P., AND WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B 45* (Jun 1992), 13244–13249. 19

[50] RUIZ, E., SALAHUB, D. R., AND VELA, A. Defining the domain of density functionals : Charge-transfer complexes. *Journal of the American Chemical Society 117*, 3 (1995), 1141–1142. 17

[51] SABATINI, R., GORNI, T., AND DE GIRONCOLI, S. Nonlocal van der waals density functional made simple and efficient. *Phys. Rev. B 87* (Jan 2013), 041108. 19

[52] SANTRA, B., MICHAELIDES, A., FUCHS, M., TKATCHENKO, A., FILIPPI, C., AND SCHEFFLER, M. On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for h bonds in small water clusters. ii. the water hexamer and van der waals interactions. *The Journal of chemical physics 129*, 19 (2008), 194111. 13

[53] SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review 81*, 3 (1951), 385. 12

[54] SORELLA, S. Generalized lanczos algorithm for variational quantum monte carlo. *Physical Review B 64*, 2 (2001), 024512. 28

[55] SORELLA, S., CASULA, M., AND ROCCA, D. Weak binding between two aromatic rings : feeling the van der waals attraction by quantum monte carlo methods. *The Journal of chemical physics 127*, 1 (2007), 014105. 27, 28, 29

[56] STEINMANN, S. N., PIEMONTESI, C., DELACHAT, A., AND CORMINBOEUF, C. Why are the interaction energies of charge-transfer complexes challenging for dft ? *Journal of Chemical Theory and Computation 8*, 5 (2012), 1629–1640. 17

[57] STONE, A. The theory of intermolecular forces, international series of monographs on chemistry vol. 32, 1996. 14, 18

[58] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 23* (1927), 542–548. 12

[59] TKATCHENKO, A., AND SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical review letters 102*, 7 (2009), 073005. 18

[60] TOZER, D. J. Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in kohn–sham theory. *The Journal of chemical physics 119*, 24 (2003), 12697–12699. 17

[61] TROULLIER, N., AND MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B 43*, 3 (1991), 1993. 31

[62] UMRIGAR, C., TOULOUSE, J., FILIPPI, C., SORELLA, S., AND HENNIG, R. G. Alleviation of the fermion-sign problem by optimization of many-body wave functions. *Physical review letters 98*, 11 (2007), 110201. 28, 29

[63] UMRIGAR, C. J., WILSON, K. G., AND WILKINS, J. W. Optimized trial wave functions for quantum monte carlo calculations. *Phys. Rev. Lett. 60* (Apr 1988), 1719–1722. 27

[64] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B 41*, 11 (1990), 7892. 31

[65] VYDROV, O. A., AND VAN VOORHIS, T. Nonlocal van der waals density functional : The simpler the better. *The Journal of chemical physics 133*, 24 (2010), 244103. 19

[66] WEIZSÄCKER, C. V. Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 96*, 7 (1935), 431–458. 15

Chapitre 3

Polymorphisme de SiO_2 par méthodes ab initio

« The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them. »

Sir Lawrence Bragg

Sommaire

3.1 Energies et densités 42
3.1.1 Résultats DFT-D et vdW-DFT 43
3.1.2 Résultats QMC 47
3.2 Équations d'état 49
3.3 Structures cristallines 51
3.3.1 Faujasite 52
3.3.2 Ferrierite 52
3.3.3 Cristobalite 53
3.3.4 Quartz 54
3.3.5 Coésite 55
3.3.6 Stishovite 55
3.4 Conclusion 56
3.5 Références 57

Nous allons à présent comparer les performances des méthodes présentées au chapitre précédent sur un cas connu de polymorphisme, à savoir SiO_2. Trois arguments justifient cette étude.

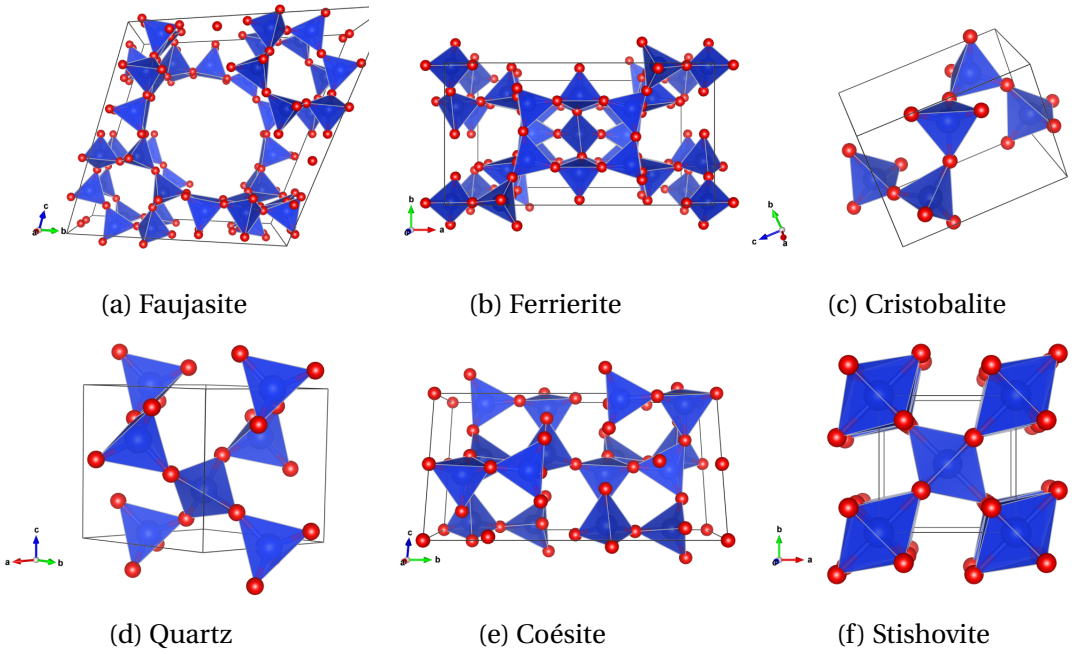
Tout d'abord, concernant le problème du polymorphisme en général, il a été démontré que la prise en compte de la dispersion améliorait significativement les résultats DFT dans le cas du polymorphisme des cristaux moléculaires [32; 40]. On pourrait croire que les effets de van der Waals jouent un rôle moins important dans les solides covalents ou ioniques, mais des travaux [25; 48] ont montré qu'ils étaient pourtant significatifs, représentant jusqu'à 8% des énergies de cohésion de ces systèmes [48], et ne pouvaient donc pas être totalement négligés. Dans ce contexte, il importe donc de tester les méthodes DFT corrigées de la dispersion sur des polymorphes de solides covalents, afin de savoir quelle(s) méthode(s) utiliser lors de la prédiction de nouveaux polymorphes. La richesse du polymorphisme de SiO_2 en fait un candidat de choix pour ce type d'étude.

Ensuite, d'un point de vue méthodologique, la majorité des études portant sur l'impact des effets de dispersion en DFT se focalisent sur des systèmes moléculaires [32; 40], des surfaces [26], présentant des liaisons hydrogène [24], ou encore des nanostructures [19]. Les études systématiques portant sur des solides covalents ou ioniques sont, d'une part relativement rares, et d'autre parts se concentrent sur des corps purs [25]. Ainsi, une étude comparative de ces méthodes DFT corrigées de la dispersion portant sur des oxydes binaires, comme SiO_2, contribuerait à une évaluation plus large de ces méthodes.

Enfin, SiO_2 jouant un rôle central dans la composition de nombreux minéraux et matériaux, une description quantitativement exacte de ses propriétés pourrait conduire à de nombreuses applications, tant en géosciences qu'au niveau industriel. Or, les méthodes DFT les plus standards, à savoir la LDA et la GGA, ne parviennent pas à reproduire de manière satisfaisante les propriétés de SiO_2 sur toute la gamme de densité [13; 20], comme l'illustre la figure 3.2. A contrario, le QMC s'est récemment imposé [17] comme la méthode *ab initio* la plus précise sur les phases à haute pression de SiO_2. Il importe donc d'étudier si les bonnes performances du QMC se confirment à plus basse pression, ce qui en ferait alors la méthode *ab initio* la plus performante pour la description de SiO_2.

L'oxyde de silicium est composé d'unités structurales SiO_4 ou SiO_6, reliées entre elles par des oxygènes pontants (voir figure 3.1). Un nombre en principe infini de structures peut donc être généré, simplement en arrangeant différemment les tétraèdres SiO_4 et les octaèdres SiO_6. Dans cette thèse, nous nous sommes restreints à celles présentées sur la figure 3.1. La faujasite et la ferrierite sont deux zéolithes ayant une très faible densité. La cristobalite est une phase haute température de SiO_2, alors que la coésite et la stishovite sont toutes les deux des phases haute pression. La phase de plus basse énergie, présente à température et pression ambiantes, est le quartz. Ces six structures forment donc un ensemble représentatif de polymorphes balayant une large gamme de densités. Nous nous proposons d'étudier leurs propriétés énergétiques, structurales, et mécaniques par méthodes *ab initio*. Nous rappelons que les méthodes DFT-D (TS et G06) ajoutent un terme correctif à une autre fonctionnelle d'échange-corrélation (en l'occurrence, PBE), alors que les fonctionnelles vdW-DFT (DF2 et rVV10) sont construites de manière à inclure intrinsèquement les effets de van der Waals.

Nous commencerons par étudier les propriétés les plus générales, à savoir les énergies relatives des différents polymorphes et leurs densités, avant de nous intéresser aux propriétés mécaniques, et enfin à leurs structures cristallines. Les calculs DFT-D ont été effectués avec le code CASTEP [11], et les calculs vdW-DFT avec quantum ESPRESSO [15; 18; 28; 43; 45; 47]. Il s'agit de codes utilisant une base d'ondes planes, pour lesquels nous avons utilisé une énergie de coupure de 800 eV. Les calculs effectués avec Quantum



(a) Faujasite (b) Ferrierite (c) Cristobalite

(d) Quartz (e) Coésite (f) Stishovite

FIGURE 3.1 – Mailles unitaires des polymorphes de SiO_2 étudiés.

ESPRESSO utilisent des pseudo-potentiels PAW, et ceux réalisés avec CASTEP des pseudo-potentiels ultrasofts. Nous nous sommes assurés que ces pseudo-potentiels donnaient les mêmes résultats quand ils étaient utilisé avec la même fonctionnelle, en l'occurrence PBE (voir figure 2.3). Les calculs QMC ont quant à eux été réalisés avec le package TurboRVB, en utilisant une base gaussienne $(4s4p1d)/[2s2p1d]$ pour le J3B, $(7s7p4d)/[4s4p1d]$ pour l'oxygène, et $(7s5p4d)/[3s3p1d]$ pour le silicium.

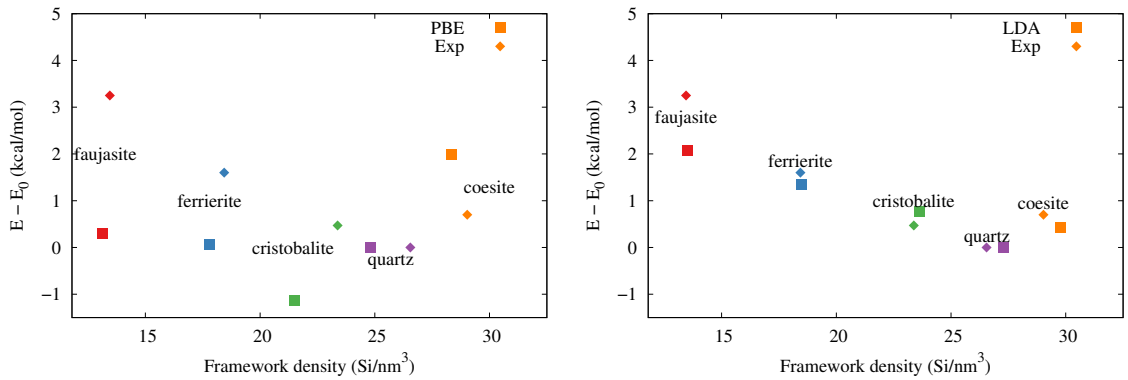


FIGURE 3.2 – Graphe présentant l'énergie des différentes phases cristallines de SiO_2 en fonction de leurs densités, telles que calculées en GGA-PBE (à gauche), et en LDA (à droite). Le désaccord avec l'expérience est patent pour la GGA. Avec la LDA, l'accord avec l'expérience est satisfaisant, cependant l'énergie de la stishovite (non représentée sur la figure) est sous-estimée de plus de 10 kcal/mol par SiO_2.

3.1 Energies et densités

En ce qui concerne les énergies relatives des polymorphes et leurs densités, les manquements de la LDA et de la GGA sont connus. Hamman [20] a en effet montré que la LDA

sous-estime grandement l'énergie de la stishovite, alors que la GGA (PW91) en donne une valeur plus proche de l'expérience [1]. D'autres travaux [13] ont quant à eux démontré que la GGA (PW91) sous-estimait l'énergie de la cristobalite, aboutissant à un mauvais ordonnancement énergétique des polymorphes. La cristobalite est ainsi décrite en GGA (PW91) comme étant la phase de plus basse énergie, alors qu'il s'agit d'une phase haute température. Ces mêmes études ont également démontré que si la LDA tendait à donner une bonne description des volumes, la GGA (PW91) avait tendance à les surestimer.

3.1.1 Résultats DFT-D et vdW-DFT

Nous avons réalisé une relaxation totale de la structure (positions atomiques et paramètres de maille) jusqu'à ce que les forces soit inférieure à 10^{-5} eV/Å, puis nous avons calculé les fréquences vibrationnelles dans l'approximation harmonique. Le tableau 3.1 présente une comparaison des énergies de point zéro, calculées en PBE et en LDA, et montre que le choix de la fonctionnelle n'a que peu d'impact sur les différences de ZPE.

TABLEAU 3.1 – Énergies de point zéro (en kcal.mol^{-1} SiO_2, calculées en LDA et GGA pour les différents polymorphes étudiés, et différences par rapport au quartz.

	ZPE (PBE)	ZPE (LDA)	Δ ZPE (PBE)	Δ ZPE (LDA)
Faujasite	6.78		-0.76	
Ferrierite	6.92		-0.62	
Cristobalite	6.96	6.41	-0.58	-0.55
Quartz	7.54	6.96	0.00	0.00
Coésite	7.37	6.78	-0.17	-0.18
Stishovite	7.16	6.65	-0.38	-0.31

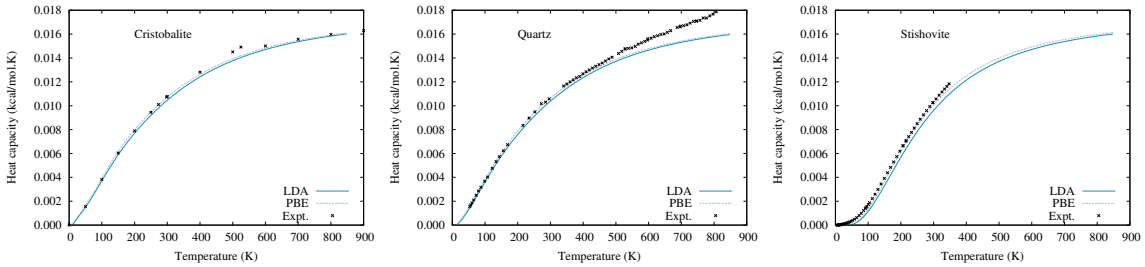
De même nous avons poursuivi notre analyse de l'impact de la fonctionnelle d'échange-corrélation en comparant les capacités calorifiques à volume constants calculées en LDA et en GGA. La figure 3.3 présente les résultats obtenus.

On remarque que, pour ces systèmes, les capacités calorifiques à volume constant ne dépendent pas de la fonctionnelle utilisée.

De plus, les valeurs de C_V sont très proches entre les polymorphes cristobalite, quartz et stishovite. On en conclut donc que le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation a un impact limité sur les propriétés phononiques de SiO_2, ce qui confirme les conclusions tirées de l'énergie de point zéro (voir tableau 3.1).

La figure 3.4 présente l'énergie en fonction de la densité des différents polymorphes de SiO_2 où le silicum est en coordinance quatre, calculées avec LDA, PBE, G06, TS, rVV10, et DF2. Le tableau 3.2 présente les énergies relatives des polymorphes, y compris la stishovite, qui est un polymorphe où le silicium est en coordinance six. Nous avons défini un indicateur $\chi_E = \sum |E_{calc} - E_{exp}| / N$, N étant le nombre total de polymorphes (ici six), afin

1. Nous nous comparons ici à des expérience de calorimétrie comme celle de Richet et collaborateurs [41]. Ces expériences sont réalisées à haute température (entre 1000 et 1800K pour la référence [41], ou 977K pour la référence [37]) en faisant tomber l'échantillon, initialement à la température T_1, d'une hauteur h dans un solvant à la température T_2. Cette méthode est appelée *solution drop calorimetry*. L'expérience peut également être réalisée sans solvant, on parle alors de *direct drop calorimetry*. La chaleur totale fournit au système est calculée à partir de la chaleur fournit pour faire passer l'échantillon de T_1 à T_2, à laquelle on ajoute la chaleur de dissolution dans le cas de la *solution drop calorimetry*. En répétant l'expérience à plusieurs températures, on extrait la courbe de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température. Ces données sont alors ajustées par des modèles thermodynamiques pour détermine les enthalpies de formation.



(a) Cristobalite (b) Quartz (c) Stishovite

FIGURE 3.3 – Capacités calorifiques à volume constant de la cristobalite, du quartz, et de la stishovite, calculée en LDA et PBE, comparées à la capacité calorifique à pression constante expérimentale.

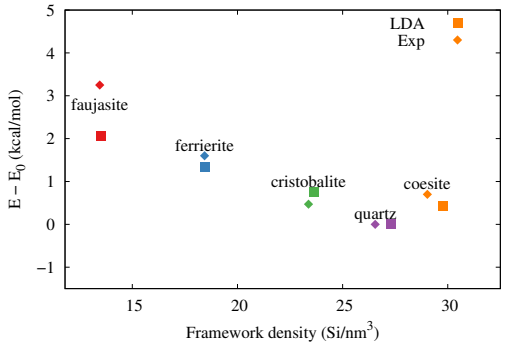
d'avoir une vision globale des performances de chaque fonctionnelle. Tous les résultats sont présentés en ajoutant l'énergie de point zéro, calculée avec la fonctionnelle PBE, aux énergies calculées avec les différentes fonctionnelles.

On remarque que la fonctionnelle LDA, si elle présente un bon accord avec l'expérience sur les phases de plus basse densité, sous-estime l'énergie de la stishovite, ce qui est en accord avec l'étude de Hamman [20]. Ceci peut être dû au fait que la stishovite est une phase haute densité où le recouvrement d'orbitales est plus important que dans une phase basse pression. Ce recouvrement induit de fortes variations de la densité électronique qui ne peuvent être reproduite par la LDA. Les résultats PBE de la figure 3.4 sont en accord avec l'étude GGA-PW91 de Demuth *et al.* [13], indiquant une sous-estimation des énergies de la coésite et de la cristobalite. On constate qu'inclure les effets de dispersion tend à corriger les erreurs de PBE, mais dans le détail des variations significatives existent entre les différentes fonctionnelles. Ainsi, à part DF2, toutes les fonctionnelles qui incluent la dispersion ont un χ_E plus bas que la LDA ou la GGA. DF2 a, pour les énergies, le même comportement que la LDA : elle sous-estime l'énergie de la stishovite par 7.6 kcal.mol^{-1} SiO_2. Pour les autres fonctionnelles, les écarts les plus notables sont, pour TS et rVV10, une sur-estimation des énergies de la faujasite et de la ferrierite par ~ 2 kcal.mol^{-1} SiO_2, et pour G06 une sous-estimation de l'énergie de la stishovite par 3.8 kcal/mol. En moyenne, comme le montre le tableau 3.2, rVV10 et G06 conduisent aux énergies les plus en accord avec l'expérience.

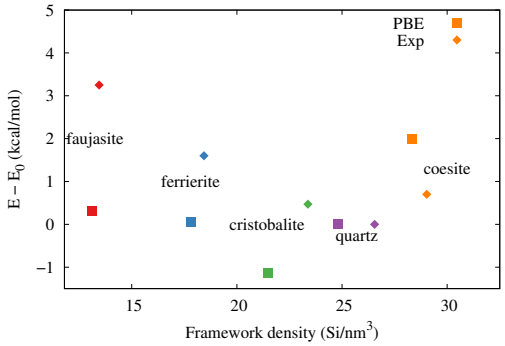
TABLEAU 3.2 – Énergies des différentes phases cristallines de SiO_2, calculées en DFT, DFT-D, et vdw-DFT. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1} SiO_2, incluent les contributions du ZPE. L'énergie du quartz est prise comme référence et mise à zéro. χ_E présente, pour chaque fonctionnelle, la moyenne des valeurs absolues des différences à l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt.
Faujasite	2.1	0.3	2.9	4.4	4.8	3.3	3.3[37; 38]
Ferrierite	1.3	0.06	2.2	3.1	3.5	2.5	1.6 [38]
Cristobalite	0.8	−1.1	0.37	0.68	0.35	0.33	0.5[42]- 0.7[37; 38]
Quartz	0	0	0	0	0	0	0
Coésite	0.4	2.0	0.10	0.12	0.67	0.73	0.8[7]-1.0 [31]
Stishovite	0.6	14	8.0	8.9	10.3	4.2	8.0[3]-11.8[42]
χ_E	2.74	1.85	1.23	1.33	1.14	2.24	

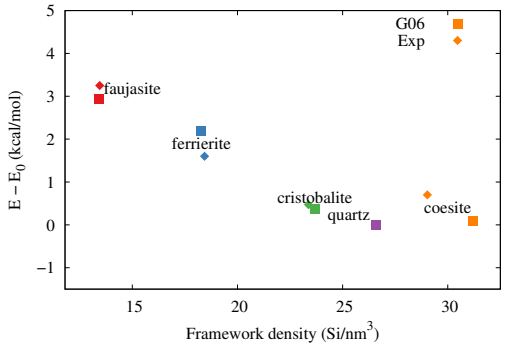
Concernant les volumes, les performances des différentes fonctionnelles sont analy-



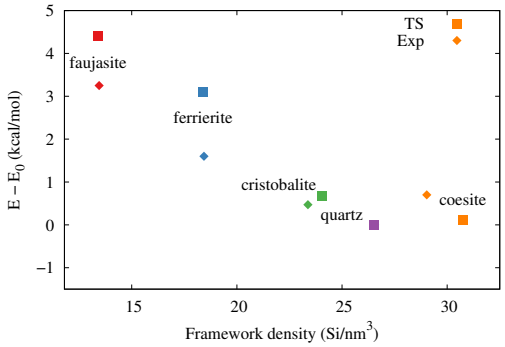
(a) LDA



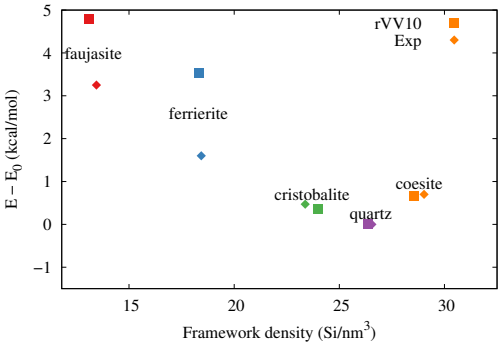
(b) PBE



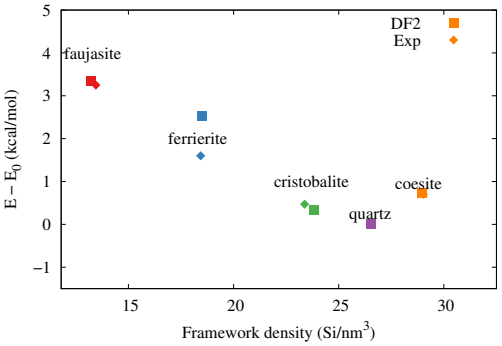
(c) G06



(d) TS



(e) rVV10



(f) DF2

FIGURE 3.4 – Graphe présentant l'énergie des différentes phases cristallines de SiO_2 en fonction de leurs densités, calculées à différents niveaux de théorie. L'énergie du quartz, qui est la phase la plus stable à pression et température ambiantes, est prise comme référence et mise à zéro. Les losanges représentent les points expérimentaux, et les carrés les résultats des calculs DFT. Afin de faciliter la lecture des faibles différences d'énergies, nous n'avons pas inclus la stishovite, dont l'énergie relative au quartz est 11.8 kcal.mol^{-1} SiO_2.

sées dans la figure 3.5 et le tableau 3.3. Conformément aux études précédentes [13; 20], PBE surestime le volume, aboutissant ainsi à de grandes déviations (9.5% pour la cristobalite et 6.8% pour le quartz) par rapport à l'expérience. A l'inverse, la LDA sous-estime systématiquement les volumes d'équilibre, cette tendance étant encore plus forte pour les phases les plus denses (2.6% pour le quartz, 1.8% pour la coésite et 5.9% pour la stishovite, contre 0.6% pour la faujasite). L'ajout du terme de dispersion en DFT-D permet de corriger les erreurs de PBE, et donne des résultats en meilleur accord avec l'expérience. Notons que si l'on se base sur les χ_V (définis comme $\chi_V = \sum |V_{calc} - V_{exp}|/N$) du tableau 3.5, G06 semble en moyenne plus performante que TS, notamment à cause de la forte sous-estimation que cette dernière fait du volume de la cristobalite. Les fonctionnelles vdW-DFT suivent la même tendance que les DFT-D, avec des résultats en meilleur accord avec l'expérience que PBE, mais des disparités existent entre rVV10 et DF2, cette dernière étant en général plus proche de l'expérience. Notons que ces fonctionnelles non locales sur-estiment significativement le volume de la stishovite. Nous attribuons cette erreur au fait que la stishovite est une phase dense, où les effets de dispersion sont a priori moins importants.

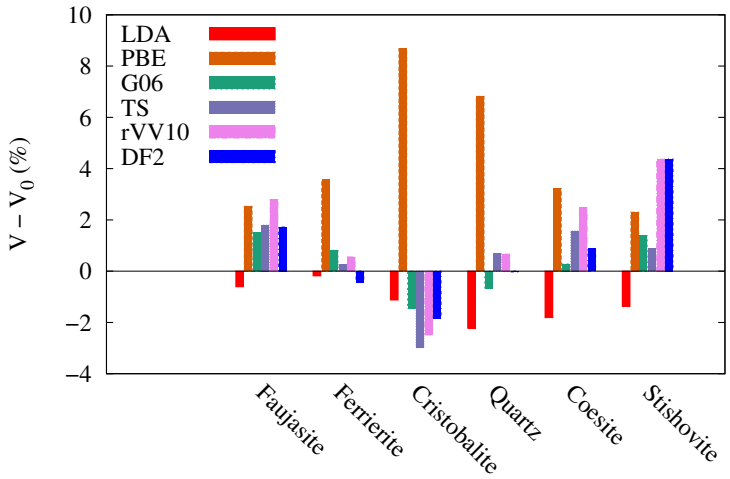


FIGURE 3.5 – Déviation, en pourcentage, des volumes calculés par rapport à leurs valeurs expérimentales.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [31; 37; 38; 41]
Fau.	73.89	76.22	75.46	75.68	76.42	75.62	74.34
Fer.	54.14	56.18	54.68	54.38	54.54	54.00	54.24
Cri.	42.30	46.51	42.17	41.52	41.73	41.99	42.78
Qua.	36.76	40.28	37.62	38.05	37.96	37.70	37.71
Coe.	33.61	35.28	34.27	34.71	35.02	34.53	34.23
Sti.	22.99	23.84	23.63	23.51	24.32	24.33	23.31
χ_V	2.28	10.64	1.98	3.36	3.46	1.60	

TABLEAU 3.3 – Volumes des différentes phases cristallines de SiO_2, calculées en DFT, DFT-D, et vdw-DFT, en $Å^3$ par SiO_2. χ_V présente, pour chaque fonctionnelle, la somme des valeurs absolues des différences à l'expérience.

Suite à cette première étude des énergies et des volumes, nous pouvons formuler deux

conclusions préliminaires. Tout d'abord, on note que les corrections de la dispersion améliorent assez significativement les résultats GGA et LDA en donnant des énergies relatives cohérentes avec l'expérience sur une vaste gamme de densité, ce qu'aucune de ces deux implémentations classiques de la DFT ne parvenait à faire. Cela nous rapproche donc des conclusions de la référence [32], à savoir que les effets de dispersion ne peuvent être négligés quand on s'intéresse à des différences d'énergies de l'ordre de quelques kcal/mol, et est avec la référence [48]. Ensuite, il nous faut souligner la variabilité des résultats en fonction de la méthode utilisée pour inclure les effets de dispersion. Par exemple les χ_V, définis dans le tableau 3.3, montrent que TS et rVV10 sont en moyenne moins performantes que la LDA pour la description du volume, alors que d'après le χ_E du tableau 3.2, rVV10 est précisément la fonctionnelle la plus fiable pour l'énergie. Ainsi, cette première étude montre que si l'inclusion des effets de dispersion permet une plus grande robustesse des résultats sur une grande gamme de densités, il n'existe pas une fonctionnelle idéale qui donnerait systématiquement les meilleurs résultats.

3.1.2 Résultats QMC

L'absence d'une fonctionnelle DFT idéale nous pousse à considérer d'autres méthodes, et en particulier le Monte-Carlo quantique. Afin de tester les performances du QMC dans un cas exigeant, nous nous sommes intéressés à la différence d'énergie entre quartz et cristobalite. L'énergie relative de la cristobalite est en effet sous-évaluée par la GGA (-1.1 kcal.mol^{-1} SiO_2), sur-évaluée avec la LDA ($+0.8$ kcal.mol^{-1} SiO_2), et représente donc un défi pour les méthodes *ab initio*. D'autre part, la cristobalite est expérimentalement moins d'une kcal/mol au dessus du quartz, ce qui permet de tester la précision du QMC sur de très faibles différences d'énergies.

Nous avons réalisé des calculs VMC, puis DMC, en nous basant sur une fonction d'onde de type Slater-Jastrow, les paramètres variationnels du Jastrow étant optimisés par la méthode linéaire de Umrigar *et al.* alors que la partie déterminentale, générée par DFT n'était pas optimisée. Les orbitales mono-électroniques ont ainsi été générées par calcul DFT-LDA en base gaussienne, puis ont été gardées fixes dans la suite du calcul. L'extrapolation à la limite thermodynamique a été réalisée en utilisant, pour chaque polymorphe, la cellule unitaire et une super-cellule ($2\times2\times1$ pour la cristobalite et $2\times1\times2$ pour le quartz, pour lequel nous nous référons à la plus petite cellule orthorhombique incluant la cellule unitaire [2]), et pour chaque type de cellule, deux conditions aux limites (APBC et PBC). L'énergie finale est obtenue en faisant une régression linéaire de ces courbes, en imposant que l'ordonnée à l'origine soit la même pour les deux conditions aux limites. Ce procédé est illustré par la figure 3.6.

Un terme correctif a ensuite été ajouté aux énergies extrapolées selon la méthode de Kwee, Zhang et Krakauer (KZK) [27]. L'énergie de point zéro, calculée en DFT-PBE, est incluse afin de se rapprocher le plus possible de l'expérience. Les résultats de ces différents ajouts aux résultats QMC sont présentés dans le tableau 3.4. On remarque que les corrections de KZK ont un impact modéré sur la valeur de l'énergie, mais réduisent la barre d'erreur d'un ordre de grandeur. Ceci est dû au changement de la pente des courbes $E(1/N)$ induit par les termes KZK, permettant ainsi de diminuer l'erreur de la régression linéaire.

Contrairement aux résultats DFT, les différences d'énergies présentées dans le tableau 3.4 ont été calculées à partir des structures expérimentales non relaxées. Il faut donc les

2. La cellule orthorhombique QMC contient deux cellules unitaires, ce qui signifie que la cellule $2\times1\times2$ utilisée pour le calcul contient huit cellules unitaires.

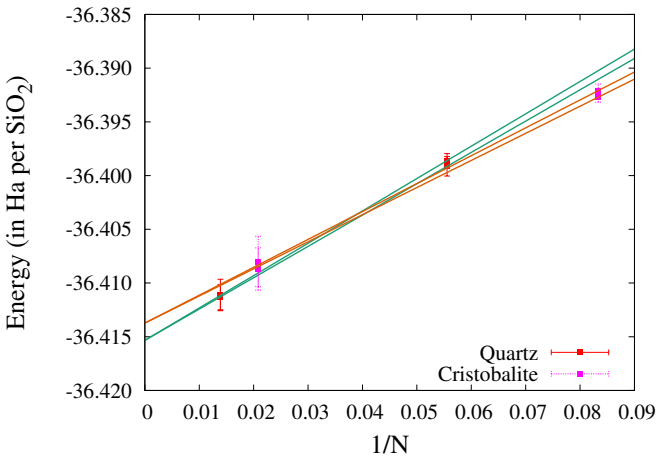


FIGURE 3.6 – Les effets de tailles ont été pris en compte en ajoutant les termes correctifs KZK, puis en extrapolant les données aux tailles infinies. Les lignes bleues correspondent au quartz, et les rouges à la cristobalite.

TABLEAU 3.4 – Différence d'énergie (en kcal.mol^{-1} SiO_2) entre quartz et cristobalite, calculée avec différents termes correctifs. Les abréviations 1B et 2B signifient que des corrections aux effets de taille *one body* et *two body* ont été incluses avec la méthode KZK. Les énergies de point zéro sont extraites d'un calcul de fréquences phononiques utilisant la fonctionnelle PBE.

	Extrapolation $1/N \to 0$
DMC	1.2 ± 2.4
DMC + 1B	0.96 ± 0.2
DMC + 1B + 2B	1.0 ± 0.2
DMC + 1B + 2B + ZPE	0.45 ± 0.2
Expérience 1 [41]	0.47 ± 0.25
Expérience 2 [38]	0.6 ± 0.15

comparer à des résultats DFT obtenus dans les mêmes conditions. Les tableau 3.5 présente les résultats de cette comparaison.

TABLEAU 3.5 – Tableau comparatif des énergies (relatives à celle du quartz, en kcal.mol^{-1} SiO_2) de la cristobalite et de la stishovite, calculées en DFT, DFT-D, vdw-DFT et QMC, sur les structures expérimentales non relaxées.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	QMC	Expt. [31; 37; 38; 41]
Cristobalite	0.18	−0.93	0.59	1.0	0.35	0.39	0.45 ± 0.2	0.6 ± 0.15
Quartz	0	0	0	0	0	0	0	0
Stishovite	−0.08	13.02	7.48	9.02	10.44	3.87	11.4 ± 0.2 [17]	11.8 ± 0.3

On remarque que les résultats QMC coïncident, dans la barre d'erreur, avec les données expérimentales. En incluant les résultats d'une étude précédente sur la stishovite [17], on constate que le QMC est la seule méthode permettant de reproduire les données expérimentales pour la stishovite et la cristobalite. Le Monte-Carlo quantique s'impose donc comme une méthode permettant de fournir des énergies d'une extrême précision pour des systèmes cristallins, pouvant ainsi être utilisée comme référence en l'absence de données expérimentales.

3.2 Équations d'état

Dans cette section nous allons comparer les performances des diverses approximation sur les équations d'état et les modules de compressibilités des différentes phases.

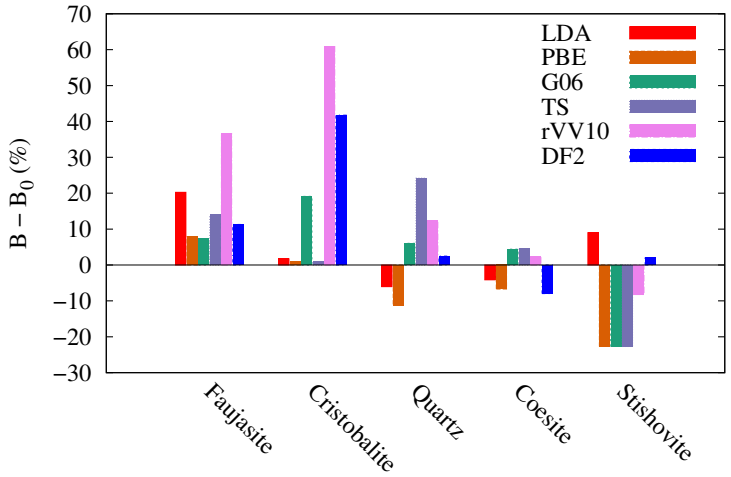


FIGURE 3.7 – Déviation, en pourcentage, des modules de compressibilités calculés par rapport à leurs valeurs expérimentales. Lorsque plusieurs valeurs expérimentales sont disponibles, nous avons utilisé la plus basse comme référence pour comparer les performances des différentes fonctionnelles.

Pour chaque polymorphe, les modules de compressibilités ont été calculés en ajustant les énergies calculées à différents volumes (dans l'intervalle ±10% autour du volume d'équilibre) à l'équation d'état de Murnaghan [34; 35]. Pour chaque volume, les positions atomiques ont été relaxées mais pas les paramètres de la maille. Un intervalle de volume

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [31; 37; 38; 41]
Fau.	45.7	41.0	40.8	43.3	46.5	42.3	38 [12]
Cri.	11.7	13.8	14.3	18.3	18.8	16.3	11.5-16.3 [16; 36]
Qua.	34.2	32.7	36.2	45.0	41.3	37.3	36.4-37.5 [10; 30]
Coe.	102.3	101.7	113.9	114.1	106.7	100.4	96-109.1 [6; 23; 29]
Sti.	317.2	260.5	260.4	260.5	272.7	296.7	291-316 [4; 5; 8; 9; 44]
χ_B	48.6	48.7	41.5	50.3	35.5	18.5	

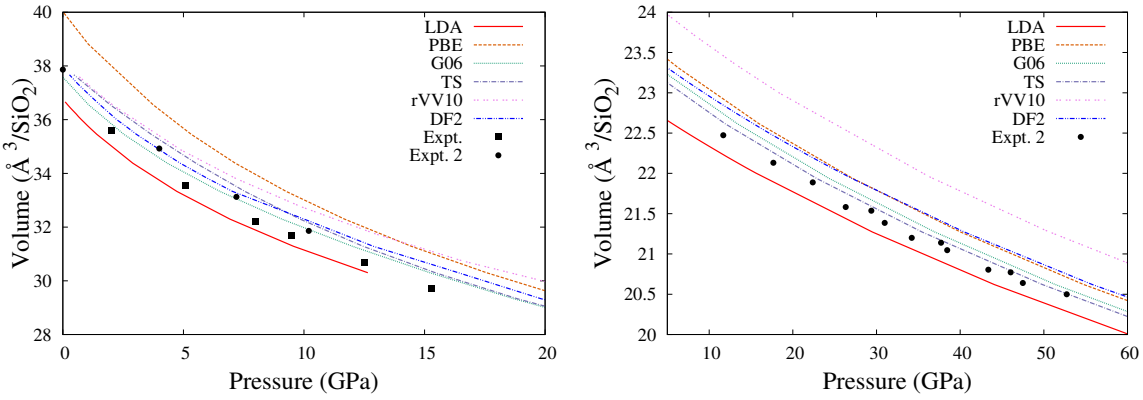
TABLEAU 3.6 – Modules de compressibilités des différentes phases cristallines de SiO_2, calculées en DFT, DFT-D, et vdw-DFT, en GPa. $\chi_B = \sum |B_{calc} - B_{exp}| / N$ (N étant le nombre total de polymorphes et B le module de compressibilité) présente, un indicateur des performances globales de chaque fonctionnelles sur les modules compressibilité.

réduit a été choisi autour du minimum, de manière à s'assurer que l'ajustement est réalisé dans le régime élastique. La convergence du module de compressibilité en fonction du nombre de points dans l'ajustement a également été testée. De cette manière, les résultats présentés sont donnés à $\pm 1 GPa$, ce qui est néanmoins bien inférieur aux incertitudes expérimentales. La comparaison entre les modules de compressibilité calculés et leurs valeurs expérimentales est présentée dans le tableau 3.6 et la figure 3.7.

On remarque que, contrairement aux volumes, les modules de compressibilité calculés ne sont pas améliorés de manière significative par l'ajout des termes de dispersion. Ce constat est en contradiction avec la référence [48], pour laquelle l'erreur moyenne faite sur les modules de compressibilités est réduite par l'inclusion de la dispersion et ne dépasse pas 8%. Notons cependant que cette référence ne présente que des valeurs moyennes et aucune valeur individuelle. Il se peut donc que des variations individuelles comparables à celles observées dans la figure 3.7 soient aussi présentes dans l'étude de Zhang et collaborateurs [48]. Il est également possible que l'écart à l'expérience que nous constatons sur les modules de compressibilité ne concerne que les polymorphes de SiO_2. Une cause possible de cet écart pourrait être l'existence de « modes d'unités rigides » (*rigid unit modes*) dans les polymorphes de SiO_2 [21; 46], qui impliquent des modes mous et donc des énergies de déformation plus faibles que dans les autres matériaux [46]. Notons simplement que, dans notre cas, TS donne des résultats plus éloignés de l'expérience que G06, bien qu'elles appartiennent toute deux à la même famille de fonctionnelles. De même, DF2 est plus proche des valeurs expérimentales que rVV10. Le module de compressibilité étant une mesure de la courbure de la surface d'énergie autour de l'équilibre, les bonnes performances de G06 et DF2 suggèrent que ces fonctionnelles sont les plus aptes à reproduire le comportement des polymorphes de SiO_2 autour du volume d'équilibre.

La figure 3.8 présente les équations d'état du quartz et de la stishovite, sous forme de graphes du volume en fonction de la pression. Concernant le quartz, les résultats LDA sont en bon accord avec la littérature [13], les calculs étant en dessous des points expérimentaux. En revanche, contrairement à la référence [13], qui utilise une autre GGA, nos points PBE ne se trouvent pas en dessous mais au-dessus des données expérimentales. Les deux fonctionnelles DFT-D sont en très bon accord avec l'expérience. Enfin, le bilan est plus mitigé pour les fonctionnelles vdW-DFT. Si DF2 a une précision comparable aux fonctionnelles DFT-D, rVV10 est très éloignée des points expérimentaux, en particulier dans le régime haute pression. Les mêmes tendances peuvent être observées dans le cas de la stishovite, G06 et rVV10 étant respectivement la meilleure et la pire fonctionnelles.

Le fait que les résultats PBE soient en meilleur accord avec l'expérience pour la stishovite que dans le cas du quartz peut être attribué à la plus faible importance des effets de dispersion dans une phase très dense telle que la stishovite.



(a) Quartz (b) Stishovite

FIGURE 3.8 – Équations d'état du quartz et de la stishovite, calculées avec différentes fonctionnelles DFT. Les points notés « Expt. » sont issus de la référence [30] et ceux notés « Expt. 2 » de la référence [4].

Les pressions de transitions entre les différentes phases peuvent être calculées à partir de la pente de la tangente commune à deux courbes $E(V)$. Les résultats de cette construction, appelée « construction de Gibbs », figurent dans le tableau 3.7. On remarque que si les résultats PBE sont en bon accord avec l'expérience, l'ajout d'un terme correctif diminue l'accord des pressions de transitions calculées avec l'expérience. L'exemple est particulièrement frappant sur les pressions de transitions entre quartz et stishovite, qui est presque doublée en DFT-D par rapport à l'expérience. Comme nous l'avons vu, DF2 sous-estime l'énergie de la stishovite, ce qui a pour effet de diminuer la pression de transition entre quartz et stishovite, la rapprochant ainsi de la LDA. En revanche, rVV10 est en relativement bon accord avec l'expérience. Ainsi, l'avantage des méthodes DFT-D et vdW-DFT sur la DFT standard (sans dispersion) dans le calcul des pressions de transition ne semble pas décisif.

TABLEAU 3.7 – Pressions de transitions (en GPa) entre le quartz et la stishovite, et la coésite et la stishovite, calculées avec différentes fonctionnelles d'échange et corrélation.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt
Quartz→stishovite	0.23	7.4	14.9	15.3	6.0	1.9	7.5 ± 0.2 [2]
coésite→stishovite	0.84	7.7	8.1	7.9	6.7		7.2 ± 0.4

3.3 Structures cristallines

Après nous être intéressés aux volumes, énergies et propriétés élastiques, nous allons à présent nous pencher sur la capacité des fonctionnelles testées à reproduire dans le détail la structure cristalline de chaque polymorphe. Le tétrahèdre SiO_4 comme l'octahèdre SiO_6 étant très rigides, nous nous focaliserons sur les angles Si-O-Si et les liaisons Si-O, ainsi que sur les paramètres de mailles.

3.3.1 Faujasite

La faujasite est la forme du zéolithe NaY composée uniquement de SiO_2. Son groupe d'espace est $Fd-3m$, et sa cellule unitaire, telle que définie dans la Ref. [22] contient 144 atomes. Le tableau 3.8 présente les informations structurales obtenues par une relaxation totale (positions atomiques et paramètres de maille) de la géométrie de la cellule unitaire. La taille de la cellule unitaire permet de s'affranchir des effets de taille en utilisant seulement deux points k.

TABLEAU 3.8 – Paramètres structuraux de la faujasite. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3$, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [39]
a	24.208*	24.460	24.379	24.402	24.482	24.396	24.258
V	73.89*	76.22	75.46	75.68	76.42	75.62	74.34
⟨Si-O⟩	1.601*	1.619	1.617	1.618	1.629	1.621	1.608
⟨Si-O-Si⟩	141.8	144.4	143.1	143.2*	141.8	142.2	143.2

Comme évoqué ci-dessus, PBE surestime le volume de 2.5%, alors qu'à l'inverse la LDA le sous-estime de 0.6%. Comparées à PBE, les fonctionnelles incluant la dispersion donnent un meilleur accord avec l'expérience, en réduisant à moins de 2% la surestimation du volume. Notons que rVV10 fait figure d'exception et augmente le volume par rapport à PBE. Notons également qu'à part la LDA, toutes les fonctionnelles présentées ici surestiment la longueur de la liaison Si-O, cette tendance étant encore plus marquée pour les fonctionnelles vdW-DFT. Concernant l'angle Si-O-Si, les fonctionnelles DFT-D sont les plus performantes, tandis que les fonctionnelles vdW-DFT sont comparables à PBE et LDA en terme d'écart à la valeur expérimentale.

3.3.2 Ferrierite

La ferrierite est un zeolithe de plus haute densité que la faujasite [1; 22; 33], de groupe d'espace $Pnnm$, dont la cellule unitaire contient 108 atomes, nécessitant une grille de Monkhorst-Pack $3 \times 2 \times 1$ pour que l'énergie soit convergée. Le tableau 3.9 permet de comparer les différentes fonctionnelles d'échange et corrélation dans la description de la structure atomique de la ferrierite.

TABLEAU 3.9 – Paramètres structuraux de la ferrierite. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3$, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [1; 33; 39]
a	7.412	7.506	7.440	7.421*	7.434	7.409	7.418
b	14.080*	14.247	14.157	14.109	14.151	14.102	14.070
c	18.677	18.915	18.692	18.697*	18.664	18.607	18.713
V	54.14	56.18	54.68	54.38	54.54	54.00	54.24
⟨Si-O⟩	1.596*	1.613	1.613	1.612	1.625	1.618	1.599
⟨Si-O-Si⟩	154.6	154.1*	151.2	150.9	148.8	148.7	153.3

On remarque de nouveau une forte surestimation du volume par PBE (+3.6%), qui est presque complètement corrigée par la prise en compte des effets de dispersion (différence de moins de 1% avec le volume expérimental). Notons que les fonctionnelles vdW-DFT sous-estiment significativement l'angle < Si-O-Si >. Cette tendance est également présente, mais moins marquée, pour les fonctionnelles DFT-D. Par ailleurs, comme dans le cas de la faujasite, toutes les fonctionnelles sauf LDA surestiment la distance Si-O.

3.3.3 Cristobalite

La cristobalite est une phase haute température de SiO_2, de groupe d'espace $P4_12_12$, dont la cellule unitaire comporte 12 atomes [16; 36]. La faible taille de la cellule unitaire nécessite d'utiliser une grille de Monkhorst-Pack $5 \times 5 \times 3$ pour s'affranchir des effets de taille. Le tableau 3.10 présente les performances des différentes fonctionnelles étudiées ici dans la description de la structure atomique de ce polymorphe.

TABLEAU 3.10 – Paramètres structuraux de la α-cristobalite. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3$, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [16; 36]
a	4.955	5.103	4.961*	4.944	4.945	4.953	4.972
c	6.875*	7.145	6.854	6.796	6.823	6.847	6.922
a/c	0.721*	0.714	0.724	0.727	0.725	0.723	0.718
V	42.30*	46.51	42.17	41.52	41.73	41.99	42.78
⟨Si-O⟩	1.607*	1.614	1.617	1.616	1.631	1.622	1.603
⟨Si-O-Si⟩	144.7*	153.0	142.9	141.8	140.0	141.7	146.5

On note la même tendance que pour la faujasite et la ferrierite, à savoir une surestimation de 8% du volume en PBE, et à l'inverse une légère sous-estimation (1%) de ce dernier en LDA, ce qui est en accord avec d'autre études [13; 20]. Par rapport à PBE, l'inclusion des effets de dispersion, tant en DFT-D qu'en vdW-DFT, rapproche les valeurs des paramètres de maille a et c de leurs valeurs expérimentales. En revanche, et contrairement à ce que nous avons vu pour la faujasite et la ferrierite, les méthodes DFT-D et vdW-DFT sous-estiment le volume d'équilibre, alors qu'elles le surestimaient dans les zéolithes. En effet, G06, TS, rVV10 et DF2 donnent des volumes respectivement 2%, 3%, 2.5% et 2.8% en deçà de la valeur expérimentale. Notons cependant que la tendance de ces fonctionnelles à sous-estimer les angles, observée dans les zéolithes, est ici flagrante : G06, TS, rVV10 et DF2 donnent des valeurs moyennes de l'angle Si-O-Si respectivement 2.5%, 3.3%, 4.5% et 3.3% en dessous des valeurs expérimentales. La distance Si-O suit également la même tendance que précédemment observée : elle est surestimée par toutes les fonctionnelles sauf la LDA.

Afin de vérifier le caractère systèmatique de ces tendances, nous avons réalisé une étude de la structure atomique de la cristobalite sous pression. Le faible nombre d'atomes dans la cellule unitaire, ainsi que l'existence de données expérimentales [14] permettent en effet une étude plus poussée de ce polymorphe. Ainsi, les positions atomiques ont été relaxées à différents volumes, les paramètres de maille étant fixés par leurs valeurs expérimentales définies dans la référence [14]. Les résultats sont présentés sur la figure 3.9.

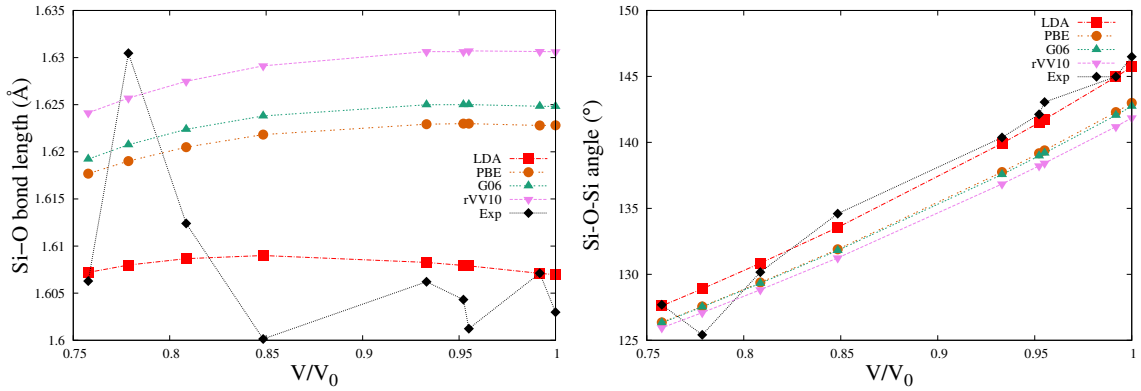


FIGURE 3.9 – Evolution en fonction du volume réduit de la distance moyenne < Si-O > (gauche) et de l'angle moyen < Si-O-Si > (droite) dans la cristobalite.

Quelque soit la pression, la sous-estimation de l'angle moyen < Si-O-Si > est compensée par une surestimation de la distance moyenne < Si-O >. L'effet est encore plus important après une relaxation totale de la structure (positions atomiques et paramètres de maille), comme on le voit dans le tableau 3.10. Ainsi, il semblerait que si les fonctionnelles incluant la dispersion donnent de meilleurs résultats que la GGA standard quant au volume, ce n'est pas grâce à une meilleure description de la structure atomique, mais au contraire à cause d'une compensation d'erreur entre, d'une part, une surestimation des distances Si-O, et d'autre part une sous-estimation de l'angle Si-O-Si.

3.3.4 Quartz

Le quartz est le polymorphe de plus basse énergie. Il appartient au groupe d'espace $P3_121$, les atomes de silicium occupant les positions de Wyckoff 3a, et les oxygènes les 6c. Sa cellule unitaire est composée de 9 atomes, nécessitant une grille Monkhorst-Pack $5\times5\times4$. Le tableau 3.11 présente les résultats obtenus après une relaxation des positions atomiques et des paramètres de mailles par les différentes méthodes DFT.

TABLEAU 3.11 – Paramètres structuraux du α-quartz. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3$, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [10; 30]
a	4.870	5.031	4.911	4.928	4.919*	4.910	4.9160
c	5.423	5.514	5.405*	5.428	5.434	5.417	5.4054
c/a	1.102	1.096	1.101*	1.101*	1.105	1.104	1.1001
V	36.76	40.28	37.62	38.05	37.96	37.70*	37.71
⟨Si-O⟩	1.610*	1.616	1.618	1.616	1.631	1.623	1.609
⟨Si-O-Si⟩	141.2	149.6	141.5	143.2*	140.4	141.2	143.7

On observe les mêmes tendances que pour les précédents polymorphes, à savoir une sous-estimation (de 2.5%) des volumes par la LDA et une surestimation de ceux-ci (de 6.8%) par PBE, en bon accord avec les études plus anciennes [13]. Les méthodes DFT-D corrigent largement l'erreur de PBE, G06 et TS déviant de l'expérience par seulement 0.3% et 1% respectivement. Les fonctionnelles vdW-DFT sont aussi en très bon accord

avec l'expérience, rVV10 ne donnant un volume que de 0.6% supérieur à sa valeur expérimentale. Néanmoins cette amélioration du volume a les mêmes causes que pour les autres polymorphes, à savoir une sous-estimation de l'angle < Si-O-Si >, compensée fortuitement par une surestimation de la distance < Si-O >.

3.3.5 Coésite

La coésite est une phase dense, formée à haute pression. Sa cellule unitaire contient 48 atomes, agencés suivant le groupe d'espace $C12/c1$. Malgré la taille de la cellule unitaire, la coésite requiert une grille Monkhorst-Pack $4 \times 2 \times 4$. Les performances des différentes fonctionnelles dans la description de la structure atomique de la coésite sont présentées dans le tableau 3.12.

TABLEAU 3.12 – Paramètres structuraux de la coésite. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3$, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [23; 29]
a	7.080	7.237	7.130*	7.179	7.188	7.150	7.136
b	12.320	12.481	12.393*	12.430	12.481	12.428	12.369
c	7.152	7.220	7.189*	7.197	7.242	7.209	7.174
c/a	1.010	0.998	1.008*	1.002	1.008	1.008	1.005
c/b	0.581	0.579	0.580*	0.579	0.580	0.580	0.580
V	33.61	35.28	34.27*	34.71	35.02	34.53	34.23
⟨Si-O⟩	1.609	1.622	1.617	1.616*	1.630	1.622	1.614
⟨Si-O-Si⟩	149.6	153.1	150.4	151.4*	149.8	149.7	151.0

Ici aussi, la LDA sous-estime le volume, ainsi que la distance Si-O. Nos valeurs PBE pour le volume et les paramètres de maille sont en très bon accord avec [13] (PW91), confirmant le fait que les fonctionnelles GGA surestiment le volume de la coésite par 3%. Les fonctionnelles corrigées de la dispersion suivent la même tendance et surestiment le volume, mais néanmoins à des degrés divers. Ainsi, si rVV10 conduit à un volume 2.3% plus élevé que la valeur expérimentale, le volume calculé par G06 n'est supérieur que de 0.1% par rapport à l'expérience. Notons que si la distance moyenne < Si-O > est toujours surestimée, l'angle moyen < Si-O-Si > est plus proches de la valeur expérimentale que pour les autres polymorphes. Nous attribuons ceci au fait que la dispersion joue un rôle moins important dans une phase dense comme la coésite. Ceci nous permet de comparer plus aisément les fonctionnelles entre elles en nous focalisant sur les paramètres de maille et le volume, et l'on constate que les fonctionnelles DFT-D donnent les meilleurs résultats, G06 étant la fonctionnelle la plus performante.

3.3.6 Stishovite

La stishovite diffère significativement des autres polymorphes, dans la mesure où le silicium y est en coordinance six, alors qu'il est entouré de seulement quatre oxygènes dans les autres structures. La stishovite a une structure orthorhombique, de groupe d'espace $P4_2/mnm$, avec six atomes dans la maille unitaire, requérant une grille de points k $5 \times 5 \times 5$. Les résultats des relaxations de structure sont présentés dans le tableau 3.13.

TABLEAU 3.13 – Paramètres structuraux de la stishovite. Les longueurs sont en Å, les volumes en Å^3, et les angles en degrés. Les étoiles indiquent les valeurs qui se rapprochent le plus de l'expérience.

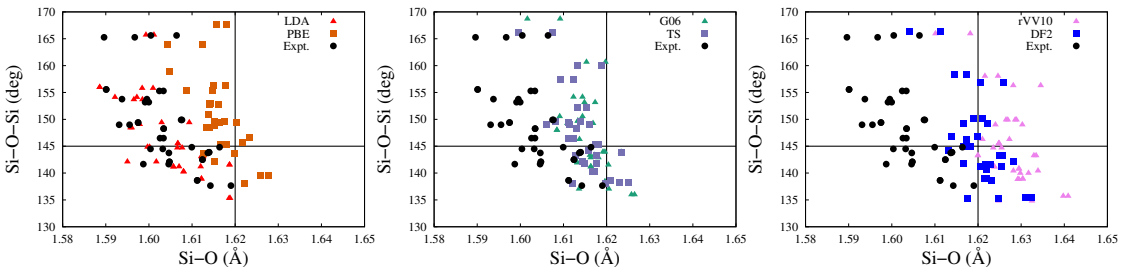
	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt. [5; 8]
a	4.155	4.220	4.204	4.199*	4.240	4.240	4.180
c	2.663	2.678	2.674	2.666*	2.702	2.707	2.668
c/a	0.641	0.635	0.636	0.635	0.637*	0.640	0.638
V	22.99	23.84	23.63	23.51*	24.32	24.33	23.31
⟨Si-O⟩	1.775	1.799	1.793	1.790*	1.810	1.792	1.786
⟨Si-O-Si⟩	130.6*	130.7	130.7	130.8	130.6*	130.6*	130.6

On constate une surestimation du volume avec toutes les fonctionnelles sauf la LDA. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où les méthodes DFT-D et vdW-DFT surestiment la distance < Si-O >, tout en donnant des angles < Si-O-Si > très proches de l'expérience. Ceci conforte la discussion amorcée avec la coésite, à savoir que les effets de la dispersion semblent moins importants dans les phases denses de SiO_2.

Notons que les résultats LDA et PBE sont en accord avec ceux de Demuth *et al.* [13]. Les quelques faibles différences (volume GGA et LDA de 23.84 Å et 22.99 Å respectivement ici, contre 24.26 et 23.14 Å dans la référence [13]) peuvent s'expliquer par le fait que nous avons utilisé une grille de points k plus dense ($5 \times 5 \times 5$ contre $3 \times 3 \times 3$).

3.4 Conclusion

Afin de confirmer notre hypothèse selon laquelle les fonctionnelles DFT-D et vdW-DFT conduisent à des volumes proches des résultats expérimentaux au prix d'une compensation d'erreur entre surestimation des distances Si-O et sous-estimation des angles Si-O-Si, nous avons tracé, pour l'ensemble des paires Si-O et des triplets Si-O-Si individuels, les angles Si-O-Si en fonction des distances Si-O, calculés avec chaque famille de fonctionnelle. Les résultats sont présentés sur la figure 3.10.



(a) DFT (b) DFT-D (c) vdW-DFT

FIGURE 3.10 – Angles Si-O-Si (en degrés), en fonction de la distance Si-O (en Å), en GGA et LDA (à gauche), DFT-D (milieu) et vdW-DFT. Les lignes verticales et horizontales ne sont que des guides pour les yeux.

On constate bien un décalage général vers les angles plus faibles et les distances plus élevées, confirmant ainsi notre hypothèse d'une compensation d'erreur. Ainsi, si l'ajout de la dispersion, que ce soit en DFT-D ou en vdW-DFT, a un effet positif sur les énergies, les volumes, et, dans une moindre mesure, les équations d'états, la structure atomique

n'est en revanche pas améliorée. De manière surprenante, ce sont les fonctionnelles DFT-D qui fournissent la meilleure description globale des polymorphes de SiO_2, bien qu'elles soient conceptuellement plus simples et plus empiriques que les fonctionnelles vdW-DFT. En conclusion, cette étude nous montre que les effets de van de Waals jouent un rôle important dans la physique des polymorphes de SiO_2, et doivent donc être pris en compte afin d'améliorer la description des systèmes silicatés, que ce soit lors de calculs *ab initio* (études des verres, des zéolithes...), ou de la création de potentiels classiques. Toutefois, aucune fonctionnelle DFT ne semble à ce jour capable d'inclure précisément ces effets, ce qui ouvre la voie à de futurs développements méthodologiques.

3.5 Références

[1] A.ALBERTI, AND C.SABELLI. Statistical and true symmetry of ferrierite : possible absence of straight t-o-t bridging bonds. *Zeitschrift fur Kristallographie 178* (1987), 249–256. 52

[2] AKAOGI, M., AND NAVROTSKY, A. The quartz-coesite-stishovite transformations : new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. *Physics of the Earth and Planetary Interiors 36*, 2 (1984), 124–134. 51

[3] AKAOGI, M., YUSA, H., SHIRAISHI, K., AND SUZUKI, T. Thermodynamic properties of -quartz, coesite, and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ALL SERIES- 100* (1995), 22–337. 44

[4] ANDRAULT, D., ANGEL, R. J., MOSENFELDER, J. L., AND LE BIHAN, T. Equation of state of stishovite to lower mantle pressures. *American Mineralogist 88*, 2-3 (2003), 301–307. 50, 51

[5] ANDRAULT, D., FIQUET, G., GUYOT, F., AND HANFLAND, M. Pressure-induced landau-type transition in stishovite. *Science 282*, 5389 (1998), 720–724. 50, 56

[6] ANGEL, R. J., SHAW, C. S. J., AND GIBBS, G. V. Compression mechanisms of coesite. *Physics and Chemistry of Minerals 30*, 3 (2003), 167–176. 50

[7] BOSE, K., AND GANGULY, J. Quartz-coesite transition revisited : Reversed experimental determination at 500-1200 °c and retrieved thermochemical properties. *American Mineralogist 80*, 3-4 (1995), 231–238. 44

[8] BRAZHKIN, V., MCNEIL, L., GRIMSDITCH, M., BENDELIANI, N., DYUZHEVA, T., AND LITYAGINA, L. Elastic constants of stishovite up to its amorphization temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter 17*, 12 (2005), 1869. 50, 56

[9] BRAZHKIN, V. V., MCNEIL, L. E., GRIMSDITCH, M., BENDELIANI, N. A., DYUZHEVA, T. I., AND LITYAGINA, L. M. Elastic constants of stishovite up to its amorphization temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter 17*, 12 (2005), 1869. 50

[10] CALDERON, E., GAUTHIER, M., DECREMPS, F., HAMEL, G., SYFOSSE, G., AND POLIAN, A. Complete determination of the elastic moduli of α-quartz under hydrostatic pressure up to 1 GPa : an ultrasonic study. *Journal of Physics : Condensed Matter 19*, 43 (2007), 436228. 50, 54

[11] CLARK, S. J., SEGALL, M. D., PICKARD, C. J., HASNIP, P. J., PROBERT, M. J., REFSON, K., AND PAYNE, M. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristall. 220* (2005), 567–570. 41

[12] COLLIGAN, M., FORSTER, P. M., CHEETHAM, A. K., LEE, Y., VOGT, T., AND HRILJAC, J. A. Synchrotron x-ray powder diffraction and computational investigation of purely siliceous zeolite y under pressure. *Journal of the American Chemical Society 126*, 38 (2004), 12015–12022. 50

[13] DEMUTH, T., JEANVOINE, Y., HAFNER, J., AND ANGYAN, J. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics : Condensed Matter 11*, 19 (1999), 3833. 41, 43, 44, 46, 50, 53, 54, 55, 56

[14] DERA, P., LAZARZ, J., PRAKAPENKA, V., BARKLEY, M., AND DOWNS, R. New insights into the high-pressure polymorphism of SiO_2 cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals 38*, 7 (2011), 517–529. 53

[15] DION, M., RYDBERG, H., SCHRÖDER, E., LANGRETH, D. C., AND LUNDQVIST, B. I. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters 92*, 24 (2004), 246401. 41

[16] DOWNS, R., AND PALMER, D. The pressure behavior of α-cristobalite. *Am Mineral 79* (1994), 9–14. 50, 53

[17] DRIVER, K., COHEN, R., WU, Z., MILITZER, B., RÍOS, P. L., TOWLER, M., NEEDS, R., AND WILKINS, J. Quantum monte carlo computations of phase stability, equations of state, and elasticity of high-pressure silica. *Proceedings of the National Academy of Sciences 107*, 21 (2010), 9519–9524. 41, 49

[18] GIANNOZZI, P., BARONI, S., BONINI, N., CALANDRA, M., CAR, R., CAVAZZONI, C., CERESOLI, D., CHIAROTTI, G. L., COCOCCIONI, M., DABO, I., ET AL. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter 21*, 39 (2009), 395502. 41

[19] GOBRE, V. V., AND TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der waals interactions in nanostructured materials. *Nature communications 4* (2013). 41

[20] HAMANN, D. Generalized gradient theory for silica phase transitions. *Physical Review Letters 76*, 4 (1996), 660. 41, 42, 44, 46, 53

[21] HAMMONDS, K. D., DOVE, M. T., GIDDY, A. P., HEINE, V., AND WINKLER, B. Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *American Mineralogist 81*, 9-10 (1996), 1057–1079. 50

[22] HRILJAC, J., EDDY, M., CHEETHAM, A., DONOHUE, J., AND RAY, G. Powder neutron diffraction and ^{29}Si MAS-NMR studies of siliceous zeolite-Y. *Journal of Solid State Chemistry 106*, 1 (1993), 66–72. 52

[23] KIMIZUKA, H., OGATA, S., AND LI, J. Hydrostatic compression and high-pressure elastic constants of coesite silica. *Journal of Applied Physics 103*, 5 (2008), 053506. 50, 55

[24] KLIMEŠ, J., BOWLER, D. R., AND MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics : Condensed Matter 22*, 2 (2009), 022201. 41

[25] KLIMEŠ, J., BOWLER, D. R., AND MICHAELIDES, A. Van der waals density functionals applied to solids. *Physical Review B 83*, 19 (2011), 195131. 41

[26] KROES, G.-J. Towards chemically accurate simulation of molecule–surface reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics 14*, 43 (2012), 14966–14981. 41

[27] KWEE, H., ZHANG, S., AND KRAKAUER, H. Finite-size correction in many-body electronic structure calculations. *Phys. Rev. Lett. 100* (Mar 2008), 126404. 47

[28] LEE, K., MURRAY, É. D., KONG, L., LUNDQVIST, B. I., AND LANGRETH, D. C. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B 82*, 8 (2010), 081101. 41

[29] LEVIEN, L., AND PREWITT, C. T. High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *American Mineralogist 66*, 3-4 (1981), 324–333. 50, 55

[30] LEVIEN, L., PREWITT, C. T., AND WEIDNER, D. J. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist 65*, 9-10 (1980), 920–930. 50, 51, 54

[31] MAO, H., SUNDMAN, B., WANG, Z., AND SAXENA, S. Volumetric properties and phase relations of silica — thermodynamic assessment. *Journal of Alloys and Compounds 327*, 1–2 (2001), 253 – 262. 44, 46, 49, 50

[32] MAROM, N., DISTASIO, R. A., ATALLA, V., LEVCHENKO, S., REILLY, A. M., CHELIKOWSKY, J. R., LEISEROWITZ, L., AND TKATCHENKO, A. Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism. *Angewandte Chemie International Edition 52*, 26 (2013), 6629–6632. 41, 47

[33] MORRIS, R. E., WEIGEL, S. J., HENSON, N. J., BULL, L. M., JANICKE, M. T., CHMELKA, B. F., AND CHEETHAM, A. K. A synchrotron x-ray diffraction, neutron diffraction, ^{29}Si MAS-NMR, and computational study of the siliceous form of zeolite ferrierite. *Journal of the American Chemical Society 116*, 26 (1994), 11849–11855. 52

[34] MURNAGHAN, F. D. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics 59*, 2 (1937), pp. 235–260. 49

[35] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences 30*, 9 (1944), 244–247. 49

[36] PABST, W., AND GREGOROVÁ, E. Elastic properties of silica polymorphs–a review. *Ceramics-Silikaty 57* (2013). 50, 53

[37] PETROVIC, I., NAVROTSKY, A., DAVIS, M. E., AND ZONES, S. I. Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites. *Chemistry of Materials 5*, 12 (1993), 1805–1813. 43, 44, 46, 49, 50

[38] PICCIONE, P. M., LABERTY, C., YANG, S., CAMBLOR, M. A., NAVROTSKY, A., AND DAVIS, M. E. Thermochemistry of pure-silica zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B 104*, 43 (2000), 10001–10011. 44, 46, 48, 49, 50

[39] PROFETA, M., MAURI, F., AND PICKARD, C. J. Accurate first principles prediction of 17o NMR parameters in SiO_2 : assignment of the zeolite ferrierite spectrum. *Journal of the American Chemical Society 125*, 2 (2003), 541–548. 52

[40] REILLY, A. M., AND TKATCHENKO, A. Role of dispersion interactions in the polymorphism and entropic stabilization of the aspirin crystal. *Physical review letters 113*, 5 (2014), 055701. 41

[41] RICHET, P., BOTTINGA, Y., DENIELOU, L., PETITET, J., AND TEQUI, C. Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO_2 : drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 k and a review from 0 to 2000 k. *Geochimica et Cosmochimica Acta 46*, 12 (1982), 2639–2658. 43, 46, 48, 49, 50

[42] ROBIE, R. A., AND HEMINGWAY, B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 k and 1 bar (10ˆ 5 pascals) pressure and at higher temperatures. Tech. rep., USGPO ; For sale by US Geological Survey, Information Services„ 1995. 44

[43] ROMÁN-PÉREZ, G., AND SOLER, J. M. Efficient implementation of a van der waals density functional : application to double-wall carbon nanotubes. *Physical review letters 103*, 9 (2009), 096102. 41

[44] ROSS, N. L., SHU, J., AND HAZEN, R. M. High-pressure crystal chemistry of stishovite. *American mineralogist 75*, 7-8 (1990), 739–747. 50

[45] SABATINI, R., KÜÇÜKBENLI, E., KOLB, B., THONHAUSER, T., AND DE GIRONCOLI, S. Structural evolution of amino acid crystals under stress from a non-empirical density functional. *Journal of Physics : Condensed Matter 24*, 42 (2012), 424209. 41

[46] TAUTZ, F. S., HEINE, V., DOVE, M. T., AND CHEN, X. Rigid unit modes in the molecular dynamics simulation of quartz and the incommensurate phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals 18*, 5 (1991), 326–336. 50

[47] THONHAUSER, T., COOPER, V. R., LI, S., PUZDER, A., HYLDGAARD, P., AND LANGRETH, D. C. Van der waals density functional : Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B 76*, 12 (2007), 125112. 41

[48] ZHANG, G.-X., TKATCHENKO, A., PAIER, J., APPEL, H., AND SCHEFFLER, M. Van der waals interactions in ionic and semiconductor solids. *Physical review letters 107*, 24 (2011), 245501. 41, 47, 50

Chapitre 4

Polymorphisme de B_2O_3 et lien avec la structure vitreuse

« *Energy is a very subtle concept. It is very, very difficult to get right.* »

Richard Feynman

Sommaire

4.1 Étude par théorie de la fonctionnelle de la densité 62
4.1.1 Étude des polymorphes connus : B_2O_3-I et B_2O_3-II 62
4.1.2 Propriétés électroniques 65
4.1.3 Étude du polymorphisme basse densité 70
4.2 Étude par Monte Carlo quantique 75
4.2.1 B_2O_3-I 76
4.2.2 T10 78
4.3 Discussion 80
4.4 Lien avec le verre de B_2O_3 80
4.5 Conclusion 87
4.6 Références 88

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les performances de différentes méthodes *ab initio* sur les polymorphes de SiO_2. Nous avons vu que les fonctionnelles DFT tenant compte des effets de dispersion décrivaient mieux les densités et énergies relatives de ces polymorphes que la LDA et la GGA. Par ailleurs, nous avons vu que le QMC était en très bon accord avec l'expérience, et pouvait donc servir de référence. Nous allons à présent réaliser le même type d'étude sur B_2O_3, mais nos motivations sont ici légèrement différentes de ce qu'elles étaient pour SiO_2.

Dans le cas de SiO_2, l'existence d'un grand nombre de polymorphes était avérée, l'enjeu principal était de trouver la méthode *ab initio* qui reproduisait le plus fidèlement possible les données expérimentales. Pour B_2O_3, des polymorphes de basse énergie ont été prédits par des méthodes numériques [8; 12; 23; 24], mais jamais observés expérimentalement. Il ne s'agit donc plus seulement de reproduire des données expérimentales existantes, mais de fournir une description *ab initio* quantitativement correcte du polymorphisme de B_2O_3, pouvant servir de référence à de possibles travaux expérimentaux. Or, comme l'a montré Engberg [6], le polymorphisme connu de B_2O_3 est particulièrement mal décrit en DFT, la LDA prédisant la phase haute pression B_2O_3-II (où le bore est en coordinence quatre) comme étant le polymorphe de plus basse énergie, alors que PBE surestime le volume de B_2O_3-I par près de 10%. Nous allons donc, dans un premier temps, comparer les résultats de calculs réalisés avec différentes fonctionnelles aux données expérimentales, comme nous l'avions fait pour SiO_2. Dans un second temps, nous verrons comment l'usage de différentes fonctionnelles modifie les prédictions de Ferlat *et al.* [8], et nous tenterons par la même occasion d'affiner ces dernières. La référence [3] a démontré que les polymorphes prédits de B_2O_3 pouvaient avoir des propriétés élastiques et mécaniques remarquables, et des prédictions fiables de structures cristallines permettraient de faciliter les prédictions de propriétés, notamment mécaniques, de ces polymorphes tout en approfondissant le lien supposé entre polymorphisme et anomalie de cristallisation [8; 12].

Une fois que nous aurons analysé en détail le polymorphisme de B_2O_3, nous nous intéresserons aux possibles similitudes structurales entre ces cristaux et le verre. Il a été démontré que le facteur de structure (et la fonction de distribution radiale) ne permettait que faiblement de discriminer entre plusieurs structures [8], et nous utiliserons donc une autre méthode, basée sur la quantification de l'environnement angulaire local [4], afin de comparer les configurations vitreuses et cristallines entre elles.

4.1 Étude par théorie de la fonctionnelle de la densité

4.1.1 Étude des polymorphes connus : B_2O_3-I et B_2O_3-II

Les calculs LDA, DF2, et rVV10 ont été réalisés avec le code Quantum ESPRESSO, et ceux utilisant les fonctionnelles PBE, G06 et TS avec CASTEP. Nous avons utilisé des pseudo-potentiels ultrasofts avec une énergie de coupure de 1020 eV, et des grilles de points k Monkhorst-Pack $4\times4\times4$ et $5\times5\times5$ pour B_2O_3-II et B_2O_3-I respectivement. Nous nous sommes assurés que les deux codes donnaient des résultats comparables pour une même fonctionnelle, indépendamment du pseudo-potentiel (voir figure A.1 en annexe). La différence entre le ZPE de B_2O_3-II et celui de B_2O_3-I étant de -0.16 kcal/mol^{-1} B_2O_3 (soit 7 meV/f.u.), elle ne modifie pas significativement les résultats, qui sont présentés ici sans inclure le ZPE.

Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les paramètres de maille et modules de compressibilité de B_2O_3-I et B_2O_3-II respectivement, calculés avec différentes fonctionnelles d'échange

et corrélation. Les module de compressibilités sont obtenus, comme pour SiO_2, par ajustement des données $E(V)$ à l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats sont présentés sur la figure 4.1. Il est possible de déduire les pression de transitions entre B_2O_3-I et B_2O_3-II à partir de ces courbes, en calculant le coefficient directeur de la droite tangente aux deux courbes (construction de Gibbs). Les valeurs expérimentales des modules de compressibilités sont extraites des références [2] et [21], et comparées à nos résultats numériques dans le tableau 4.3.

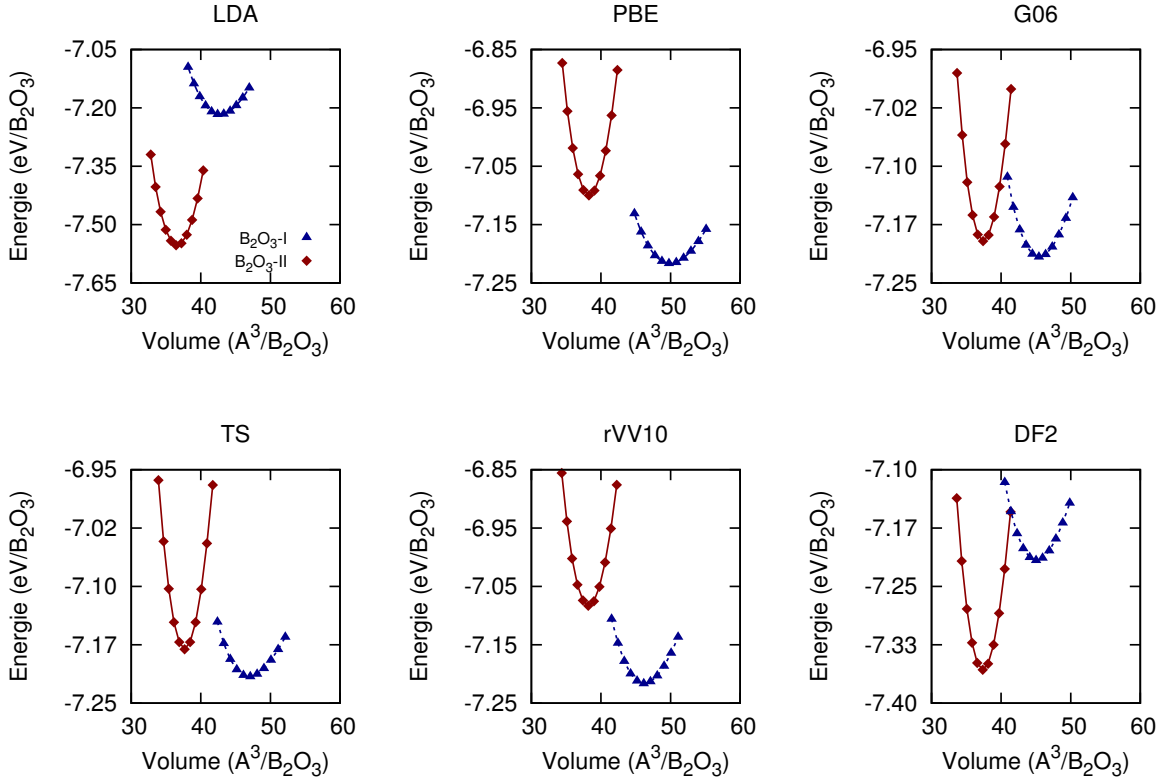


FIGURE 4.1 – Courbes représentant l'énergie (en eV par B_2O_3) en fonction du volume (en Å^3 par B_2O_3) pour B_2O_3-I (triangles bleus) et B_2O_3-II (losanges rouges), calculées avec différentes fonctionnelles d'échange et corrélation. L'énergie de point zéro n'est pas incluse.

Sur le plan énergétique, on remarque le même type de comportement que pour SiO_2 dans le cas du quartz et de la stishovite : les fonctionnelles LDA et DF2 sous-estiment l'énergie de B_2O_3-II, et placent cette phase haute pression à une énergie inférieure à celle de B_2O_3-I. Les autres fonctionnelles, en revanche, sont en accord avec l'expérience et placent B_2O_3-II à une énergie supérieur à B_2O_3-I (voir tableau 4.2). Sur la différence d'énergie entre B_2O_3-II et B_2O_3-I, nos calculs LDA (-8.0 kcal/mol^{-1} B_2O_3) et PBE (2.5 kcal/mol^{-1} B_2O_3) sont en bon accord avec ceux réalisés avec les fonctionnelles LDA et PW91 par Engberg [6] (-6.5 kcal/mol^{-1} B_2O_3 et 2.4 kcal/mol^{-1} B_2O_3 respectivement). L'absence de données thermo-chimiques ne nous permet toutefois pas de conclure de manière définitive quant aux performances énergétiques des fonctionnelles testées ici.

Au niveau structural, les tendances des fonctionnelles sont les mêmes que dans SiO_2 : les variations d'une fonctionnelle à une autre sont plus importantes pour la phase plus basse pression (ici B_2O_3-I), alors que pour la phase haute pression les différentes fonctionnelles donnent des résultats proches, G06 et DF2 ayant le meilleur accord avec l'expérience. La LDA mise à part, toutes les fonctionnelles aboutissent à des distances B-O

TABLEAU 4.1 – Paramètres de maille, module de compressibilité, angle B-O-B moyen, et distance B-O moyenne de B_2O_3-I, calculés avec différentes fonctionnelles DFT. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3/B_2O_3$, les pressions en GPa, et les angles en degrés. Les valeurs qui présentent le meilleur accord avec l'expérience sont marquées par une étoile.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt.
a	4.290	4.403	4.352*	4.370	4.370	4.358	4.336[5]
b	4.290	4.403	4.352*	4.370	4.370	4.358	4.336[5]
c	8.058	8.893	8.310	8.546	8.389	8.367*	8.340[5]
V	42.4	49.8	45.4*	47.1	46.1	45.0	45.3
B	63.6	42.1	57.7	37.6	60.2	56.5*	40[21] - 55 ± 15[2]
$\langle BO \rangle$	1.364*	1.375	1.374	1.374	1.377	1.375	1.368[5]
$\langle BOB \rangle$	131.94	135.68	132.42	133.60	133.16	133.05*	132.95[5]

TABLEAU 4.2 – Paramètres de maille, module de compressibilité, angle B-O-B moyen, distance B-O moyenne et énergie relative à B_2O_3-I de B_2O_3-II, calculés avec différentes fonctionnelles DFT. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3/B_2O_3$, les pressions en GPa, les angles en degrés et les énergies en kcal.mol^{-1} B_2O_3. Les valeurs qui présentent le meilleur accord avec l'expérience sont marquées par une étoile. Les énergies de point zéro, calculées avec la fonctionnelle PBE, sont incluses dans la différence d'énergie.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt.
a	4.576	4.669	4.617	4.635	4.653	4.613*	4.613[2]
b	7.772	7.871	7.816*	7.838	7.868	7.828	7.803[2]
c	4.098	4.164	4.147	4.148	4.171	4.137*	4.129[2]
V	36.6	38.3	37.4*	37.7	38.2	37.4*	37.2
B	173.8	172.3	163.8	169.4	169.7*	169.1	90 ± 15[2] -170[21]
ΔE	-8.0	2.5	0.3	0.6	2.9	-3.4	
$\langle BO \rangle$	1.465	1.457	1.461	1.486	1.475*	1.480	1.472
$\langle BOB \rangle$	121.50	126.1	122.87	126.6	121.43	125.86*	124.94

comparables, et on ne constate *a priori* pas de compensation d'erreur comme cela était le cas pour SiO_2. Nous reviendrons sur ce point par la suite lorsque nous étudierons les polymorphes prédits numériquement.

TABLEAU 4.3 – Pressions de transition entre B_2O_3-I et B_2O_3-II, en GPa, calculées par la construction de Gibbs.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	Expt.[2; 17; 21]
P	-10.2	2.7	1.6	1.3	2.7	-6.8	1.8

Concernant les pressions de transitions entre les deux phases, nos calculs sont en bon accord avec l'extrapolation des valeurs expérimentales à 0 K[2; 17; 21], sauf avec les fonctionnelles LDA ou DF2 où la pression de transition est négative à cause de la sous-estimation de l'énergie de B_2O_3-II. La différence de l'ordre de 0.4 GPa entre notre valeur PBE et celle de Engberg [6] (3.1 ± 0.7 GPa) peut être attribuée à l'utilisation de différentes fonctionnelles GGA (PBE dans notre cas et PW91 dans celui d'Engberg). Par ailleurs, les modules de compressibilité calculés à partir de l'ajustement à l'équation de Murnaghan sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles.

On remarque donc que les fonctionnelles G06, TS, et rVV10 corrigent les manquements de la LDA et de PBE. Les volumes calculés sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement, et l'ordre énergétique des polymorphes est respecté. La fonctionnelle DF2 ne reproduit pas fidèlement ce dernier point, mais elle offre une très bonne description de la structure des deux polymorphes. Des similitudes apparaissent donc entre B_2O_3 et SiO_2 : dans ces deux systèmes, LDA et DF2 décrivent la phase de plus haute coordinence comme celle de plus basse énergie. Notons toutefois que ces fonctionnelles présentaient un bon accord avec l'expérience dans les phases les moins denses et de même coordinence de SiO_2, et elles pourraient donc être fiables pour l'étude du polymorphisme de basse densité de B_2O_3, où le bore est toujours en coordinence triple.

4.1.2 Propriétés électroniques

Afin de comprendre en quoi les effets de van der Waals jouent un rôle dans la description *ab initio* des systèmes de B_2O_3, nous allons comparer les propriétés électroniques du polymorphe de plus basse pression B_2O_3-I, calculées avec différentes fonctionnelles. En effet la forte différence d'électronégativité entre le bore et l'oxygène induit une polarisation de la liaison B-O, pour laquelle les effets de dispersion peuvent-être significatifs. Les méthodes DFT-D n'induisent pas directement de variation de la densité électronique [1], et nous allons donc nous limiter à une comparaison des méthodes vdW-DFT et DFT. Notre but étant d'évaluer dans quelle mesure les prédictions de Ferlat *et al.* [8], réalisées avec PBE, sont dépendantes de la fonctionnelle utilisée, nous allons systématiquement comparer les performances des fonctionnelles à celles de PBE.

Nous allons commencer par rappeler quelques résultats expérimentaux de manière à nous doter de critères permettant de comparer les fonctionnelles entre elles, avant de présenter les résultats de cette comparaison.

1. Leur impact sur les propriétés électroniques est indirect, via la modification des distances interatomiques. Sur ce point, voir la référence [25].

Données expérimentales

Joyner et Hercules [14] se sont livrés à une étude expérimentale extensive de la structure électronique de B_2O_3-I. Ils ont en particulier réalisé des expériences de spectroscopie de photo-émission par rayons X (XPS, pour *X-ray Photoemission Spectroscopy*, aussi appelée ESCA pour *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), qui permettent de sonder expérimentalement la valence d'un élément au sein d'un matériau. Leur analyse montre d'une part une hybridation sp^2 du bore, et d'autre part un peuplement plus important des orbitales $2p$ de l'oxygène par rapport à son état fondamental atomique. L'écart entre les rapports des aires des pics XPS calculés et mesurés (voir tableau 4.4) s'explique par la nature partielle de l'hybridation dans le système réel.

TABLEAU 4.4 – Rapports des aires des pics XPS de B_2O_3-I, calculés pour différentes configurations électroniques dans la référence [19], et mesurés expérimentalement par Joyner et Hercules [14]. Ce tableau est adapté du tableau I de la référence [14].

	O $2s$/B $2p$	O $2s$/O $2p$
	Théorie	
État fondamental atomique	1.32	7.3
Configuration avec hybridation sp^2	3.29	2.9
	Experience	
	2.9	3.3

Joyner et Hercules démontrent également le caractère partiellement ionique de la liaison B-O, via un transfert de charge du bore vers l'oxygène.

Ce rappel des données expérimentales nous permet de préciser les critères selon lesquels nous allons comparer les différentes fonctionnelles : i) le transfert de charge du bore vers l'oxygène, ii) le peuplement des orbitales liantes mais aussi de celle non liante de l'oxygène, et iii) la nature partiellement covalente de la liaison B-O. Le point iii) peut être traité en utilisant la fonction de localisation électronique (ELF, voir annexe), alors que les points i) et ii) le sont en comparant les densités électroniques. Nous allons dans un premier temps étudier la nature de la liaison B-O dans B_2O_3-I au moyen de l'ELF, et dans un second temps nous nous intéresserons aux différences de densités électroniques calculées avec différentes fonctionnelles.

Sur la nature de la liaison B-O

Nous avons tenté de caractériser la liaison B-O en calculant la fonction de localisation électronique (ELF), telle que définie en 1994 par Savin *et al.* [20]. Bien qu'une analyse quantitative de l'ELF requiert un calcul *all electrons*, il a été démontré que l'utilisation de pseudo-potentiels n'était pas une source d'erreur qualitative [15]. Notons toutefois que dans notre cas les électrons $1s$ sont, par construction, inclus dans les états de coeur gelés du pseudo-potentiel, ce qui implique que tous les électrons du pseudo-atome de bore participent à une liaison et que l'ELF est nulle à l'emplacement de l'atome de bore. Nous avons constaté que dans ce système l'ELF ne dépend que faiblement de la fonctionnelle utilisée, aussi, pour plus de concision, nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec la fonctionnelle rVV10.

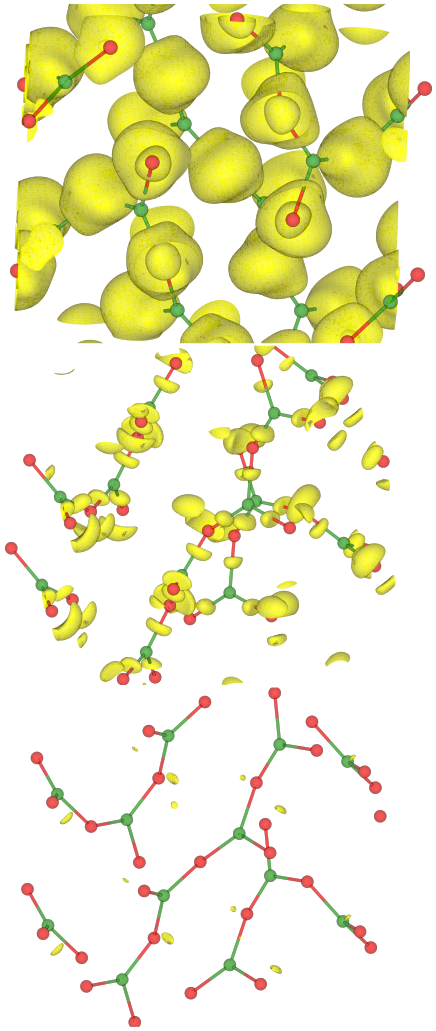


FIGURE 4.2 – Isosurfaces présentant l'ELF calculée en rVV10 sur le cristal B_2O_3-I, pour une valeur de 0.75 (en haut), 0.85 (au milieu), et 0.91 (en bas). Les atomes de bore sont présentés en vert, ceux d'oxygène en rouge, et l'isosurface présentant l'ELF en jaune.

On observe sur la figure 4.2, pour une isovaleur de 0.75, un domaine entourant l'atome d'oxygène, et composé de trois lobes : deux sont dirigés vers les atomes de bore voisins, et le dernier est dirigé à 120°des deux premiers. Ces lobes se décomposent ensuite en trois attracteurs séparés : deux liants, situés à mi-distance entre les atomes de bore et d'oxygènes, et un non liant. Au delà de 0.9, les deux attracteurs liants disparaissent, et l'attracteur non liant se réduit alors à un attracteur ponctuel (*non-bonding point attractor*). En suivant l'analyse faite dans la référence [20], nous attribuons les deux attracteurs liants à une liaison de type covalente ou dipolaire [2]. Ainsi, le calcul de l'ELF tend à montrer que la liaison B-O serait covalente et polaire, mais pas ionique. La distinction entre liaison polaire (*dative bond*), et liaison ionique (*ionic bond*) est néanmoins floue, dans la mesure où toutes deux impliquent un transfert de charge d'un atome vers un autre. Notons simplement que la différence d'électronégativités entre bore et oxygène est de 1.4, plaçant ainsi la liaison B-O parmi les systèmes polaires, d'après la classification de Pauling.

Le fait que toutes les fonctionnelles aboutissent à des ELF similaires montre que le transfert de charge du bore vers l'oxygène est qualitativement reproduit par toutes les méthodes. Ceci ne signifie cependant pas que toutes les fonctionnelles aboutissent à la même structure électronique, comme nous allons le voir à présent en comparant les densités de charge.

PBE vs LDA

La figure 4.3 présente la différence entre la densité électronique calculée avec la fonctionelle PBE et celle calculée avec la LDA. On remarque que PBE tend à localiser davantage les électrons sur l'orbitale non liante de l'oxygène, alors que la LDA induit une densité plus élevée à la fois sur l'atome de bore, et le long des liaisons bore-oxygène. Il semblerait donc qu'entre la LDA et la GGA-PBE, ce soit cette dernière qui reproduise le plus fidèlement la structure électronique expérimentale, la LDA ne semblant pas reproduire correctement le peuplement de l'orbitale non liante de l'oxygène.

PBE vs rVV10

Sur la figure 4.4, on peut observer la différence entre la densité électronique calculée par GGA, et celle calculée par rVV10. Les deux fonctionnelles ont une densité non nulle au niveau de l'orbitale non liante de l'oxygène, et reproduisent donc bien le peuplement de cette orbitale. On note toutefois que PBE place la charge dans cette direction à une plus grande distance du noyau que rVV10. On en déduit donc que rVV10 peuple moins l'orbitale non liante de l'oxygène que PBE, et redistribue cette charge sur les orbitales liantes.

Concernant l'atome de bore, on remarque que PBE place davantage de charge dans le plan perpendiculaire au triangle BO_3 que rVV10. Cela traduit une occupation partielle de l'orbitale $2p_z$ du bore avec PBE, alors que rVV10 se rapproche davantage du cas sp^2 idéal avec un peuplement moins important de l'orbitale $2p_z$.

2. La référence [20] précise en effet « In both systems belonging to the shared electron interaction set [covalent, dative,or metallic], there is always a point or ring valence attractor on the bond path whereas for the unshared-electron interaction [ionic, electrostatic, van der Waals] there is nothing between the core attractors »

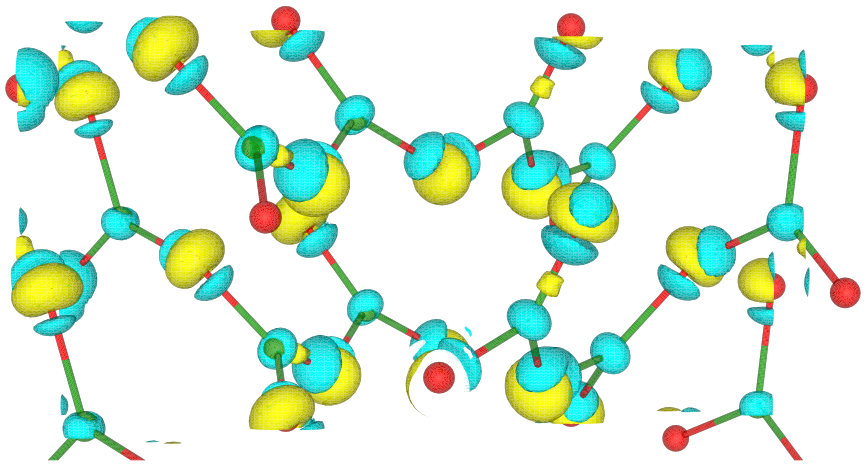


FIGURE 4.3 – Isosurface présentant la différence entre la densité de charge calculée en GGA-PBE et en LDA, pour la structure de B_2O_3-I. Le niveau de l'isosurface est placé à 0.03, les valeurs positives (correspondant à une densité de charge plus élevée en PBE) sont représentées en jaune, et les valeurs négatives en bleu. Les atomes de bores sont représentés en vert, et ceux d'oxygène en rouge.

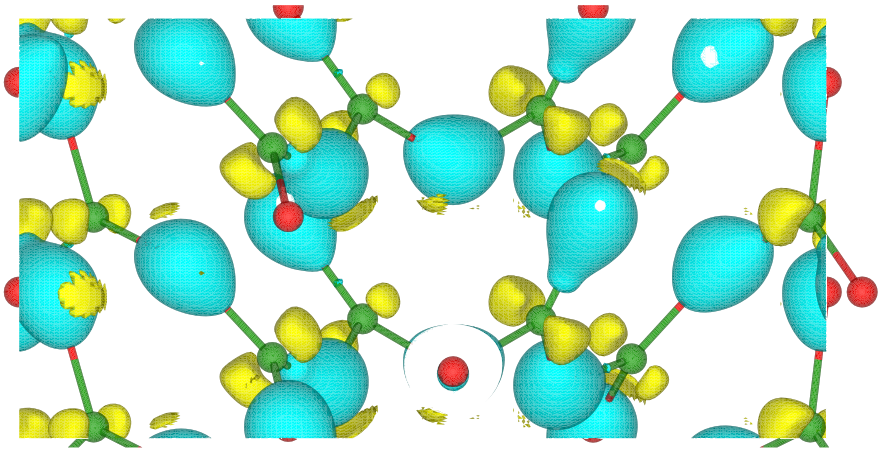


FIGURE 4.4 – Isosurface présentant la différence entre la densité de charge calculée avec les fonctionnelles GGA-PBE et rVV10, pour la structure de B_2O_3-I. Le niveau de l'isosurface est placé à 0.01, les valeurs positives (correspondant à une densité de charge plus élevée en PBE) sont représentées en jaune, et les valeurs négatives en bleu. Les atomes de bores sont représentés en vert, et ceux d'oxygène en rouge.

PBE vs DF2

La figure 4.5 présente la différence entre la densité électronique calculée par GGA, et celle calculée par DF2. On remarque que les tendances sont les mêmes qu'entre PBE et rVV10 ; à savoir que PBE place la charge davantage sur les orbitales $2p_z$ du bore et sur l'orbitale non liante de l'oxygène, et moins le long des liaisons B-O.

La différence entre PBE et DF2 est cependant beaucoup moins importante qu'entre PBE et rVV10. L'isovaleur de la figure 4.5 est en effet prise à 0.005, soit deux fois plus bas que sur la figure 4.4. On en conclut donc que, comme pour rVV10, DF2 donne une densité plus proche de l'expérience que PBE.

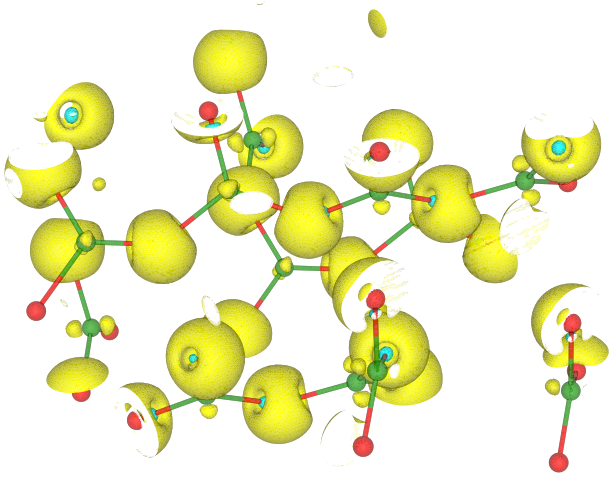


FIGURE 4.5 – Isosurface présentant la différence entre la densité de charge calculée par GGA-PBE et par DF2, pour la structure de B_2O_3-I. Le niveau de l'isosurface est placé à 0.005, les valeurs positives (correspondant à une densité de charge plus élevée en PBE) sont représentées en jaune, et les valeurs négatives en bleu. Les atomes de bores sont représentés en vert, et ceux d'oxygène en rouge.

En conclusion, au niveau électronique, la LDA apparaît comme étant *a priori* la fonctionnelle la moins fiable, dans la mesure où elle ne sur-localise la charge sur l'oxygène sans reproduire l'occupation de son orbitale non liante. La fonctionnelles PBE est plus proche de l'expérience que la LDA car elle reproduit bien l'occupation de l'orbitale non liante, mais en revanche elle peuple partiellement l'orbitale $2p_z$ du bore. Au final, les fonctionnelles rVV10 et DF2 présentent le meilleur accord avec l'expérience, car elles parviennent à la fois à peupler l'orbitale non liante de l'oxygène et à reproduire correctement l'hybridation sp^2 du bore (c'est à dire en ne peuplant pas l'orbitale $2p_z$). On en déduit que l'inclusion des effets de van der Waals permet d'améliorer la description des propriétés électroniques de B_2O_3 par rapports aux méthodes plus standard que sont la LDA et la GGA.

4.1.3 Étude du polymorphisme basse densité

Les polymorphes prédits en 2012 par Ferlat *et al.* [8] ont été générés par des arguments topologiques en remplaçant, dans les polymorphes sp^2 du carbone, les atomes de carbone par des triangles BO_3 et des anneaux boroxol B_3O_6. Ces cristaux sont donc tous composés des mêmes unités de base BO_3 et les atomes de bore y sont toujours tricoordonnés. La plupart de ces polymorphes ont des densités plus basses que celle du cristal B_2O_3-I et proches de celle du verre, ce qui en fait des systèmes intéressants pour

comparer l'ordre à moyenne distance dans le verre et dans les phases cristallines. Nous allons donc tenter de déterminer la structure et les énergies relatives de ces polymorphes le plus précisément possible.

Énergies et densités

Nous avons optimisé les 26 structures décrites dans la référence [8] (positions atomiques et paramètres de maille), en utilisant les fonctionnelles LDA, PBE, G06, TS, rVV10 et DF2, afin de vérifier si les prédictions de Ferlat *et. al.*[8], réalisées avec la fonctionnelle PBE, dépendaient de la fonctionnelle. Nous avons utilisé les mêmes paramètres de calcul que dans la sous-section 4.1.1 [3]. Afin de faciliter la lecture, les paramètres des calculs sont détaillés en annexe, dans le tableau A.1. Les résultats sont présentés sur la figure 4.6. Les énergies de point zéro ont été calculées à partir des fréquences phononiques et sont présentées, relativement à celle de B_2O_3-I, dans le tableau 4.5.

TABLEAU 4.5 – Différence entre les énergies de point zéro des nouveaux polymorphes de B_2O_3 et celle du polymorphe connu B_2O_3-I, données en kcal.mol^{-1} B_2O_3.

	LDA	PBE
B_2O_3-I	0.00	0.00
T0	0.33	0.32
T1	-0.49	-0.47
T2	-0.18	-0.17
T3		-0.00
T4		0.00
T5		0.01
T6		0.01
T7		0.01
T8		0.04
T9		-0.34
T10		-0.33
T11		-0.33
B_2O_3-I-b	-0.32	-0.32
T0-b		-0.17
T1-b		-0.33
T2-b		-0.50
T3-b		-0.34
T4-b		0.23
T5-b		-0.14
T6-b		-0.06
T7-b		-0.35
T8-b		0.09
T9-b		-0.18
T10-b		-0.62
T11-b		0.12
B_2O_3-II		-0.16

On constate que comme pour SiO_2, le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

3. CASTEP pour les calculs G06, TS et PBE, et Quantum ESPRESSO pour les calculs rVV10, DF2 et LDA, avec pseudo-potentiels ultrasofts et énergie de coupure de 1020 eV dans les deux cas.

ne semble pas avoir d'impact significatif sur les énergies de point zéro. C'est la raison pour laquelle la plupart des calculs de ZPE ont été réalisés avec PBE. On remarque également que les différences de ZPE entre B_2O_3-I et les polymorphes prédits sont de l'ordre de ±0.5 kcal.mol^{-1} B_2O_3. Comme les énergies des nouveaux polymorphes par rapport à celle de B_2O_3-I varient de plusieurs kcal.mol^{-1} en fonction de la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée (voir figure 4.6), nous n'inclurons pas les ZPE dans notre discussion sur l'énergétique.

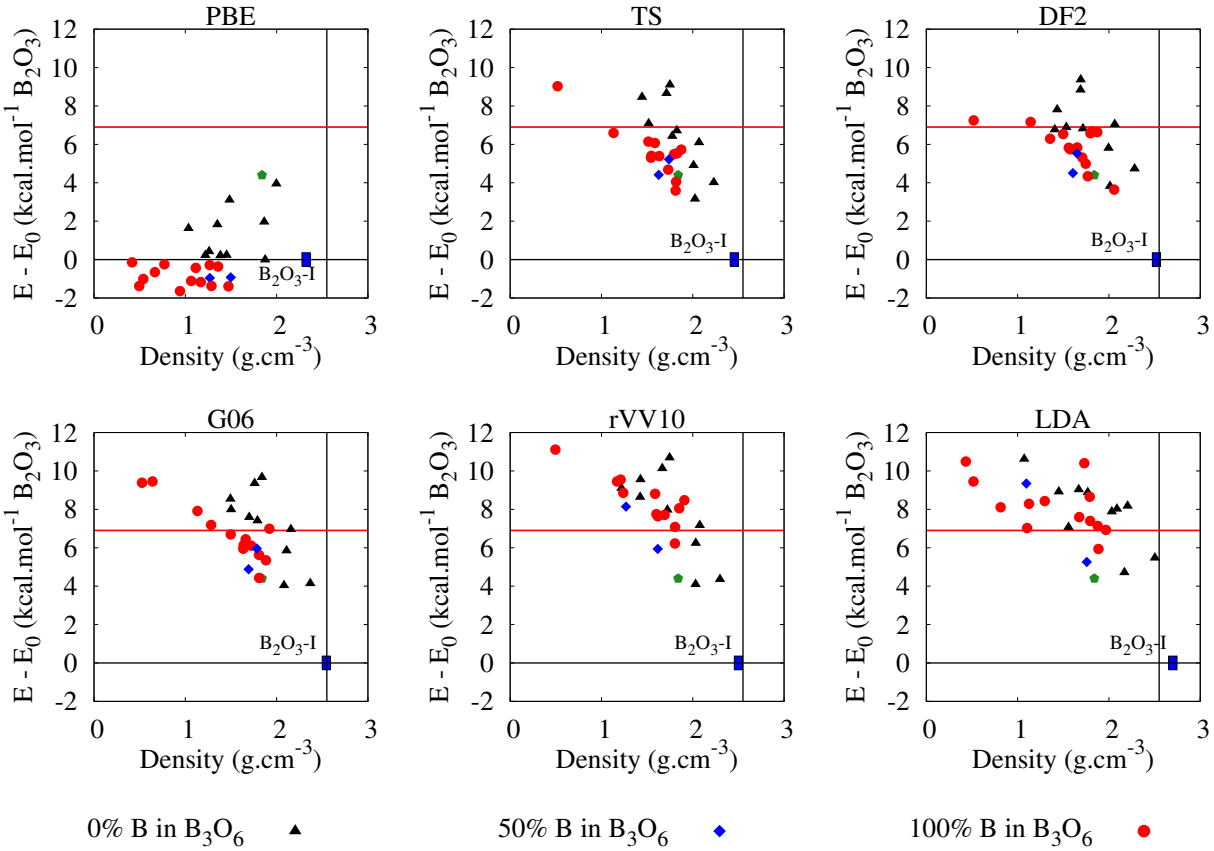


FIGURE 4.6 – Graphes présentant les énergies (en kcal.mol^{-1} B_2O_3) en fonction des densités (en g.cm^{-3}) des polymorphes de B_2O_3, calculées avec différentes méthodes *ab initio* : a) GGA-PBE, b) DFT-D TS, c) vdW-DFT DF2, d) DFT-D G06, e) vdW-DFT rVV10, et e) LDA. Le trait vertical marque la densité expérimentale du polymorphe connu, B_2O_3-I. La ligne rouge représente l'énergie, relativement au quartz, du polymorphe de SiO_2 de plus haute énergie (zéolite ISV) (voir texte). Toutes les énergies sont présentées relativement à celle du cristal connu. Les triangles noirs correspondent aux polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol, les losanges bleus à ceux en contenant 50% (c'est à dire T8 et T10), et les cercles rouges aux cristaux composés à 100% d'anneaux boroxol. Le point vert représente le verre. Les énergies de point zéro ne sont pas incluses.

Nous représentons par une ligne horizontale rouge à 6.5 kcal.mol^{-1} B_2O_3 sur la figure 4.6 l'énergie[4] du polymorphe de SiO_2 synthétisé ayant l'énergie la plus élevée. Cette valeur donne ainsi un ordre de grandeur qualitatif de ce qu'il serait thermodynamiquement

4. Renormalisée pour tenir compte de la différence de stœchiométrie. Cela revient à multiplier l'énergie par deux pour tenir compte de la différence du nombre de métalloïdes dans les formules unitaires : un seul dans SiO_2 et deux dans B_2O_3.

possible de synthétiser. Sur la base de ce critère, PBE est la fonctionnelle la plus favorable (l'ensemble des polymorphes étant sous la ligne rouge), et LDA la moins favorable. Il existe cependant toujours un nombre fini, plus ou moins important, de polymorphes de « basse énergie » (en particulier dans le cas des calculs TS et DF2).

Les énergies (et les densités) varient de manière non-négligeable suivant la fonctionnelle utilisée. Les fonctionnelles PBE et LDA encadrent ces variations en prédisant respectivement les énergies les plus basses et les plus hautes. Ces fluctuations ont notamment une incidence sur l'identification du polymorphe de plus basse énergie. D'autre part, on constate sur la figure 4.6 que, pour toutes les fonctionnelles, les énergies des nouveaux polymorphes sont très similaires entre elles, avec une variabilité maximale d'environ $\Delta E \sim 6$ kcal.mol^{-1} B_2O_3. Cette « dégénérescence énergétique » entre les nouveaux polymorphes est de nature à rendre difficile la synthèse d'un de ces polymorphes, car elle nécessite de trouver une voie de synthèse permettant d'isoler le polymorphe recherché des autres [5]. Qui plus est, cette proximité énergétique entre nouveaux polymorphes est l'illustration d'un paysage énergétique accidenté de nature à induire la vitrification [18].

Par ailleurs, à l'exception de PBE qui place l'ensemble des nouveaux polymorphes à une énergie typiquement comparable à celle de B_2O_3-I, toutes les fonctionnelles leurs attribuent des énergies au moins 3-4 kcal.mol^{-1} supérieures à celle de B_2O_3-I. Dans ce cas de figure, et selon le temps de relaxation disponible et les barrières d'énergies à franchir dans le paysage énergétique, le liquide refroidi aura tendance soit à cristalliser et former B_2O_3-I, soit à vitrifier. Notons toutefois qu'indépendamment de la fonctionnelle utilisée, les nouveaux polymorphes ont une densité inférieure à celle de B_2O_3-I, ce qui se traduit par une pénalité enthalpique pour les nouveaux polymorphes lors d'une compression, et favorise donc la cristallisation de B_2O_3-I sous pression.

Corrélations entre structure et énergie

TABLEAU 4.6 – Facteur de corrélation de Pearson entre les longueurs de liaisons B-O, et les angles B-O-B, tels que calculés avec les différentes fonctionnelles.

	LDA	PBE	G06	TS	DF2	rVV10
η^{tot}	-0.07	-0.14	-0.06	-0.06	-0.13	-0.07

L'exemple de SiO_2 nous a montré que l'usage d'une fonctionnelle plus complexe (par exemple rVV10 ou DF2) ne conduit pas nécessairement à une meilleure description du polymorphisme, notamment à cause des compensations d'erreurs discutées au chapitre précédent. Nous avons donc cherché à savoir si de telles compensations d'erreurs étaient présentes dans les calculs DFT appliqués aux polymorphes de B_2O_3 étudiés ici. Pour cela nous avons cherché à identifier de potentielles corrélations entre longueurs des liaisons B-O et angles B-O-B. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 4.7, qui présente les angles B-O-B individuels en fonction des distance B-O, ainsi que dans le tableau 4.6, qui présente le coefficient de corrélation de Pearson entre les angles B-O-B et les liaisons B-O. On rappelle que le coefficient de corrélation de Pearson est une grandeur

5. Le passage suivant de la référence [18] est particulièrement éclairant : « When the crystal energy landscape shows that there are many different ways of molecules associating that are similar in energy, it seems likely that there will be considerable problems in forming ordered nuclei and crystals, that is, the molecules can join the growing solid form in a variety of ways, potentially forming different structural regions. Such a crystal energy landscape suggests that self-association into a crystal will be more difficult than when the intermolecular forces strongly favor the correct alignment. »

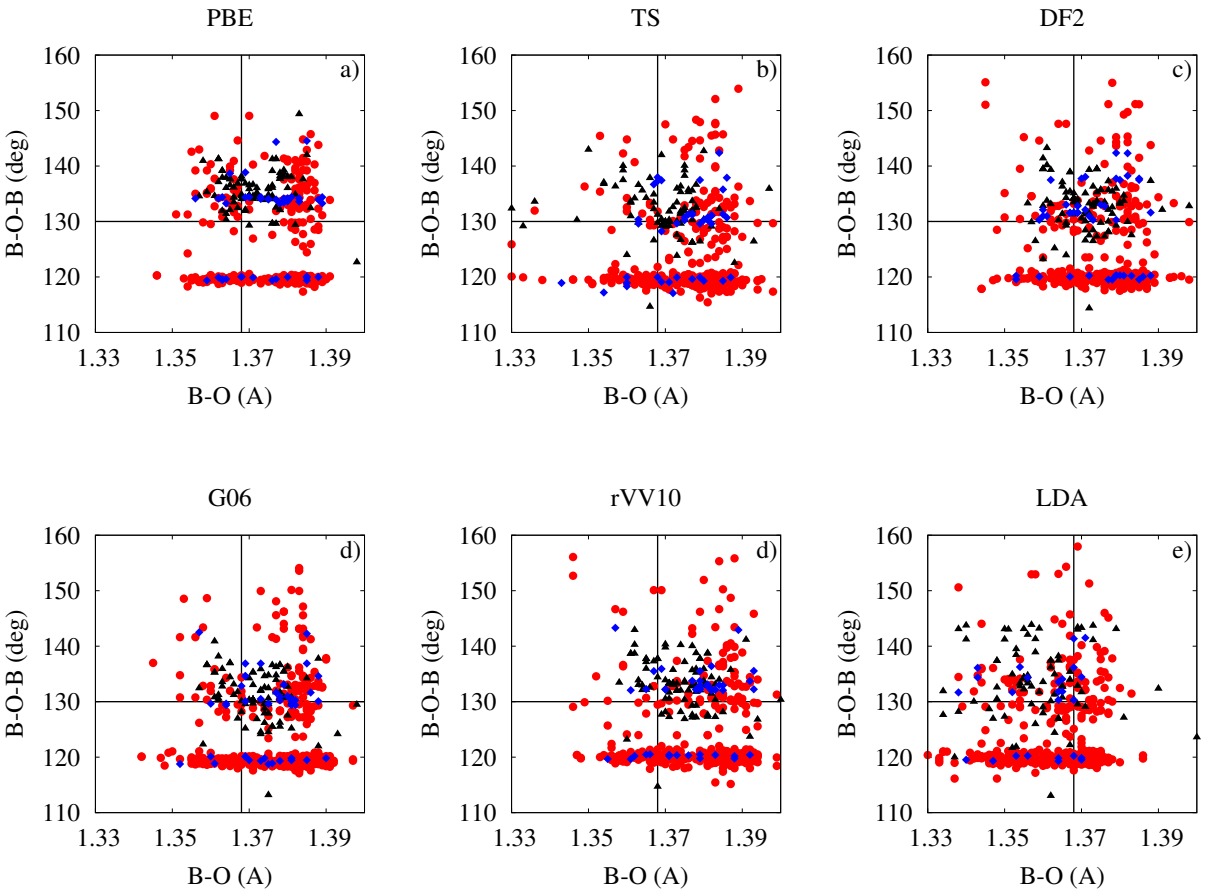


FIGURE 4.7 – Graphes présentant les angles B-O-B (en degrés) en fonction des distances B-O (en angström), calculés avec différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. La droite verticale marque la distance B-O moyenne dans B_2O_3-I, et celle horizontale l'angle B-O-B moyen dans ce même cristal. Les triangles noirs correspondent aux polymorphes dénués d'anneaux boroxol, les losanges bleus à ceux en contenant 50% (T8 et T10), et les points rouges à ceux ayant 100% d'anneaux.

normée, comprise entre −1 et 1, permettant de déterminer la présence d'une corrélation linéaire entre deux échantillons x et y de la manière suivante :

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i-\overline{x}\right)\left(y_i-\overline{y}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i-\overline{x}\right)^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i-\overline{y}\right)^2}}, \tag{4.1}$$

où $\overline{x}$ et $\overline{y}$ représentent les moyennes des moyennes des échantillons x et y respectivement. Le facteur de corrélation de Pearson η vaut −1 ou 1 en cas de corrélation linéaire totale entre les échantillons, et 0 si les deux échantillons ne sont pas corrélés ou alors le sont par une relation autre que linéaire. Il est d'usage de considérer la corrélation comme forte si $|\eta| \geq 0.5$ et faible si $|\eta| \leq 0.3$.

On remarque dans le tableau 4.6 que les angles B-O-B et les longueurs de liaisons B-O ne semblent pas corrélés, ce qui confirme la nature flexible de l'angle B-O-B. On constate également sur la figure 4.7 que la LDA aboutit à des distances B-O plus courtes que toutes les autres fonctionnelles. Pour ces dernières, aucun déplacement net du nuage de points en fonction de la fonctionnelle n'est constaté. Pour toutes les fonctionnelles sauf la LDA, les nuages de points semblent centrés sur des distances B-O légèrement plus élevées que la valeur moyenne dans B_2O_3-I, ce qui est cohérent avec la tendance déjà observée dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.7 – Facteur de corrélation de Pearson entre les énergies des différents polymorphes et les angles B-O-B correspondant, calculés à partir des résultats obtenus avec différentes fonctionnelles d'échange et corrélation. Seuls les angles inter-unités ont été utilisé, les angles intra-anneaux n'étant pas pris en compte.

	LDA	PBE	G06	TS	DF2	rVV10
η^{B-O-B}	-0.16	0.32	-0.33	-0.17	-0.24	-0.19

Le tableau 4.7 présente le facteur de corrélation de Pearson entre énergies (relatives à celle de B_2O_3-I) et angles entre unités structurales [6], calculé à partir des résultats obtenus avec différentes fonctionnelles. Dans tous les cas, on remarque que la corrélation est faible, ce qui est cohérent avec la flexibilité structurale évoquée par Claeyssens *et al.* [3]. On constate également que PBE est la seule fonctionnelle qui corrèle positivement l'énergie à l'angle entre unités structurales. Toutes les autres fonctionnelles présentent une corrélation négative, signifiant que l'énergie tend à décroître quand l'angle entre unités augmente. En mettant ces résultats en relation avec ceux de la figure 4.6, on peut supposer qu'une des raisons pour lesquelles l'énergie des polymorphes est plus faible avec la fonctionnelle PBE qu'avec les autres est l'inversion du signe de la corrélation entre angle inter-unités et énergie.

4.2 Étude par Monte Carlo quantique

Comme nous l'avons vu, le choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation a un impact non négligeable sur les énergies calculées. Or nous avons précédemment remarqué, à travers l'étude des polymorphes de SiO_2, qu'aucune fonctionnelle ne donnait de résultats systématiquement plus proches de l'expérience, et nous ne pouvons donc à ce stade

6. On suppose que la variation de l'angle entre unités structurales a un impact plus grand sur l'énergétique que celle de l'angle B-O-B au sein d'un anneau boroxol, c'est pourquoi nous n'avons pas inclus les angles intra-anneaux dans les calculs de corrélation.

écarter aucune fonctionnelle. Nous nous sommes donc tournés vers le QMC afin de discerner entre ces différentes méthodes celle qui semble la plus fiable. Nous avons optimisé les positions internes et les paramètres de maille de B_2O_3-I et T10 au niveau VMC, et calculé les énergies de ces deux polymorphes à la fois en VMC puis en DMC. Les positions atomiques et les paramètres de mailles ont ainsi été optimisés avec la méthode de reconfiguration stochastique de manière à minimiser l'énergie. Une base gaussienne primitive contractée en (6s4p)/[2s1p] pour le bore, et (5s4p)/[2s1p] pour l'oxygène a été utilisée, alors que le J3B est décrit par une base primitive (2s2p1d). Nous utilisons ici une nomenclature de chimie quantique, dans laquelle les bases gaussiennes primitives sont notées entre parenthèses, et les bases contractées (parfois appelées « orbitales atomiques ») entre crochets. Par exemple, une base (6s4p)/[2s1p] contient en tout 18 gaussiennes différentes (six pour les orbitales s et quatre pour chacune des orbitales $p_{x,y}$ et p_z, soit $3\times4+6=18$), qui sont ensuite contractées en 5 orbitales atomiques (deux pour les contraction s et une pour chacune des orbitales p_x,p_y, et p_z). Dans notre exemple, cela signifie que chacune des contractions $[s]$ contient trois gaussiennes primitives, et que chaque orbitale atomique $[p_i]$ $(i=x,y,z)$ contient quatre gaussiennes primitives (p). L'utilisation d'une base contractée est rendue nécessaire par le coût computationnel prohibitif d'un calcul en base primitive. On rappelle en effet que l'espace de stockage nécessaire au calcul des intégrales croit linéairement avec le nombre de fonctions de base, alors que le temps CPU croit comme le nombre de fonctions de bases à la puissance quatre. Enfin, on note que nous avons utilisé une base contractée minimale pour l'oxygène et le bore, c'est à dire que le nombre de contractions est égal au nombre d'orbitales physiques (ni le bore ni l'oxygène n'ont leur couche $2p$ remplie). L'utilisation d'une base contractée si réduite est rendue possible notamment par l'optimisation de la base primitive en VMC, qui permet d'adapter la base à un système particulier.

4.2.1 B_2O_3-I

Les calculs ont été réalisés sur la plus petite cellule orthorhombique incluant la cellule unitaire, en utilisant la méthode du *special twist* pour réduire les effets de taille finie. Afin d'estimer l'importance des effets de tailles, nous avons réalisés des calculs avec des cellules $1\times1\times1$ et $2\times1\times1$, comportant respectivement 30 et 60 atomes [7]. La figure 4.8 présente l'évolution de l'énergie, calculée par Monte Carlo variationnel, en fonction de la taille de la cellule utilisée.

On remarque qu'une fois les corrections KZK incluses, les effets de taille sur l'énergie deviennent négligeables. Cela nous permet de limiter le coût numérique très important de l'optimisation structurale QMC en ne la réalisant que sur la cellule $1\times1\times1$.

Un débat existe quant au groupe d'espace de B_2O_3-I, initialement décrit par Gurr *et al.* [10] comme $P3_1$, puis proposé comme étant $P3_121$ par Effenberger *et al.* [5]. Les calculs DFT basés sur des fonctionnelles GGA et hybrides d'Islam *et al.* [13], ainsi que nos calculs DFT, se sont également prononcés en faveur d'un groupe d'espace $P3_121$. La différence entre ces deux groupes d'espace tient à la régularité du triangle BO_3. Dans le groupe d'espace $P3_1$, le triangle BO_3 est irrégulier, permettant de discerner deux atomes de bore, B_1 et B_2, et trois d'oxygènes, O_1, O_2 et O_3. Dans le groupe d'espace de plus haute symétrie $P3_121$, tous les atomes de bore sont équivalents, et seuls deux oxygènes sont inéquivalents. Afin d'apporter une contribution QMC à ce débat, nous avons réalisé une optimisation de la structure de B_2O_3-I en partant de la géométrie $P3_1$, et en suivant l'évolution

7. Nous nous référons ici aux cellules orthorhombiques incluant les cellules unitaires. Ainsi, la cellule QMC $2\times1\times1$ contient quatre cellules unitaires, et la cellule QMC $1\times1\times1$ en contient deux.

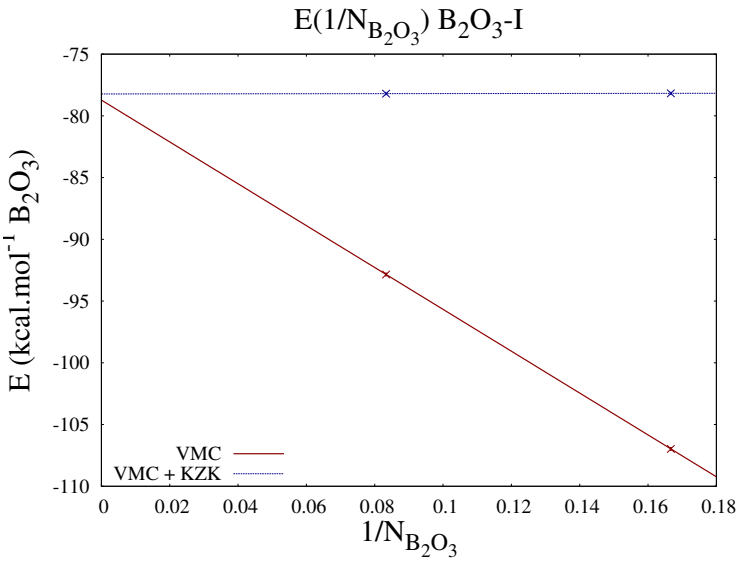


FIGURE 4.8 – Graphe présentant l'énergie du polymorphe B_2O_3-I calculée en VMC, avec et sans correction de taille KZK, en fonction de l'inverse du nombre d'unités B_2O_3 dans chaque cellule. L'incertitude statistique sur chaque point est de ±0.1 kcal/mol par B_2O_3, et les barres d'erreurs sont donc trop petites pour être visibles sur le graphe.

du rapport entre les longueurs des liaisons B_1-O_3 et B_2-O_3. Cette mesure nous permet de quantifier l'écart de la structure à chaque groupe d'espace, car si le cristal appartient au groupe d'espace $P3_1$ ce rapport vaut 0.95, alors que s'il appartient à $P3_12_1$, le rapport est de 1.01. Les résultats sont présentés sur la figure 4.9.

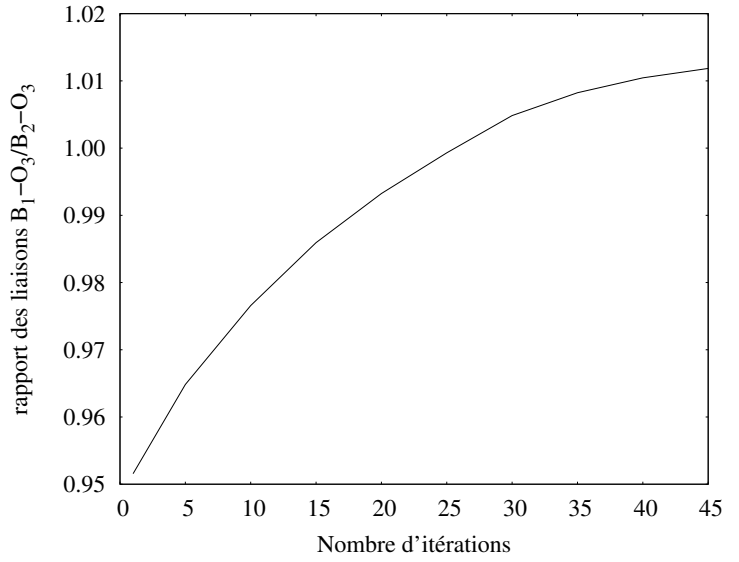


FIGURE 4.9 – Graphe présentant le rapport entre B_1-O_3 et B_2-O_3 en fonction du nombre d'itérations de la relaxation structurale QMC.

On remarque que le rapport entre les liaisons B_1-O_3 et B_2-O_3 tend vers celui correspondant au groupe d'espace $P3_12_1$. Le fait qu'au cours de cette optimisation l'énergie totale diminue de 14.6 kcal.mol^{-1} B_2O_3 indique que la structure de plus haute symétrie minimise l'énergie. Ces résultats confirment les travaux d'Effenberger [5] et d'Islam [13], et montrent que le cristal de B_2O_3-I appartient au groupe d'espace $P3_12_1$.

Afin de réduire le coût numérique important de l'optimisation structurale VMC, nous avons utilisé les géométries relaxées par DFT comme points de départ. De plus, afin de tester l'influence de la structure de départ, les géométries obtenues par calcul LDA d'une part, et DF2 d'autre part, ont été utilisées pour l'optimisation VMC. Chaque structure est optimisée de manière à minimiser l'énergie et le stress. Les paramètres de maille, de même que les positions atomiques, sont donc modifiées au cours de l'optimisation structurale. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.8. Compte tenu de nos résultats précédents, nous nous comparons aux données de Effenberger *et al.* [5] et non à celles de Gurr *et al.* [10].

TABLEAU 4.8 – Énergie totale avec et sans correction des effets de taille, paramètres de maille, et moyenne des distance B-O et des angles B-O-B dans B_2O_3-I, calculés par VMC à partir de différentes géométries initiales. Nous notons QMC_{LDA} les résultats QMC obtenus à partir de la géométrie LDA, et QMC_{DF2} ceux obtenus à partir de la structure DF2. Les longueurs sont en Å, les volumes en $Å^3/B_2O_3$, les énergies en kcal.mol^{-1} B_2O_3, et les angles en degrés.

	QMC_{LDA}	QMC_{DF2}	Ref [5]
E	-33983.7 ± 0.3	-33982.8 ± 0.3	
$E + \delta E_{KZK}$	-33953.6 ± 0.3	-33953.9 ± 0.3	
a	4.315	4.346	4.336
b	4.291	4.329	4.336
c	8.025	8.300	8.340
V	42.9	45.1	45.3
$\langle BO \rangle$	1.3617	1.3598	1.3680
$\langle BOB \rangle$	131.78	133.89	132.95

On remarque que les structures QMC optimisées à partir des données LDA et DF2 sont énergétiquement très proches, la structure LDA étant favorisée en l'absence de corrections d'effet de taille. Une fois les corrections KZK prises en compte, les deux géométries ont des énergies identiques (dans la barre d'erreur). On note également, en comparant les structures obtenues en QMC à celles du tableau 4.1, que l'optimisation structurale au niveau VMC améliore les géométries initiales, mais elle induit une faible brisure de symétrie en augmentant la longueur du paramètre de maille a d'environ 0.5% par rapport à b. Cette légère dilatation le long de l'axe a peut être reliée au bruit intrinsèque du QMC. La structure obtenue par optimisation VMC de la géométrie DF2 est en très bon accord avec les données expérimentales de Effenberger *et al.* [5]. Par la suite nous présenterons donc les résultats obtenus à partir des géométries DF2 chaque fois que nous ferons références à des calculs QMC.

4.2.2 T10

Le polymorphe T10 appartient au groupe d'espace $P1$, mais sa cellule unitaire est parallélépipédique. Nous avons donc réalisé les calculs sur la cellule unitaire, et une supercellule $2 \times 1 \times 1$. Comme pour B_2O_3-I, nous avons utilisé la méthode du *special twist* couplée avec les corrections de taille KZK pour nous affranchir des effets de taille.

Comme le montrent la 4.10, cette méthodologie permet de s'affranchir complètement des effets de taille finie, et nous n'avons donc réalisé les calculs DMC que sur la cellule $1 \times 1 \times 1$. Le tableau 4.9 présente ainsi la différence d'énergie entre T10 et B_2O_3-I, calculée

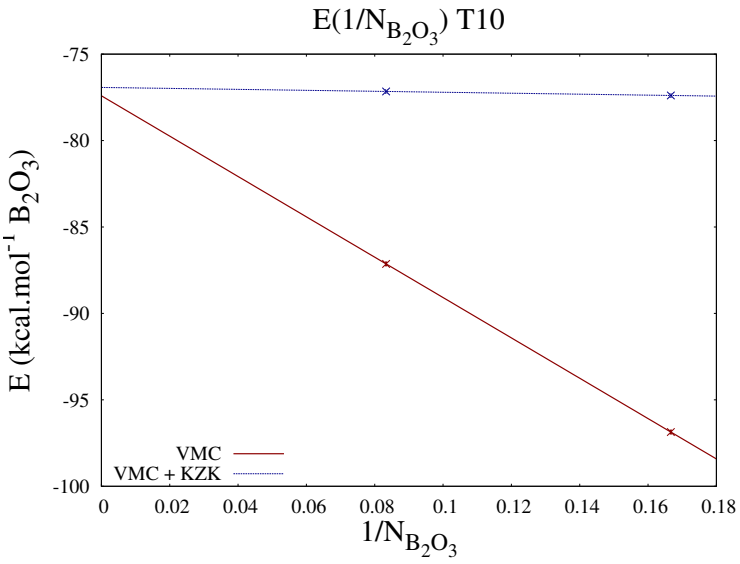


FIGURE 4.10 – Graphe présentant l'énergie de T10 calculée en VMC, avec et sans correction KZK, en fonction de l'inverse du nombre de B_2O_3 dans chaque cellule. L'incertitude statistique sur chaque point est de ± 0.1 kcal.mol^{-1} B_2O_3, et les barres d'erreurs sont donc trop petites pour être visibles sur le graphe.

par VMC et DMC sur les cellules $1 \times 1 \times 1$, après optimisation de la géométrie par VMC à partir de la structure DF2.

TABLEAU 4.9 – Différence d'énergie entre T10 et B_2O_3-I, en kcal.mol^{-1} B_2O_3, calculées en QMC sur les cellules $1 \times 1 \times 1$ avec les corrections de taille KZK. Les énergies présentées sont obtenues après optimisation de la géométrie DF2 en VMC.

	ΔE
VMC	0.8 ± 0.2
DMC	1.9 ± 0.3

On remarque que le DMC aboutit à une différence d'énergie entre T10 et B_2O_3-I plus élevée que le VMC. On en déduit donc qu'il est nécessaire d'avoir recours à une méthode projective comme le Monte-Carlo diffusionnel pour avoir la meilleure estimation de cette différence d'énergie.

Du fait de l'optimisation des paramètres structuraux en QMC, les résultats peuvent être comparés aux résultats des optimisations de structures réalisées avec les différentes fonctionnelles. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10.

TABLEAU 4.10 – Comparaison des différentes méthodes sur le calcul de la différence d'énergie entre T10 et B_2O_3-I. Les résultats sont exprimés en kcal.mol^{-1} B_2O_3.

	LDA	PBE	G06	TS	rVV10	DF2	VMC	DMC
ΔE	5.3	-0.9	4.9	4.4	5.9	4.5	0.8 ± 0.2	1.9 ± 0.3

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le Monte Carlo quantique est une méthode extrêmement précise, et nous la prenons donc comme référence en l'absence de donnée expérimentale. On remarque que le DMC donne une valeur de la différence d'énergie entre T10 et B_2O_3-I supérieure à celle obtenue avec PBE, mais néanmoins inférieure à celle de l'ensemble des autres fonctionnelles. DF2 et TS sont les fonctionnelles

ayant le meilleur accord avec le résultat DMC avec une différence de l'ordre de +2.5 kcal.mol^{-1} B_2O_3. Si l'on suppose que les différentes fonctionnelles se comportent de la même façon sur l'ensemble des polymorphes, alors parmi les scénarii présentés dans la figure 4.6, celui des fonctionnelles G06, DF2 et TS semble être le plus probable. La plupart des polymorphes se trouveraient alors à des énergies comprises entre 1 et 6 kcal.mol^{-1} B_2O_3 par rapport à B_2O_3-I.

4.3 Discussion

Nos calculs confirment l'existence d'un polymorphisme de basse énergie dans B_2O_3, les polymorphes prédits se trouvant dans une gamme d'énergies thermodynamiquement accessible à l'expérience. Les résultats DMC suggèrent, si l'on suppose un décalage rigide des énergies, que la plupart des polymorphes prédits ont une énergie comprise entre 1 et 6 kcal.mol^{-1} B_2O_3 plus élevée que celle de B_2O_3-I. Il pourrait donc exister des polymorphes ayant une énergie à peine supérieure à celle de B_2O_3-I, et inférieure à celle du verre. Cette conclusion va dans le sens de l'hypothèse proposée par Ferlat *et al.* d'un lien entre facilité de vitrification et existence d'un grand nombre de polymorphes de basse énergie.

Une autre conclusion de Ferlat *et al.* [8] se rapportait à l'effet de la pression, et donc à la cristallisation de B_2O_3-I. En effet, la figure 4 de la référence [8] montre que sous une pression de 0.5 GPa, la dégénérescence énergétique est levée, et B_2O_3-I apparaît comme la phase de plus basse énergie, ce qui expliquerait pourquoi ce cristal ne peut être synthétisé que sous pression. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles corrigées de la dispersion et le Monte Carlo quantique tendent à nuancer voire invalider cette interprétation, dans la mesure où B_2O_3-I y apparaît, même à 0 GPa, comme le cristal de plus basse énergie.

En comparaison des résultats DMC, les fonctionnelles incluant les effets de la dispersion semblent sur-corriger les énergies PBE. Nous soulignons en particulier la grande variété des résultats en fonction de la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée, le nombre de polymorphes ayant une énergie inférieure ou égale à celle du verre variant entre 26 (PBE) et 0 (LDA). Ainsi, selon la fonctionnelle utilisée, on est incité à interpréter différemment le lien entre polymorphisme et vitrification dans B_2O_3, ce qui souligne la nécessité de mettre au point des fonctionnelles d'échange et corrélation plus performantes.

4.4 Lien avec le verre de B_2O_3

Nous avons tenté de quantifier l'ordre à moyenne distance dans le verre de B_2O_3 et dans les différents polymorphes cristallins, afin de déterminer la « proximité structurale » entre le verre et les phases cristallines. Nous nous sommes servis des deux modèles de verre décrits dans la référence [7]. L'un est riche en anneaux boroxol (fraction d'atomes de bore en anneaux boroxol de 75%, ci-après noté BR pour *boroxol rich*, contenant 80 atomes), et l'autre a une fraction d'atomes de bore en anneaux plus faible (22%, notés BP par la suite pour *boroxol poor*, composé de 100 atomes). Ces deux modèles de verre ont été générés par dynamique moléculaire *ab initio* à 300K lors d'une trajectoire de 40 ps pour BP et 20 ps pour BR. Le modèle BP est généré par trempe d'un liquide de B_2O_3 (voir la référence [7] pour plus de détails), alors que le verre BR est issu de la désorganisation à 300K d'un cristal de borate de césium dont on a ôté les atomes de césium [8]. Ce second

8. voir les références [24] où [7] pour une présentation détaillée.

modèle est supposé plus proche de la structure réelle du verre [7]. Ces configurations vitreuses ayant été générées avec la fonctionnelles PBE, nous avons utiliser les structures cristallines issues de cette fonctionnelle pour effectuer cette étude, afin de ne pas introduire de biais dû à l'utilisation de différentes fonctionnelles.

La quantification de l'ordre à moyenne distance dans un système vitreux est une problématique complexe. On peut notamment citer le facteur de structure, et la fonction de distribution de paires (*pair distribution function*, PDF) comme les outils les plus couramment utilisés pour extraire une information sur la structure du verre [9]. Dans les informations supplémentaires de leur article de 2012, Ferlat *et al.* [8] ont ainsi calculé le facteur de structure de plusieurs polymorphes prédits, et les ont comparés à celui déterminé expérimentalement pour le verre de B_2O_3. Les similitudes entre les facteurs de structure calculés et les données expérimentales permettent aux auteurs de conclure à une proximité structurale entre les polymorphes prédits et le verre. Cliffe et Goodwin [4] ont néanmoins montré, dans un article de 2013, que deux systèmes ayant des structures différentes pouvaient avoir des fonction de distribution de paires similaires. Les auteurs cherchent alors à aller au-delà de cet outil, et proposent deux estimateurs, Q et S, permettant d'évaluer respectivement la géométrie locale et la symétrie d'un système. Ils montrent en particulier que ces estimateurs permettent de comparer de manière semi-quantitative la structure des polymorphes cristallins de SiO_2 à celle du verre de silice. Nous avons donc tenté d'appliquer la méthode de Cliffe et Goodwin aux polymorphes de B_2O_3, afin de compléter les travaux de Ferlat *et al.* avec des outils potentiellement plus sensibles à la structure locale que le facteur de structure ou la fonction de distribution de paire. Nous allons donc commencer par présenter les deux estimateurs Q et S, avant d'introduire les résultats que nous avons obtenus avec ces méthodes.

L'estimateur Q est un outil populaire dans les domaines des matériaux amorphes et des liquides[1; 16; 22], parfois appelé « *spherical harmonics invariant* ». L'idée sous-jacente consiste à quantifier l'environnement local autour d'un atome, ou d'un type d'atomes, en projetant la distribution angulaire de ses voisins [10] sur une base d'harmoniques sphériques $Y_{l,m}$. Les coefficients $q_{l,m}$ ainsi obtenus permettent alors de quantifier la distribution angulaire. Formellement, on note $F_i(\theta,\phi)$ la fonction de distribution des voisins d'un atome i en fonction des angles θ et ϕ :

$$F_i(\theta,\phi) = \sum_j \delta(\theta_{ij},\phi_{ij}). \tag{4.2}$$

où ϕ_{ij} et θ_{ij} représentent respectivement l'angle planaire et azimutal permettant de de localiser l'atome j à partir de l'atome i, sachant que la distance r_{ij} entre les deux est fixée par un rayon de coupure. On projette ensuite cette distribution sur une base d'harmoniques sphériques :

$$F(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} q_{l,m} Y_{l,m}(\theta,\phi). \tag{4.3}$$

9. La fonction de distribution de paires, ou fonction de distribution radiale $g(r)$ mesure la probabilité de trouver une particule à une distance r d'un point de référence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la fonction de distribution de paires, et peut-être déterminé expérimentalement. Le lecteur est invité à se référer aux ouvrages de Frenkel et Smit[9], et de Hansen et McDonald[11] pour une discussion approfondie de ces deux quantités.

10. Ici tous les voisins à l'intérieur d'une sphère de rayon fixé sont considéré. Si le rayon choisi correspond à la longueur d'une liaison (ici 1.3Å), alors cela revient à ne prendre en compte que les premiers voisins. Dans le cas plus général, la méthode n'est cependant pas limitée à l'étude des premiers voisins.

On prend enfin la moyenne sur les m des $q_{l,m}$ afin d'obtenir l'estimateur Q_l :

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}\left(\sum_{m=-l}^{l} q_{l,m}\right)^2}. \tag{4.4}$$

L'estimateur Q_l représente donc un moyen de quantifier la géométrie locale autour d'un atome ou d'un type d'atomes. Cliffe et Goodwin [4] suggèrent également que la variance des Q_l en fonction de l peut servir à quantifier la symétrie. Cela s'explique de la manière suivante : dans un système totalement désordonné, toutes les configurations, et donc toutes les distributions angulaires $F_i(\theta,\phi)$, sont équiprobables, et aucune géométrie n'est favorisée. Cela aboutit à un Q_l indépendant de l. A l'inverse, dans un système hautement symétrique, comme par exemple un cristal cubique, la distribution angulaire a des maxima biens définis. Il est donc possible de se servir de la variance des Q_l comme d'une mesure du degré de symétrie d'un système. Cela conduit à définir l'estimateur de symétrie S :

$$S = \frac{1}{l_{max}} \sum_{l=1}^{l_{max}} \left(\frac{Q_l}{\langle Q \rangle} - 1\right)^2 \tag{4.5}$$

où nous avons utilisé la notation suivante :

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{l_{max}} \sum_{l=1}^{l_{max}} Q_l. \tag{4.6}$$

Le nombre l_{max} représente la valeur maximale autorisée de l'indice l, et est arbitrairement fixé à 12.

Nous allons à présent utiliser les estimateurs Q et S définis ci-dessus pour tenter de quantifier l'ordre à moyenne distance dans deux configurations vitreuses de B_2O_3, et essayer de rapprocher cet ordre à moyenne distance dans le verre de celui de certains polymorphes.

Commençons par l'estimateur S. Dans leur article de 2013, Cliffe et Goodwin [4] appliquent le quantificateur S à différents systèmes cristallins et vitreux de SiO_2, et précisent : « Because there are two types of atoms in SiO_2 there are in fact four S terms – one for each possible pair of atom types, counting both orderings for each pair individually (e.g. arrangement of O atoms around Si atoms ; arrangement of Si atoms around O atoms). In all silica polymorphs the tetrahedral SiO_4 geometries are well preserved and so we would expect S_{Si-O} to remain essentially constant ; however because the various different polymorphs contain different inter-tetrahedral angles we might anticipate that S_{O-O}, S_{O-Si} and S_{Si-Si} should vary in a manner that depends on the symmetry of the overall crystal packing. »

Ainsi, en reprenant ces considérations pour B_2O_3, on s'attend à observer un S_{B-O} constant, et des variations de S_{O-O}, S_{O-B} et S_{B-B} en fonction de la structure. La figure 4.12 présente, sous forme d'histogrammes, les valeurs des différents quantificateurs de symétrie. Comme Cliffe et Goodwin, nous utilisons un rayon de coupure afin de limiter l'analyse aux plus proches voisins. Ce rayon de coupure doit faire l'objet d'un compromis : si le rayon de coupure est trop faible, alors on ne sonde que l'ordre à courte portée, et s'il est trop grand, le désordre à longue distance du verre empêche de distinguer un ordre. Nous avons donc choisi un rayon de coupure de 2.6Å, qui englobe le premier minima des fonctions de distribution radiales B-O, B-B et O-O. Afin de faciliter la comparaison avec SiO_2, nous reproduisons sur la figure 4.11 les résultats obtenus par Cliffe et Goodwin sur SiO_2 dans la référence [4].

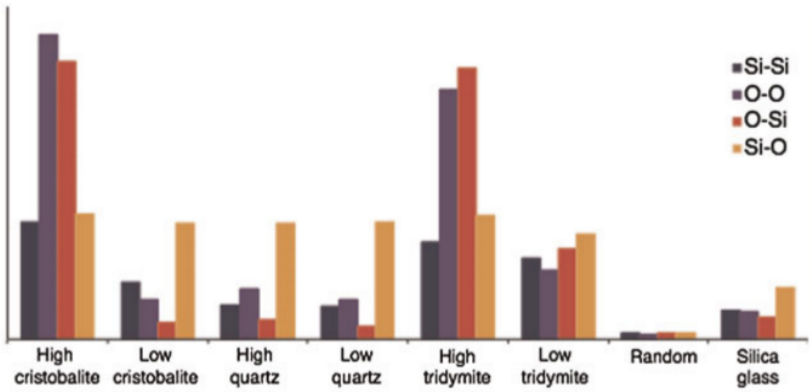


FIGURE 4.11 – Histogrammes présentant les valeurs des quantificateurs de symétries S, définis dans la référence [4], dans SiO_2. Cette figure est extraite de la référence [4]. A certains polymorphes étudiés précédemment (*low cristobalite*, *low quartz*) sont ajoutés leurs variantes à haute températures (*high cristobalite*, *high quartz*), ainsi que les formes haute et basse température (*high* et *low*, respectivement) d'un autre polymorphe de SiO_2, la tridymite.

Comme attendu, le quantificateur S_{BO} est presque constant d'un polymorphe à l'autre, alors que les autres quantificateurs fluctuent plus fortement. Comme on pouvait s'y attendre, les polymorphes contenant des anneaux boroxols ont des S_{OO} plus élevés que leurs équivalents sans anneaux, alors que ces derniers ont, en moyenne, des S_{OB} plus élevés (exception faite de T9 et T9-b). Au sein d'un anneau boroxol, la géométrie est fixée, donnant ainsi une forme très structurée aux fonctions F oxygène-oxygène. En revanche, s'agissant des oxygènes reliant deux anneaux B_3O_6 entre eux, il n'y a *a priori* aucune contrainte sur la distribution angulaire oxygène-bore, ce qui résulte en une plus grande variabilité de la fonction F, et donc un estimateur S_{OB} plus faibles pour les polymorphes Ti-b.

Comme dans le cas de SiO_2, on remarque que les quantificateurs de symétries dans le verre de B_2O_3 et dans les polymorphes cristallins sont comparables, ce qui traduit la présence d'une organisation structurale dans le verre. Le seul quantificateur de symétrie significativement différent entre les configurations vitreuses et les cristaux est S_{BB}. Afin de tenter d'établir le degré de différence entre la symétrie des configurations vitreuses et les polymorphes cristallins, nous introduisons la quantité d_S suivante :

$$d_S = |S_{BB}^{crystal} - S_{BB}^{glass}| + |S_{BO}^{crystal} - S_{BO}^{glass}| + |S_{OB}^{crystal} - S_{OB}^{glass}| + |S_{OO}^{crystal} - S_{OO}^{glass}| \times 10^4. \quad (4.7)$$

Les valeurs de d_S sont présentées dans le tableau 4.11.

On remarque que, d'après cet estimateur, les polymorphes T5-b, T4-b, B_2O_3-I et T2-b sont les plus proches du verre BR, alors que le verre BP est plus proche de T5, T9, T4 et B_2O_3-I. BR contenant des anneaux boroxol, il est cohérent qu'il soit plus proche des polymorphes Ti-b, et de même pour BP qui, étant formé de moins d'anneaux B_3O_6, se rapproche des polymorphes n'en contenant pas. Notons que T5, T4, T4-b et T5-b sont parmi les structures les moins symétriques, ce qui est là aussi cohérent avec une proximité structurale supposée avec le verre.

Afin de confirmer notre analyse, nous avons comparer les quantificateurs de géométrie locale Q entre les configurations vitreuses. Les résultats sont présentés dans la figure 4.13.

On remarque que les deux structures vitreuses sont proches, les indicateurs Q_{BB} et Q_{BO} étant extrêmement similaires. La quantité Q_{OO} est celle qui varie le plus entre BR et

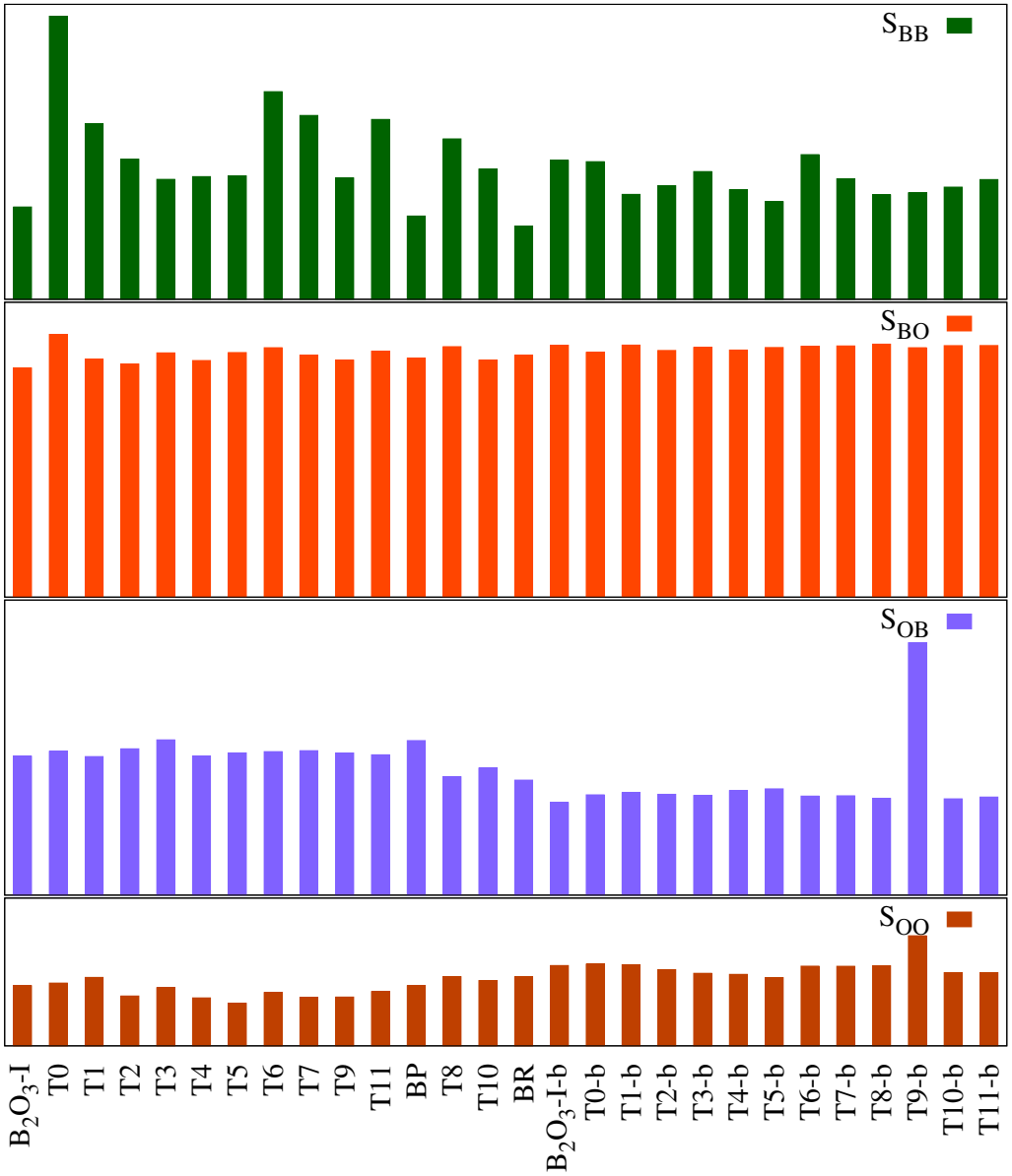


FIGURE 4.12 – Histogrammes présentant les valeurs des quantificateurs de symétries S, définis dans la référence [4], pour un rayon de coupure de 2.6Å. Les polymorphes sont classés par fraction croissante d'atomes de bore en anneaux boroxol. On rappelle que BR et BP sont les acronymes correspondant aux deux modèles de verre de B_2O_3 étudiés ici, qui contiennent respectivement 75% et 22% d'atomes de bore appartenant à des anneaux boroxol.

TABLEAU 4.11 – valeurs des quantificateurs de symétrie S pour les différents polymorphes, et comparaison aux verre BR et BP.

	S_{BB}	S_{BO}	S_{OB}	S_{OO}	d_S^{BR}	d_S^{BP}
B_2O_3-I	40.68	108.76	27.77	48.79	26.29	60.57
T0	124.74	124.73	28.75	50.96	113.05	152.50
T1	77.43	112.93	27.70	55.60	51.98	100.02
T2	61.76	110.65	29.27	40.47	55.29	69.94
T3	52.85	115.97	31.04	47.18	38.47	66.07
T4	54.06	112.33	27.81	38.93	45.99	60.48
T5	54.41	116.08	28.43	34.54	50.18	57.41
T6	91.49	118.40	28.68	43.29	81.08	105.30
T7	81.04	114.92	28.88	39.46	71.18	87.34
T9	53.45	112.53	28.42	39.59	45.13	59.73
T11	79.25	116.75	28.07	44.03	65.83	92.77
BP	36.67	113.41	30.89	48.75		
T8	70.71	118.89	23.68	56.15	43.49	102.89
T10	57.41	112.51	25.40	53.03	32.65	80.15
BR	32.28	114.79	23.00	55.87		
B_2O_3-I-b	61.19	119.59	18.50	65.19	47.53	108.28
T0-b	60.63	116.22	20.05	66.28	43.13	103.87
T1-b	46.25	119.66	20.47	65.90	31.41	89.70
T2-b	50.05	117.10	20.16	61.89	28.95	94.63
T3-b	56.28	118.55	19.93	58.92	33.88	83.48
T4-b	48.24	117.31	20.89	58.02	22.73	76.43
T5-b	43.02	118.51	21.25	55.35	16.70	108.52
T6-b	63.75	119.09	19.80	64.67	47.77	98.00
T7-b	53.16	119.26	19.87	64.64	37.25	92.53
T8-b	45.98	120.11	19.34	64.98	31.79	124.21
T9-b	46.92	118.40	50.46	89.40	79.24	89.76
T10-b	49.41	119.42	19.26	59.38	29.01	92.89
T11-b	52.77	119.43	19.62	59.51	32.15	92.16

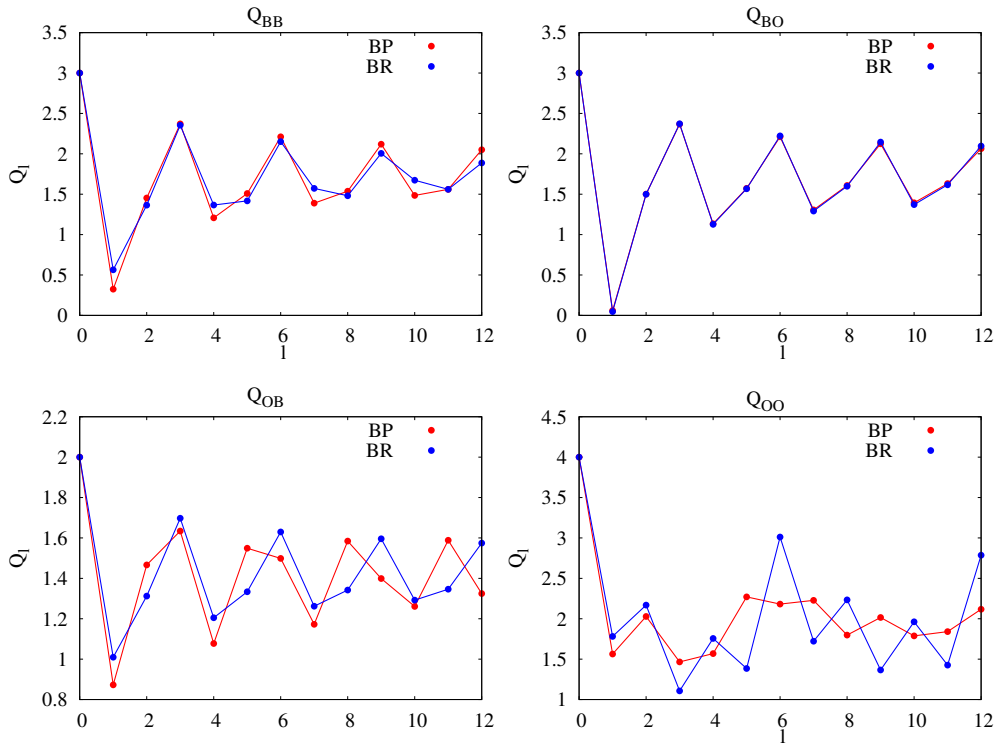


FIGURE 4.13 – quantificateur de géométrie Q_l, en fonction de l, pour les configurations vitreuses BR et BP.

BP : elle est presque constante dans BP alors qu'elle varie fortement dans BR. Cette différence peut s'expliquer par la plus grande fraction d'anneaux boroxol, qui a pour effet de structurer davantage la distribution angulaire. On remarque donc que le quantificateur Q semble capable de distinguer les différentes structures vitreuses. Afin de confirmer notre analyse des symétries, nous allons comparer les estimateurs Q du verre BR avec ceux du polymorphe qui lui est le plus proche (c'est à dire T5-b), et celui qui en est le plus éloigné (c'est à dire T0). Les résultats sont présentés sur la figure 4.14.

On remarque que les courbes de $Q(l)$ de BR et de T5-b se superposent, sauf pour Q_{BB}. On en déduit donc que les quantificateur Q et S permettent de fournir une information qualitative sur la proximité structurale du verre de B_2O_3 avec les polymorphes prédits. Ce constat est cohérent avec l'hypothèse qu'il existe des similitudes structurales entre le verre et certains des nouveaux polymorphes, et va dans le même sens que les conclusions de Ferlat *et al.*. L'analyse de ces estimateurs est néanmoins complexe et dépend de paramètres ajustables, comme par exemple le rayon de coupure, ce qui ne permet pas de conclure de manière claire et univoque que le verre de B_2O_3 serait une sorte de « polycristallite » formé localement par un assemblage désordonné de structures cristallines différentes.

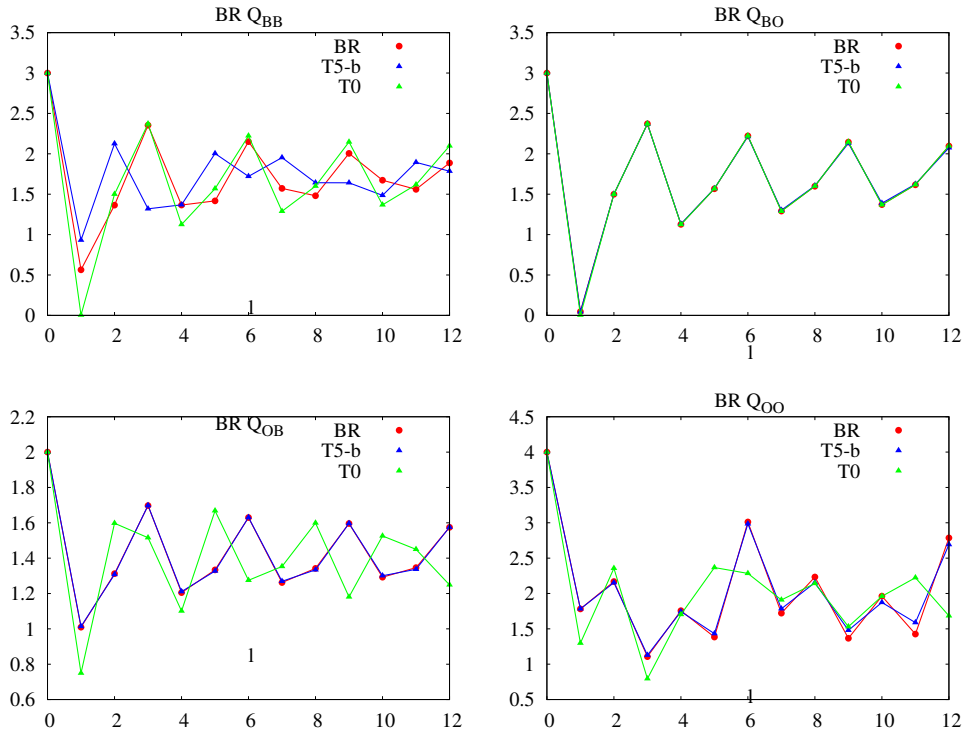


FIGURE 4.14 – Comparaison entre le quantificateur de géométrie calculé pour le verre BR (en rouge) et les cristaux T5-b (en bleu) et T0 (en vert).

4.5 Conclusion

L'étude des effets de la dispersion dans B_2O_3 nous permet de formuler plusieurs conclusions. D'abord d'un point de vue méthodologique, nous avons vu que la dispersion jouait un rôle non négligeable dans l'énergétique des polymorphes de B_2O_3. Inclure les effets de dispersion améliore ainsi à la fois les propriétés électroniques et structurales des polymorphes connus, probablement du fait du caractère partiellement polaire de la liaison B-O, que nous avons mis en évidence via une étude l'ELF et de la densité de charge sur le polymorphe connu.

D'un point de vue plus fondamental, les résultats obtenus avec les fonctionnelles corrigées de la dispersion et le Monte Carlo quantique nous permettent de préciser les conclusions faites en 2012 par Ferlat et collaborateurs [7]. D'après les résultats QMC et en faisant l'hypothèse d'un décalage constant des énergies, les nouveaux polymorphes ont une énergie entre 1 et 4 kcal.mol^{-1} B_2O_3 plus élevée que celle de B_2O_3-I. Les fonctionnelles corrigées de la dispersion semblent sur-évaluer les énergies des nouveaux polymorphes par rapport au QMC, la fonctionnelle DF2 étant la plus proche des résultats QMC.

Le décalage des polymorphes vers des énergies proches de celles du verre sous l'effet de la dispersion tend à favoriser l'hypothèse d'une vitrification induite par une frustration d'origine entropique plus qu'énergétique. Cette hypothèse est par ailleurs appuyée par la proximité structurale à moyenne distance que nous avons démontré entre le verre BR et certains polymorphes cristallins.

Nous allons à présent étudier les propriétés mécaniques et électroniques des polymorphes prédits, afin de voir si, de manière analogue aux zéolithes, certains présentent des propriétés mécaniques remarquables.

4.6 Références

[1] BARANYAI, A., GEIGER, A., GARTRELL-MILLS, P. R., HEINZINGER, K., MCGREEVY, R., PÁLINKÁS, G., AND RUFF, I. Invariants of spherical harmonics as order parameters in liquids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics 83*, 8 (1987), 1335–1365. 81

[2] BRAZHKIN, V. V., KATAYAMA, Y., INAMURA, Y., KONDRIN, M. V., LYAPIN, A. G., POPOVA, S. V., AND VOLOSHIN, R. N. Structural transformations in liquid, crystalline, and glassy B_2O_3 under high pressure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters 78*, 6 (2003), 393–397. 63, 64, 65

[3] CLAEYSSENS, F., HART, J. N., NORMAN, N. C., AND ALLAN, N. L. Ultra-flexible boron-oxygen 3D solid-state networks. *Advanced Functional Materials 23*, 47 (2013), 5887–5892. 62, 75

[4] CLIFFE, M. J., AND GOODWIN, A. L. Quantification of local geometry and local symmetry in models of disordered materials. *physica status solidi (b) 250*, 5 (2013), 949–956. 62, 81, 82, 83, 84

[5] EFFENBERGER, H., LENGAUER, C. L., AND PARTHÉ, E. Trigonal B_2O_3 with higher space-group symmetry : results of a reevaluation. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 132*, 12 (2001), 1515–1517. 64, 76, 77, 78

[6] ENGBERG, U. B_2O_3 crystals investigated by plane-wave pseudopotential calculations using the generalized-gradient approximation. *Physical Review B 55*, 5 (1997), 2824. 62, 63, 65

[7] FERLAT, G., CHARPENTIER, T., SEITSONEN, A. P., TAKADA, A., LAZZERI, M., CORMIER, L., CALAS, G., AND MAURI, F. Boroxol rings in liquid and vitreous B_2O_3 from first principles. *Physical review letters 101*, 6 (2008), 065504. 80, 81, 87

[8] FERLAT, G., SEITSONEN, A. P., LAZZERI, M., AND MAURI, F. Hidden polymorphs drive vitrification in B_2O_3. *Nature materials 11*, 11 (2012), 925–929. 62, 65, 70, 71, 80, 81

[9] FRENKEL, D., AND SMIT, B. Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. *Computational sciences series 1* (2002), 1–638. 81

[10] GURR, G., MONTGOMERY, P., KNUTSON, C., AND GORRES, B. The crystal structure of trigonal diboron trioxide. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry 26*, 7 (1970), 906–915. 76, 78

[11] HANSEN, J.-P., AND MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. Elsevier, 1990. 81

[12] HUANG, L., DURANDURDU, M., AND KIEFFER, J. New B_2O_3 crystals predicted from concurrent molecular dynamics simulations and first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C 111*, 37 (2007), 13712–13720. 62

[13] ISLAM, M. M., BREDOW, T., AND MINOT, C. Comparison of trigonal B_2O_3 structures with high and low space-group symmetry. *Chemical physics letters 418*, 4 (2006), 565–568. 76, 77

[14] JOYNER, D. J., AND HERCULES, D. M. Chemical bonding and electronic structure of B_2O_3, H_3BO_3, and BN : An ESCA, auger, SIMS, and SXS study. *The Journal of Chemical Physics 72*, 2 (1980), 1095–1108. 66

[15] KOHOUT, M., AND SAVIN, A. Influence of core-valence separation of electron localization function. *Journal of computational chemistry 18*, 12 (1997), 1431–1439. 66

[16] LE ROUX, S., AND PETKOV, V. Isaacs–interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography 43*, 1 (2010), 181–185. 81

[17] MACKENZIE, J., AND CLAUSSEN, W. Crystallization and phase relations of boron trioxide at high pressures. *Journal of the American Ceramic Society 44*, 2 (1961), 79–81. 65

[18] PRICE, S. S. L. Computed crystal energy landscapes for understanding and predicting organic crystal structures and polymorphism. *Accounts of chemical research 42*, 1 (2008), 117–126. 73

[19] SCOFIELD, J. H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8*, 2 (1976), 129–137. 66

[20] SILVI, B., SAVIN, A., ET AL. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature 371*, 6499 (1994), 683–686. 66, 68

[21] SOLOZHENKO, V. L., KURAKEVYCH, O. O., LE GODEC, Y., AND BRAZHKIN, V. V. Thermodynamically consistent P-T phase diagram of boron oxide B_2O_3 by in situ probing and thermodynamic analysis. *The Journal of Physical Chemistry C 119*, 35 (2015), 20600–20605. 63, 64, 65

[22] STEINHARDT, P. J., NELSON, D. R., AND RONCHETTI, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Physical Review B 28*, 2 (1983), 784. 81

[23] TAKADA, A., CATLOW, C., AND PRICE, G. Computer modelling of B_2O_3. i. new interatomic potentials, crystalline phases and predicted polymorphs. *Journal of Physics : Condensed Matter 7*, 46 (1995), 8659. 62

[24] TAKADA, A., CATLOW, C., AND PRICE, G. 'computer synthesis' of B_2O_3 polymorphs. *Physics and Chemistry of Glasses 44*, 2 (2003), 147–149. 62, 80

[25] VAN TROEYE, B., TORRENT, M., AND GONZE, X. Interatomic force constants including the DFT-D dispersion contribution. *Physical Review B 93*, 14 (2016), 144304. 65

Chapitre 5

Propriétés des polymorphes de B_2O_3 par méthodes ab initio

« An expert is a man who has made all the mistakes which can be made in a very narrow field. »

Niels Bohr

Sommaire

5.1 Propriétés élastiques 91
5.1.1 Étude systématique des polymorphes de B_2O_3 91
5.1.2 Origines microscopiques des propriétés mécaniques 105
5.2 Matériaux bi-dimensionnels 106
5.2.1 Structures et Propriétés mécaniques 106
5.2.2 Propriétés électroniques 108
5.3 Conclusion 110
5.4 Références 110

Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé une variété de méthodes *ab initio* afin de prédire, de manière aussi quantitative que possible, l'énergétique de nouveaux polymorphes de B_2O_3, et leur lien avec la structure du verre. Nous allons à présent considérer les polymorphes prédits pour leur intérêt intrinsèque. Nous étudierons en particulier leurs propriétés mécaniques et électroniques, à la fois dans des phases cristallines isotropes et dans des phases lamellaires.

La raison de notre intérêt pour les propriétés mécaniques est double. D'abord, nous raisonnons par analogie. Certains zéolithes sont en effet connus pour avoir des propriétés mécaniques inhabituelles, comme une large anisotropie de leurs modules élastiques [22], ou un coefficient de Poisson négatif [10]. Or, parmi les polymorphes que nous avons étudiés, certains ont une structure qui semble poreuse et ressemblent à des analogues des zéolithes. On est ainsi en droit d'espérer observer le même type de comportement élastique. Ensuite, il a été démontré [3] que les matériaux formateurs de réseaux, ainsi que les cristaux ayant une structure alvéolée (*wine rack structure*) présentaient une forte probabilité de compressibilité linéaire négative (NLC). En particulier, parmi les matériaux mentionnés dans la référence [3] qui présentent de la NLC, certains, comme BiB_3O_6 ou BPO_4, sont composés en partie d'oxyde de bore. Certains des polymorphes de B_2O_3 prédits ayant une géométrie alvéolée, ils semblent être des candidats prometteurs pour la NLC.

Nous nous pencherons ensuite sur les propriétés électroniques des cristaux étudiés au chapitre précédent. Nous nous intéresserons en particulier aux polymorphes bidimensionnels, analogues en terme de structure au graphene, au silicene [26], au phosphorene[14], ou encore aux structures bidimensionnelles de SiO_2[23]. Nous étudierons en particulier comment évoluent les propriétés électroniques en fonction de l'épaisseur et du pourcentage d'anneaux boroxol.

5.1 Propriétés élastiques

Pour chaque polymorphe, nous avons calculé le tenseur élastique par DFT avec le code CRYSTAL14, en utilisant une base triple ζ à valence polarisée (TZVP), et trois fonctionnelles d'échange et corrélation différentes : LDA, PBE, et G06. Nous avons choisi ces fonctionnelles car, si l'on compare les densités calculées pour B_2O_3-I en LDA, PBE et G06, on remarque que la LDA sur-estime la densité, PBE la sous-estime, et G06 est en bon accord avec l'expérience. Ainsi, en comparant les résultats obtenus avec ces trois méthodes, nous espérons être en mesure de fournir un encadrement des valeurs expérimentales. Nous analysons ensuite le tenseur élastique grâce à l'application ELATE [9], afin d'évaluer si les cristaux prédits sont mécaniquement stables, et, s'ils le sont, de déterminer les valeurs de leurs modules élastiques. Nous allons commencer par présenter les résultats de cette étude de manière à dégager des tendances, valables pour tous les cristaux étudiés ici, puis nous nous intéresserons plus précisément à deux cas particuliers afin de comprendre l'origine microscopique des propriétés mécaniques des polymorphes.

5.1.1 Étude systématique des polymorphes de B_2O_3

Stabilité mécanique

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, un cristal n'est mécaniquement stable que si les valeurs propres du tenseur élastique sont positives. La plus faible valeur propre du tenseur élastique peut donc être utilisée afin de quantifier la stabilité mécanique d'un matériau.

A l'instar de ce qui a été proposé par Coudert pour les zéolithes [6], nous l'appelons « rigidité » et la notons λ. Le tableau 5.1 présente la valeur de λ pour chaque polymorphe, calculée avec différentes fonctionnelles d'échange et corrélation. La figure 5.1 présente les valeurs de λ en fonction de la fraction d'anneaux boroxol.

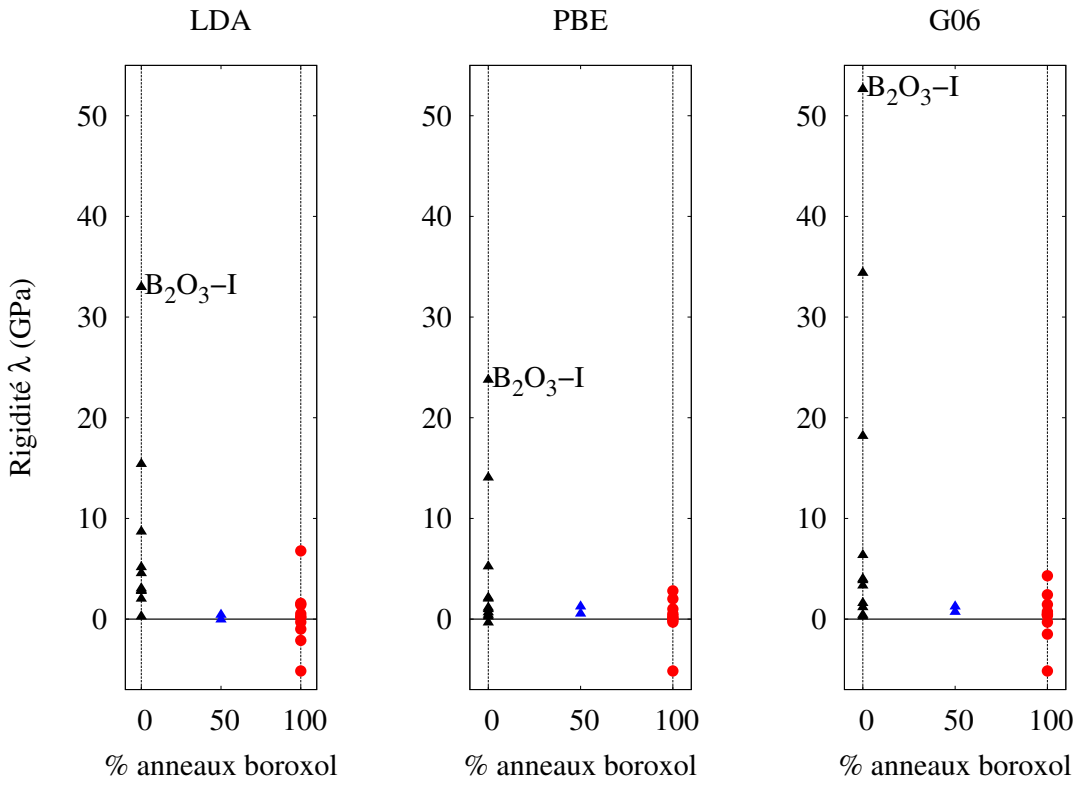


FIGURE 5.1 – Graphes présentant la plus faible valeur propre du tenseur élastique en fonction de la fraction d'anneaux boroxol. Les triangles noirs, les triangles bleus et les points rouges correspondent respectivement aux polymorphes contenant 0%, 50% et 100% d'anneaux boroxol.

Quelque soit la fonctionnelle utilisée, B_2O_3-I est le polymorphe le plus stable mécaniquement, la plupart des polymorphes ayant de faibles rigidités. On constate également que les polymorphes contenant 100% d'anneaux boroxols sont, pour la plupart, plus flexibles que ceux ne contenant pas d'anneaux boroxols. Les polymorphes avec et sans anneaux boroxols étant basés sur les mêmes réseaux topologiques, nous en concluons que les anneaux B_3O_6 induisent une plus grande instabilité mécanique dans les structures cristallines. Ce résultat est en accord avec l'étude de Claeyssens [5], qui soulignait la grande flexibilité des polymorphes contenant des anneaux boroxol.

Modules élastiques

Les différents modules élastiques (B le module compressibilité, G le module de cisaillement, E le module d'Young et μ le coefficient de Poisson) ont été calculés par les méthodes de Reuss, Voigt et Hill. La méthode de Voigt suppose une déformation uniforme (*uniform strain*), celle de Reuss une contrainte uniforme (*uniform stress*), et celle de Hill n'est autre que la moyenne des deux précédentes [19]. Les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4 présentent les valeurs des modules élastiques et du coefficient de Poisson (calculés avec les fonctionnelles LDA, PBE et G06) des polymorphes contenant respectivement 0%, 50% et

TABLEAU 5.1 – Rigidité λ des polymorphes de B_2O_3, définie comme plus faible valeur propre du tenseur élastique, et exprimée en GPa. Pour chaque polymorphe, le pourcentage de bore appartenant à un anneau boroxol est indiqué. Les cases vides correspondent à ces calculs en cours.

	% anneaux boroxol	LDA	PBE	G06
T0	0%	2.78	2.12	3.85
T1	0%	2.86	5.22	3.98
T2	0%	5.14	0.42	0.40
T3	0%	15.39	14.04	18.18
T4	0%	4.55	1.12	1.17
T5	0%	2.01	0.66	1.58
T6	0%	3.03	0.98	3.32
T7	0%	-14.84	-0.35	34.38
T8	50%	-0.05	1.24	1.24
T9	0%		1.09	0.25
T10	50%	0.41	0.53	0.70
T11	0%	8.68	2.02	6.35
T0-b	100%	-2.12	1.01	-1.49
T1-b	100%	0.26	0.34	0.36
T2-b	100%		-0.30	
T3-b	100%	-0.99	2.01	0.45
T4-b	100%			
T5-b	100%			
T6-b	100%	1.57	-0.12	0.75
T7-b	100%	0.12	0.11	1.45
T8-b	100%	1.41	0.068	2.42
T9-b	100%			-5.15
T10-b	100%			
T11-b	100%			0.53
B2O3-I	0%	32.97	23.76	52.63
B2O3-I-b	100%	6.78	2.81	4.31

100% d'atomes de bore en anneaux boroxol. En cas de forte anisotropie, les estimations de Voigt, Reuss et Hill peuvent donner des valeurs de modules élastiques très différentes, aussi présenterons nous dans les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4, les trois séparément dans un souci d'exhaustivité. Certains polymorphes (T3-b, T0-b, T2-b, ou T8) ont des modules élastiques négatifs avec certaines fonctionnelles, ce qui n'est autre qu'une manifestation de l'instabilité mécanique des polymorphes, et on ne tiendra donc pas compte de ces résultats dans la discussion. On rappelle également que, bien que l'estimateur de Hill soit défini comme la moyenne algébrique des estimations de Voigt et Reuss, l'interdépendance des modules élastiques [1] peut ponctuellement entraîner des différences entre l'estimation de Hill et ce que serait la moyenne de celles de Reuss et Voigt.

Les valeurs calculées du module de compressibilité B de B_2O_3-I (voir tableau 5.2), obtenues ici par un calcul de tenseur élastique et en utilisant une base de fonctions gaussiennes, sont en bon accord avec l'estimation expérimentale[2] de 55±15 GPa ainsi qu'avec nos calculs précédents (voir tableau 4.1), réalisés avec une base d'ondes planes par déformation isotrope et ajustement à l'équation d'état de Murnaghan. On remarque également que les modules de compressibilités et de cisaillement des polymorphes contenant des anneaux boroxol (voir tableau 5.4) sont comparables à ceux déterminés expérimentalement pour le verre par Carini *et al.* [4]($B_{verre} = 11.04$ GPa, $G_{verre} = 6.12$ GPa). En l'absence de davantage de données expérimentales, ces deux comparaisons tendent à confirmer la validité de nos calculs.

Notons que la plupart des polymorphes étudiés ici ont des modules d'Young compris entre 1 et 100 GPa. La dureté de Vickers [2] du cristal de B_2O_3-I a été déterminée expérimentalement par Mukhanov *et al.* comme valant 1.5 GPa [18], et celle du verre a été estimée par Smedskjaer autour de 6 GPa [24]. Ainsi, en supposant que la dureté des polymorphes de B_2O_3 est du même ordre de grandeur que ces deux valeurs, c'est à dire comprise entre 1 et 10 GPa, alors la comparaison entre leur dureté et leur module d'Young leur confère des propriétés mécaniques analogues à celles des matériaux hybrides denses, ou des zéolithes, comme le suggère la figure 5.2.

On remarque également que PBE semble donner des valeurs de modules élastiques plus faibles que G06 et LDA, ce qui est cohérent avec la tendance connue de la GGA à sur-estimer la longueur des liaisons, et donc sous-estimer leur force. Indépendamment de la fonctionnelle utilisée, on note une grande dispersion des valeurs de modules élastiques d'un polymorphe à l'autre, avec un écart d'un ordre de grandeur entre les valeurs minimales et maximales, ce qui est remarquable pour des matériaux composés exactement des mêmes unités structurales. Notons toutefois qu'il existe une corrélation entre les différents modules d'élasticités, les polymorphes qui ont un module de cisaillement plus important ayant également un module d'Young élevé. Afin de vérifier cette corrélation, nous avons tracé sur la figure 5.3, le module de cisaillement en fonction du module d'élasticité pour les différents polymorphes.

On constate une forte corrélation linéaire, bien que le module de cisaillement soit sys-

1. Il est possible, par exemple, de définir le module d'Young à partir du module de compressibilité isostatique et du module de cisaillement. D'une manière générale, seuls deux modules élastiques sont indépendants, toutes les autres quantités mécaniques pouvant être définies à partir de ces deux grandeurs.

2. Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer la dureté d'un matériau, et la méthode de Vickers en est une. La dureté représente la résistance d'un matériau à un changement permanent de forme. La méthode de Vickers consiste à appliquer une pression constante au matériau avec une pointe en diamant et à mesurer l'empreinte laissée par la pointe dans le matériau. La forme de la pointe de même que la durée du contact sont standardisées de manière à éviter les biais. La dureté d'un matériau dépend en partie de son module de cisaillement, et peut donc compléter une mesure de rigidité, comme le module d'Young, pour donner une vision globale du comportement mécanique d'un solide.

TABLEAU 5.2 – Module de compressibilité (B, en GPa), module d'Young (E, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), et coefficient de Poisson (μ) des polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol. A chaque polymorphe correspondent trois lignes. La première contient les valeurs estimées par la méthode Voigt, la seconde celles calculées par la technique de Reuss, et la dernière la moyenne des deux premières, c'est à dire l'évaluation de Hill.

Name	B			E			G			μ		
	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06
T0	95.9	67.4	85.7	198.2	140.2	171.2	85.8	60.8	73.4	0.16	0.15	0.17
	6.8	12.7	37.9	14.4	15.5	35.0	6.3	6.0	13.0	0.15	0.30	0.37
	51.3	40.1	61.8	106.3	78.4	105.1	46.0	33.4	43.2	0.15	0.17	0.22
T1	5.8	9.2	7.3	8.5	11.0	9.0	3.4	4.2	3.5	0.26	0.30	0.29
	5.8	9.1	7.3	6.5	10.0	8.8	2.5	3.8	3.4	0.31	0.32	0.30
	5.8	9.1	7.3	7.5	10.5	8.9	2.9	4.0	3.5	0.28	0.31	0.30
T2	108.0	30.7	40.2	163.6	51.1	67.4	65.6	11.5	27.6	0.25	0.22	0.22
	44.2	15.9	18.3	35.7	4.7	4.4	13.1	20.9	1.5	0.37	0.45	0.46
	76.1	23.3	29.3	100.6	29.1	37.5	39.3	1.6	14.6	0.28	0.29	0.29
T3	47.9	39.4	49.1	56.0	41.4	56.9	21.4	15.6	21.8	0.31	0.32	0.31
	22.0	30.1	30.1	40.5	35.1	45.5	17.0	13.5	18.2	0.19	0.31	0.25
	35.0	34.8	39.6	48.7	38.3	51.4	19.2	14.5	20.0	0.27	0.32	0.28
T4	42.8	14.8	15.7	52.8	21.9	25.2	20.4	8.8	10.2	0.29	0.25	0.23
	28.9	7.7	9.0	25.8	8.5	9.3	9.6	3.2	3.5	0.35	0.32	0.33
	35.9	11.2	12.4	39.5	15.3	17.4	15.0	5.6	6.9	0.32	0.27	0.27
T5	34.8	9.0	35.4	43.9	8.4	44.8	17.0	3.1	17.4	0.29	0.34	0.29
	13.6	5.3	13.7	15.0	4.0	12.2	5.7	1.5	4.5	0.32	0.38	0.35
	24.2	7.2	24.6	29.5	6.2	28.6	11.4	2.3	10.9	0.30	0.36	0.31
T6	46.2	22.6	48.6	57.6	9.7	58.4	22.3	3.4	22.5	0.29	0.43	0.30
	15.7	13.9	17.4	19.8	5.0	20.5	7.7	1.7	7.9	0.29	0.44	0.30
	31.0	18.4	33.0	38.7	7.4	39.5	15.0	2.6	15.2	0.29	0.43	0.30
T7	35.4	21.1	171.2	57.6	41.4	252.9	15.9	4.4	100.9	0.29	0.40	0.31
	21.0	7.0	125.5	19.8	57.2	183.8	27.3	1.7	73.2	0.29	0.40	0.05
	28.2	14.1	148.3	38.7	51.6	218.4	21.6	3.0	87.0	0.29	0.40	0.19
T9		12.3	15.7		20.7	27.2		8.5	11.2		0.22	0.21
		7.0	10.4		6.7	3.2		2.5	1.1		0.34	0.45
		9.7	13.1		13.9	16.0		5.5	6.2		0.26	0.30
T11	34.3	18.4	31.4	54.2	32.2	53.4	21.9	13.3	22.0	0.24	0.21	0.22
	24.0	4.8	23.2	34.0	7.6	33.3	13.4	3.1	13.2	0.26	0.23	0.26
	29.1	11.6	27.3	44.1	19.9	43.4	17.7	8.2	17.6	0.25	0.21	0.24
B2O3-I	74.9	52.4	68.7	153.7	109.3	160.0	66.4	47.4	71.9	0.16	0.15	0.11
	63.3	33.5	55.3	128.4	84.3	133.6	55.3	39.0	60.9	0.16	0.08	0.10
	69.1	43.0	62.0	141.1	97.1	146.8	60.8	43.2	66.4	0.16	0.12	0.11

TABLEAU 5.3 – Module de compressibilité (B, en GPa), module d'Young (E, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), et coefficient de Poisson (μ) des polymorphes contenant 50% de bore en anneaux boroxol. A chaque polymorphe correspondent trois lignes. La première contient les valeurs estimées par la méthode Voigt, la seconde celles calculées par la technique de Reuss, et la dernière la moyenne des deux premières, c'est à dire l'évaluation de Hill.

Name	B			E			G			μ		
	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06
T8	36.1	26.9	40.7	58.7	34.0	62.3	23.9	13.2	25.0	0.23	0.29	0.25
	-2.2	0.5	11.5	-0.6	1.8	9.9	-0.2	1.0	3.7	0.45	-0.07	0.36
	16.9	13.7	26.1	28.8	18.1	36.3	11.9	7.1	14.3	0.22	0.28	0.27
T10	18.7	16.6	16.1	40.4	30.7	40.0	17.7	12.9	18.4	0.14	0.19	0.09
	10.3	8.8	4.9	0.7	4.6	5.7	0.2	1.6	2.2	0.49	0.41	0.31
	14.5	12.7	10.5	22.3	18.3	23.2	9.0	7.3	10.3	0.25	0.26	0.13

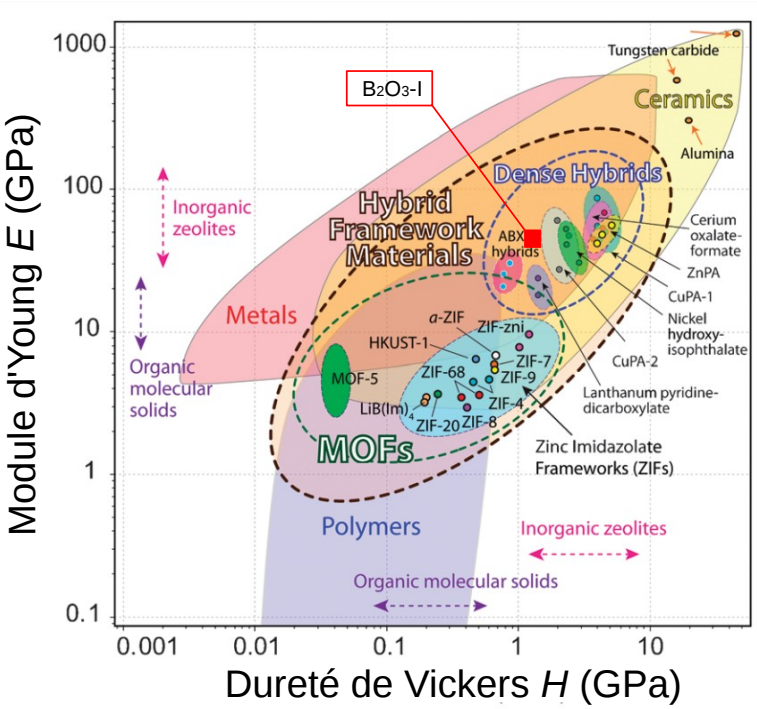


FIGURE 5.2 – Figure issue de la référence [25] présentant le module d'Young en fonction de la dureté pour plusieurs classes de matériaux. Nous avons ajouté B_2O_3-I à la figure de Tan *et al.*.

TABLEAU 5.4 – Module de compressibilité (B, in GPa), module d'Young (E, in GPa), module de cisaillement (G, in GPa), et coefficient de Poisson (μ) des différents polymorphes contenant 100% de bore en anneaux boroxol. A chaque polymorphe correspondent trois lignes. La première contient les valeurs estimées par la méthode Voigt, la seconde celles calculées par la technique de Reuss, et la dernière la moyenne des deux premières, c'est à dire l'évaluation de Hill.

Name	B			E			G			μ		
	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06
	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06	LDA	PBE	G06
T0-b	32.0	18.6	32.1	75.9	54.9	69.0	34.4	27.2	30.2	0.10	0.01	0.14
	22.6	7.4	11.7	-7.7	7.0	-155.6	-2.5	2.6	-21.0	0.56	0.34	2.71
	27.3	13.0	21.9	40.0	32.4	13.0	15.9	14.9	4.6	0.26	0.08	0.40
T1-b	0.8	0.9	0.8	1.07	1.2	1.2	0.5	0.5	0.5	0.24	0.26	0.24
	0.8	0.9	0.8	1.0	1.2	1.1	0.4	0.5	0.5	0.29	0.27	0.25
	0.8	0.9	0.8	1.1	1.2	1.2	0.4	0.5	0.5	0.27	0.27	0.25
T2-b		5.5			12.2			5.4			0.13	
		-1.2			-8.7			-14.8			-0.70	
		2.21			-50.2			-4.7			4.37	
T3-b	6.2	10.6	1.8	8.3	14.8	4.4	3.3	5.8	2.0	0.28	0.27	0.09
	2.3	1.5	1.3	-16.5	4.5	2.5	-3.1	2.2	1.0	1.67	0.01	0.18
	4.3	6.0	1.5	0.3	9.9	3.5	0.1	4.0	1.5	0.49	0.23	0.12
T4-b												
T5-b												
T6-b	22.0	2.1	23.1	41.2	2.9	34.9	17.3	1.2	14.0	0.19	0.26	0.25
	7.8	0.3	7.9	8.3	0.5	5.3	3.1	0.2	1.9	0.32	0.24	0.39
	14.9	1.2	15.5	25.0	1.7	20.3	10.2	0.7	7.9	0.22	0.26	0.30
T7-b	1.5	1.6	5.2	6.9	6.6	16.0	4.6	4.2	8.1	-0.25	-0.20	-0.01
	0.3	0.4	3.7	0.6	0.6	6.8	0.3	0.3	2.9	0.17	0.22	0.19
	0.9	1.0	4.4	3.9	3.8	11.6	2.4	2.2	5.5	-0.21	-0.15	0.06
T8-b	23.0	2.2	20.9	42.0	2.5	35.7	15.5	0.9	14.7	0.20	0.32	0.21
	6.3	0.2	6.3	7.5	0.4	9.9	2.9	0.2	4.0	0.30	0.14	0.24
	14.6	1.2	13.6	24.9	1.4	22.8	10.2	0.5	9.3	0.22	0.30	0.22
T9-b			20.0			30.8				12.4		0.24
			25.4			596.6				-123.5		-3.41
			22.7			313.7			-55.6			7.17
T10-b												
T11-b			5.8			12.8			5.6			0.13
			4.2			4.5			1.7			0.32
			5.0			8.9			3.7			0.21
B2O3-I-b	23.8	10.8	21.0	41.0	16.4	28.4	16.9	6.6	11.2	0.21	0.25	0.27
	8.9	3.2	14.0	20.2	8.3	17.9	9.0	3.9	7.0	0.12	0.06	0.29
	16.3	7.0	17.5	30.8	12.6	23.2	13.0	5.2	9.1	0.19	0.20	0.28

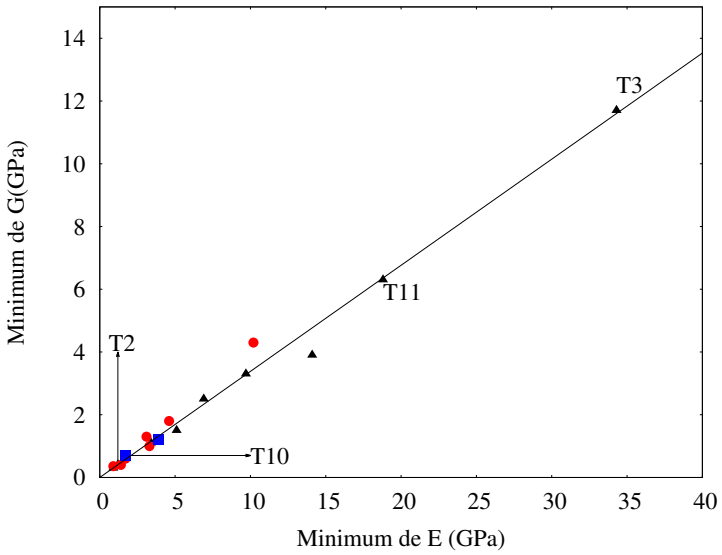


FIGURE 5.3 – Module de cisaillement (en GPa), en fonction du module d'Young (en GPa), calculés en DFT-D (G06) (valeurs détaillées dans le tableau 5.6). Les valeurs minimales de deux modules ont été choisies car elles correspondent à la plus grande fragilité du matériau. Les triangles noirs correspondent aux polymorphes ne contenant pas de bore en anneaux boroxol, les carrés bleus à ceux en contenant 50% (T8 et T10), et les cercles rouges aux cristaux composés à 100% d'atomes de bore en anneaux boroxol. La droite représente le meilleur ajustement linéaire, et sert de guide pour l'œil. Nous avons indiqué quelques points représentatifs, dont les polymorphes T10 et T2 sur le squels nous reviendrons par la suite.

tématiquement plus faible que le module d'Young. Cette tendance est identique à celle déjà observée dans les zéolithes [6], et conforme à la théorie standard de l'élasticité (voir notamment Liu [15]) selon laquelle $G = E/[2(1+\mu)]$, avec μ le coefficient de Poisson. Notons toutefois que cette formule n'est valable que pour un solide isotrope, or, comme nous allons le voir, les nouveaux polymorphes de B_2O_3 sont anisotropes.

Anisotropie

Pour un grand nombre de polymorphes (T0, T2, T6, T6-b et T7-b notamment), les estimations de Voigt et Reuss sont très différentes, suggérant une forte anisotropie mécanique de ces matériaux. Les modules de cisaillement et d'Young sont des propriétés directionnelles, et il est donc possible de les représenter graphiquement et d'en extraire leurs valeurs minimales et maximales. Afin de quantifier le degré d'anisotropie des polymorphes de B_2O_3, nous avons représenté sur la figure 5.4 les valeurs maximales du module d'Young et du module de cisaillement en fonction de leurs valeurs minimales.

On remarque qu'effectivement, la plupart des polymorphes étudiés ici sont fortement anisotropes. C'est le cas notamment de T2, T8, T9 T10 et T6-b, dont le module d'Young peut varier de plus d'un ordre de grandeur selon la direction spatiale considérée (voir tableau 5.6). Les modules d'Young de T2, T9 et T10, en particulier, sont comparables à ceux des MOF MIL-53 et MIL-47 [3]. Cela suggère, par analogie avec le travail de Coudert sur les zéolithes [6], une fragilité structurale rendant leur synthèse complexe. Dans son étude systématique sur les zéolithes[6], Coudert propose en effet de prendre en compte l'anisotropie d'un matériau pour définir ce qui est synthétisable. Il montre que, dans le

3. L'acronyme MIL correspond à *Materials from Institut Lavoisier*, du nom du laboratoire où les MOF MIL ont été synthétisé en premier.

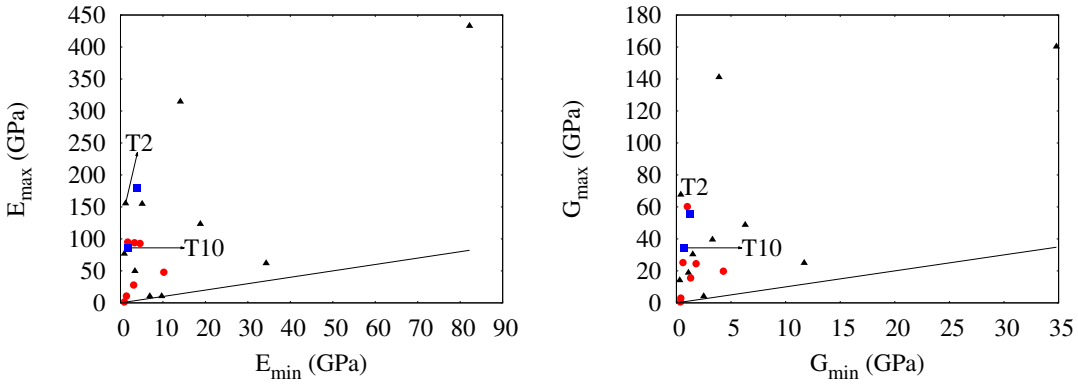


FIGURE 5.4 – Valeurs maximales des modules d'Young (à gauche) et de cisaillement (à droite), en fonction de leurs valeurs minimales. Les triangles noirs correspondent aux polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol, les carrés bleus à ceux en contenant 50%, et les cercles rouges aux cristaux composés à 100% d'anneaux boroxol. La droite noire représente la première bissectrice $y = x$, et sert de guide pour l'oeil. Nous avons indiqué les polymorphes T2 et T10, sur lesquels nous reviendrons par la suite.

cas des zéolithes, les matériaux de plus basse énergie sont également ceux ayant la plus faible anisotropie. Ainsi, les polymorphes les plus stables énergétiquement sont aussi les plus stables mécaniquement. Par ailleurs, dans la même étude, l'auteur montre l'existence d'une corrélation entre la rigidité (*stiffness*), définie comme la plus faible valeur propre du tenseur élastique, et la faisabilité expérimentale. Il montre que bien que les calculs prédisent l'existence de zéolithes très peu rigides, seuls les plus rigides ont été expérimentalement observé. Ainsi, dans le cas des zéolithes, la faisabilité expérimentale des matériaux semble être reliée à la fois à leurs énergies relatives, leur anisotropie, et leur rigidité. Nous allons à présent approfondir notre analogie avec les zéolithes en analysant le lien entre ces trois quantités dans les polymorphes prédits de B_2O_3. Pour cela, nous avons présenté sur la figure 5.5 d'une part l'énergie et la rigidité des nouveaux polymorphes en fonction de leur anisotropie totale η, définie comme le maximum de $A_G = G_{max}/G_{min}$ et $A_E = E_{max}/E_{min}$, et d'autre part leur énergie en fonction de leur rigidité. Afin de faciliter la lecture, nous nous restreignons ici à l'analyse des résultats obtenus avec la fonctionnelle G06. Les résultats sont présentés dans la figure 5.5 et dans le tableau 5.5.

Contrairement à ce qui avait été observé par Coudert dans les zéolithes [6] il ne semble pas y avoir de corrélation (coefficient de Pearson de 0.03) entre énergie et rigidité dans les polymorphes de B_2O_3. En revanche, il existe une faible corrélation entre rigidité et anisotropie (coefficient de Pearson de -0.30), ainsi qu'entre énergie et anisotropie (coefficient de Pearson de -0.42), les cristaux les plus isotropes étant également les plus rigides et ceux ayant l'énergie la plus élevée. Cette dernière constatation est surprenante, puisqu'elle revient à favoriser énergétiquement les polymorphes les plus anisotropes. Nous l'interprétons comme un indice exprimant l'absence d'équivalence, dans B_2O_3, entre stabilité mécanique et énergétique. De ce point de vue, les cristaux étudiés ici ont un comportement opposé à celui des zéolithes présentés dans la référence [6], et pourrait donc être difficilement synthétisables.

Compressibilité linéaire négative et auxéticité

Dans le cas des *Metal Organic Frameworks* (MOF), il a été démontré que l'existence de faibles valeurs propres du tenseur élastique pouvait être reliée à l'existence de modes

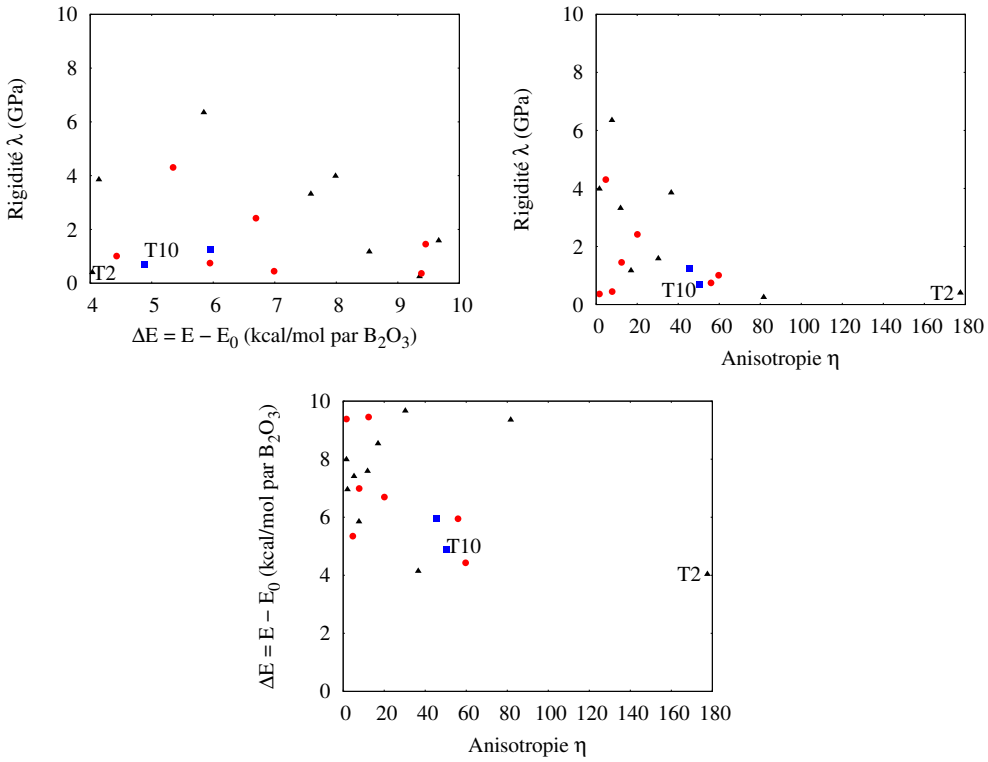


FIGURE 5.5 – Graphes présentant i) rigidité en fonction de l'énergie relative à B_2O_3-I, ii) la rigidité en fonction de l'anisotropie, et iii) l'énergie en fonction de l'anisotropie. Toutes les données sont les résultats de calculs réalisés avec la fonctionnelle G06. Les triangles noirs correspondent aux polymorphes ne contenant pas d'anneaux boroxol, les triangles bleus à ceux en contenant 50%, et les cercles rouges aux cristaux composés à 100% d'anneaux boroxol. Nous avons indiqué les polymorphes T2 et T10, sur lesquels nous reviendrons par la suite.

TABLEAU 5.5 – Tableau présentant, pour chaque polymorphe, son anisotropie η (sans unité), sa rigidité λ (en GPa), et son énergie calculée, relativement au cristal connu, en kcal/mol^{-1} B_2O_3. Toutes les données sont les résultats de calculs réalisés avec la fonctionnelle G06. Les polymorphes absents correspondent soit à des calculs en cours, soit à des polymorphes mécaniquement instables pour lesquels l'anisotropie ne peut pas être calculée.

	η	λ	$E - E_0$
T0	36.6	3.9	4.1
T1	1.6	4.0	8.0
T2	177.6	0.4	4.0
T3	2.1	18.2	7.0
T4	17.0	1.2	8.5
T5	30.3	1.6	10.0
T6	11.9	3.3	7.6
T7	5.3	34.4	7.4
T8	45.6	1.2	6.0
T9	81.7	0.2	9.4
T10	50.5	0.7	4.9
T11	7.7	6.3	5.8
T1-b	1.6	0.4	9.4
T3-b	7.8	0.4	7.0
T6-b	56.0	0.7	5.9
T7-b	12.4	1.5	9.5
T8-b	20.1	2.4	6.7
T11-b	21.6	0.5	7.2
B_2O_3-I-b	4.7	4.3	5.3
B_2O_3-I	3.3	52.63	0.0

de déformations mous [20]. Ortiz *et al.*. ont notamment montré que dans ce contexte, les matériaux ayant une première valeur propre du tenseur élastique inférieure à 1 GPa présentaient une structure flexible [20]. En étudiant le tableau 5.1, on s'attend donc, *a priori* à ce que T10, T1-b, T7-b, et dans une moindre mesure T5, T8-b et T2 présentent une flexibilité comparable à celle de certains MOF, et nous allons donc analyser leurs propriétés mécaniques comme Ortiz *et al.* l'ont fait pour les MOF [19; 20].

Le tableau 5.6 présente les valeurs maximales et minimales du modules d'Young, du module de cisaillement, et du coefficient de Poisson, ainsi que les valeurs directionnelles de la compressibilité linéaire β. Afin de faciliter la lecture, nous ne présentons que les valeurs calculées avec la fonctionnelles G06. Cette fonctionnelle décrivant T0-b comme mécaniquement instable, ce polymorphe n'est pas inclu au tableau. Nous présentons également les propriétés élastiques de quelques MOF, pour comparaison.

TABLEAU 5.6 – Valeurs minimales, maximales, et anisotropie des propriétés mécaniques des polymorphes de B_2O_3. Les modules d'Young et de cisaillement sont donnés en GPa, et les compressibilités linéaires β en TPa^{-1}. L'anisotropie d'une grandeur est définie par $A_X = X_{max}/X_{min}$.

	E_{min}	E_{max}	A_E	G_{min}	G_{max}	A_G	β_{min}	β_{max}	μ_{min}	μ_{max}
T0	14.1	314.5	22.4	3.9	141.1	36.6	2.4	21.2	-0.82	1.34
T1	6.9	10.3	1.5	2.5	4.1	1.6	41.5	48.8	0.15	0.45
T2	1.2	155.4	127.6	0.4	67.6	177.6	-64.4	123.7	-2.83	3.79
T3	34.3	61.8	1.8	11.7	24.9	2.1	-9.7	21.5	-0.31	0.71
T4	3.4	49.6	14.5	1.1	18.8	17.0	-10.2	78.2	-0.93	1.82
T5	5.1	154.6	30.3	1.5	30.3	20.6	-7.1	67.8	-1.26	2.17
T6	9.7	10.30	10.6	3.3	39.5	11.9	-2.2	60.7	-0.30	1.33
T7	82.2	432.8	5.3	34.8	160.2	4.6	-0.1	6.5	-0.21	0.86
T8	3.9	179.1	45.6	1.2	55.4	45.6	-9.9	87.7	-0.83	2.39
T9	0.9	76.7	81.7	0.3	14.1	56.37	-5.8	70.7	-1.81	2.29
T10	1.7	86.0	50.5	0.7	34.4	48.7	-87.4	285.0	-1.80	1.45
T11	18.8	123.2	6.6	6.3	48.7	7.7	4.3	30.6	-0.07	0.68
T1-b	0.9	1.4	1.5	0.36	0.58	1.6	416.4	426.2	0.08	0.40
T2-b										
T3-b	1.4	10.7	7.8	0.4	3.0	6.7	79.9	361.5	-0.26	0.84
T4-b										
T5-b										
T6-b	1.7	95.0	56.0	0.6	25.2	44.4	-82.5	181.5	-1.83	3.06
T7-b	3.1	27.9	8.9	1.3	15.6	12.4	-1.6	211.8	-1.02	1.15
T8-b	4.6	92.9	20.1	1.8	24.5	13.7	-25.8	132.2	-1.50	1.74
T9-b										
T10-b										
T11-b	1.6	34.0	21.6	0.5	9.6	18.36	13.6	145.3	-1.34	1.6
B_2O_3-I-b	10.2	47.9	4.7	4.3	19.8	4.7	3.0	61.7	-0.09	1.01
MIL-47[19]	0.9	94.7	108	0.29	50.8	175	-201	283	-1.5	2.2
MIL-53[19]	0.9	96.6	105	0.35	39.5	112	-257	445	-2.4	1.9
MIL-122[19]	42.3	160.4	3.8	12.5	48.1	3.8	-1.9	17.5	-0.2	0.7
Faujasite	45.7	53.2	1.2	16.6	19.6	1.2	5.4	5.4	-0.30	0.42

Tout d'abord, on remarque que la plupart des polymorphes présentent, à des degrés divers, de la compressibilité linéaire négative (NLC). Rappelons que la compressibilité linéaire β quantifie la déformation d'un matériau dans chaque direction de l'espace lors-

qu'on lui applique une compression isotrope. Ainsi, une compressibilité négative signifie qu'un matériau s'allonge dans une direction lorsqu'il est comprimé de façon isotrope. Il s'agit d'une propriété relativement rare, bien qu'observable dans des matériaux très divers[17], et pouvant servir, entre autre, à la fabrication de muscles artificiels [3]. T2, T10 et T6-b en particuliers ont une NLC très importante, de −64.4, −87.4, et −82.5 TPa^{-1} respectivement. Bien que ces valeurs soient nettement inférieures à celles des MOF MIL-47 et MIL-53, elles n'en demeurent pas moins très élevées. A titre de comparaison, le zeolithe GIS a une compressibilité linéaire de −13.7 TPa^{-1}, ce qui en fait le zeolithe composé purement de SiO_2 ayant la plus grande NLC [6]. Ainsi, si ces polymorphes venaient à être synthétisés expérimentalement, et leurs propriétés en accord avec nos calculs G06, T2, T10 et T6-b pourraient être parmi les matériaux inorganiques ayant la NLC la plus élevée.

On constate également que selon certaines directions spatiales, la plupart des polymorphes étudiés ont un coefficient de Poisson négatif. Cette propriété, appelée « auxéticité », correspond à un épaississement du matériaux lors de son élongation, et a été observée notamment parmi les MOF [21] et les zéolithes [10]. Les matériaux auxétiques sont susceptibles d'avoir des applications concrètes, comme par exemple le développement de matériaux résistants aux chocs [15]. On distingue deux types de comportement auxétique parmi les polymorphes de B_2O_3. Certains ont des coefficients de Poisson très négatifs (inférieurs à −1), et sont donc comparables aux MOF MIL-47 et MIL-53, ce qui est rare pour des matériaux inorganiques. C'est notamment le cas de T11-b, T8-b, T7-b, T6-b, T2, T5, T9 et T10. D'autres polymorphes ont des coefficients de Poisson plus élevés (-1.0< μ <0), et se rapprochent ainsi de matériaux auxétiques inorganiques standards, comme les zéolithes [12], la α-cristoballite [11], ou certains minéraux [8].

Porosité

La proximité des propriétés mécaniques des polymorphes B_2O_3 avec celles des MOFs et des zéolithes nous pousse à étudier une autre propriété commune de ces deux classes de matériaux : la porosité. Nous avons donc cherché à quantifier la porosité des cristaux prédits afin d'évaluer si certains d'entre eux pourraient être suffisamment poreux pour envisager des applications. Nous définissons ici la porosité comme l'espace accessible à une sphère de rayon donnée. Cette définition de la porosité est courante [1], mais le volume accessible ainsi calculé dépend fortement du rayon de la sonde utilisée. Le tableau 5.7 présente, pour chaque polymorphe, le volume accessible à une sonde de 1.2Å de rayon, exprimé en pourcentage du volume total. Ce rayon de sonde a déjà été utilisé dans d'autres études [21], et correspond typiquement au rayon de van der Waals d'un atome d'hydrogène.

On constate que la présence de porosité dépend fortement de la structure considérée. Par ailleurs, les géométries calculées par PBE sont systématiquement plus poreuses que celles calculées avec une fonctionnelle incluant les effets de van der Waals. On note cependant qu'indépendamment de la fonctionnelle utilisée, T1-b, T6-b et T7-b apparaissent comme les seuls cristaux réellement poreux. Ces polymorphes présentent en effet de larges canaux dirigés suivant l'axe cristallographique c, comme le montre la figure 5.6.

Notons toutefois que T6-b est prédit comme mécaniquement instable par PBE (voir 5.1) , et il n'est donc pas certain que ses propriétés puissent être exploitées. T1-b et T7-b apparaissent donc comme les seuls polymorphes à la fois significativement poreux et mécaniquement stables parmi tous les polymorphes étudiés ici.

TABLEAU 5.7 – Pourcentage du volume total accessible à une sonde de rayon 1.2Å, calculé à partir des structures obtenues avec PBE et G06.

	PBE	G06
T0	0.0	0.0
T1	0.0	0.0
T2	0.0	0.0
T3	0.0	0.0
T4	4.8	3.5
T5	14.1	2.3
T6	8.1	0.1
T7	7.1	0.0
T8	2.7	0.3
T9	0.5	0.0
T10	3.5	1.9
T11	3.3	0.0
B_2O_3-I	0.0	0.0
T0-b	1.7	0.0
T1-b	51.8	49.7
T2-b	6.8	0.1
T3-b	18.9	0.0
T4-b	3.3	1.9
T5-b	15.7	5.5
T6-b	35.9	9.1
T7-b	48.2	28.2
T8-b	59.7	8.3
T9-b	7.4	0.2
T10-b	34.0	1.4
T11-b	12.3	7.9
B_2O_3-I-b	1.3	0.0

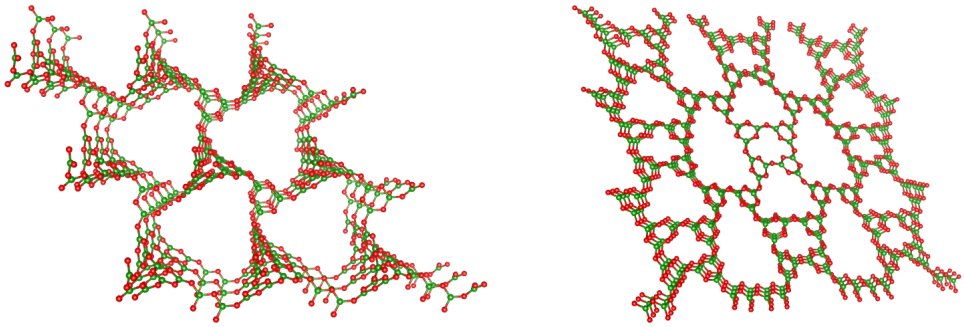


FIGURE 5.6 – Structures atomiques de T1-b (à gauche) et T6-b (à droite).

5.1.2 Origines microscopiques des propriétés mécaniques

Afin de comprendre l'origine microscopique des propriétés mécaniques remarquables des polymorphes de B_2O_3, nous avons étudié le lien entre structure et propriétés chez les polymorphes les plus anisotropes ou ceux ayant la plus forte NLC (en valeur absolue).

Le polymorphe T2

Pour déterminer l'origine microscopique de la NLC, nous avons représenté sur la figure 5.7 la structure du polymorphe T2, ainsi que la représentation spatiale de sa compressibilité linéaire. La structure atomique de T2 présente des alvéoles semblables à celle des zéolithes ou des MOFs. On constate la présence de canaux perpendiculaires au plan (a,c), et d'alvéoles inclinées dans le plan (b,c).

On remarque que la NLC de T2 est maximale suivant l'axe (0.64,0.66,-0.40), ce qui correspond à une direction à la fois transverse aux canaux et parallèle à la moitié des alvéoles (voir figure 5.7). Ainsi, lorsque T2 est comprimé de manière isotrope, les alvéoles orientées suivant la déformation sont comprimées, et les autres sont allongées. Parallèlement à cela, les canaux sont comprimés dans une direction mais se dilatent perpendiculairement. L'effet total est une dilatation suivant l'axe (0.64,0.66,-0.40).

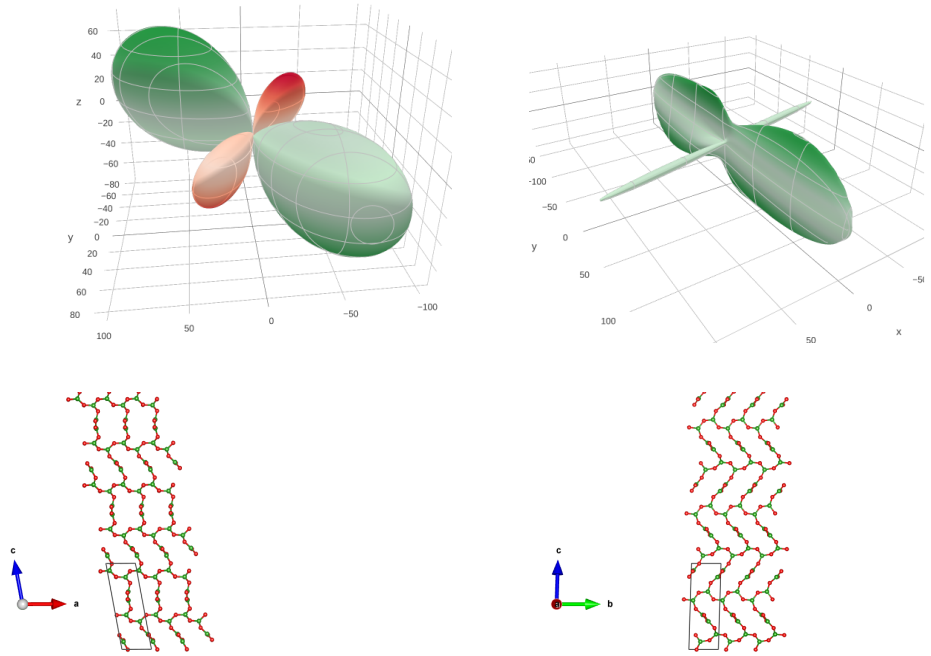


FIGURE 5.7 – En haut à gauche, représentation spatiale de la compressibilité linéaire de T2 (le rouge représentent les valeurs négatives, et le vert celles positives). En haut à droite, représentation spatiale de son module d'Young (en GPa). En bas à gauche, coupe dans le plan (a,c) de la maille de T2. En bas à droite, coupe dans le plan (b,c) de la maille de T2.

La présence d'une direction de plus grande compressibilité se matérialise également dans le comportement du module d'Young. La résistance à la compression est ainsi très élevée dans la direction parallèle aux alvéoles, et très faible dans la direction perpendiculaire.

Le polymorphe T10

Le polymorphe T10 présente des canaux perpendiculaires au plan (c,b), ainsi que de longues alvéoles inclinées à 45°dans le plan (a,c). Ce cristal est doté d'une très forte compressibilité linéaire positive le long de l'axe (0.,0.59,-0.81), et aussi d'une compressibilité linéaire négative élevée (en valeur absolue) selon l'axe (0.03,0.81,0.59). L'axe de compressibilité maximale est également proche de l'axe (0.,0.61,-0.79) où le module d'Young est minimal, et cette direction correspond, comme pour T2, à la direction de la droite passant coupant les canaux. Ainsi, lors d'une compression isotrope, la structure de T10 se déforme préférentiellement le long de l'axe (0.,0.59,-0.81), entraînant une élongation des alvéoles dans la direction orthogonale.

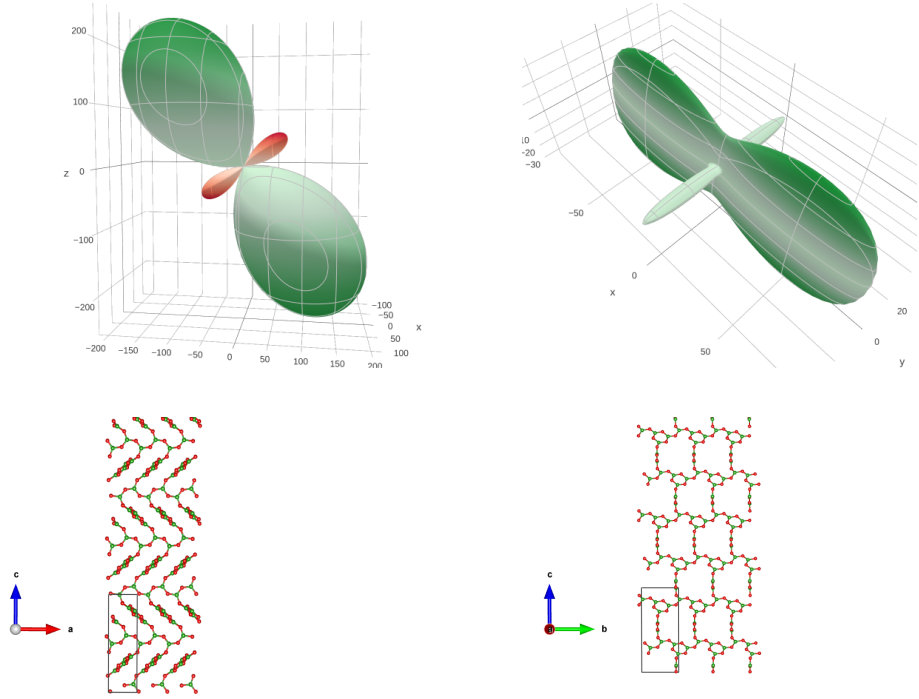


FIGURE 5.8 – En haut à gauche, représentation spatiale de la compressibilité linéaire de T10 (le rouge représentent les valeurs négatives, et le vert celles positives). En haut à droite, représentation spatiale de son module d'Young (en GPa). En bas à gauche, coupe dans le plan (a,c) de la maille de T10. En bas à droite, coupe dans le plan (b,c) de la maille de T10.

Le mécanisme sous-tendant la NLC dans T10 et T2 est ainsi identique à celui à l'oeuvre dans les MOF ou les zéolithe : la présence d'alvéoles dans la structure atomique engendre des directions de déformation privilégiées, ce qui entraîne une anisotropie de la réponse mécanique. La NLC apparaît alors dans la direction orthogonale à l'axe où la déformation est favorisée.

5.2 Matériaux bi-dimensionnels

5.2.1 Structures et Propriétés mécaniques

Récemment, des borosulfates formés par des atomes de césium et des tétraèdres de SO_4 intercalés entre des couches bi-dimensionnelles de B_2O_3 ont été synthétisés par Daub et Hillebrecht [7]. Nous présentons sur la figure 5.9 la structure de l'un de ces cristaux, $Cs_3H(SO_4)_2(B_2O_3)_2$.

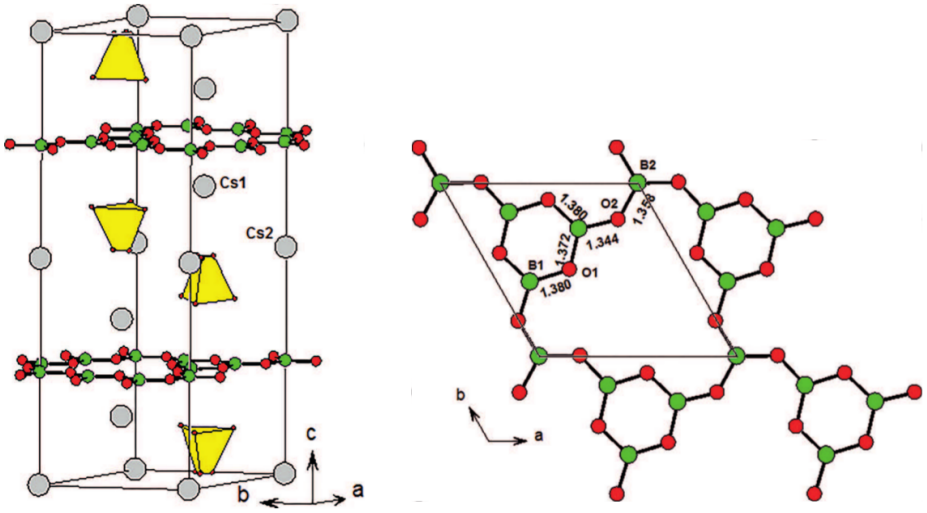


FIGURE 5.9 – A gauche, structure atomiques du borosulfate $Cs_3H(SO_4)_2(B_2O_3)_2$ synthétisé par Daub et Hillebrecht, et a droite, structure du feuillet de B_2O_3 intercalé dans le cristal de $Cs_3H(SO_4)_2(B_2O_3)_2$.

Ces travaux expérimentaux ouvrent la voie à de potentielles synthèses de polymorphes lamellaires de B_2O_3, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à ces structures. Dans le borosulfate $Cs_3H(SO_4)_2(B_2O_3)_2$ synthétisé par Daub et Hillebrecht [7], les plans B_2O_3 correspondent à la topologie du graphène, comme les mono-couches qui constituent nos polymorphes T0 et T0-b. Notons cependant que les noeuds de la cellule unitaire du graphène ont été décorés à 100% par des triangles BO_3 pour générer T0, et à 100% par des anneaux boroxol pour construire T0-b. La structure expérimentale présentée dans la figure 5.9, en revanche, a une fraction d'atomes de bore en anneaux de 75%. Nous avons donc construit un nouveau polymorphe lamellaire, noté T0-75, formé par un empilement de mono-couches à décoration mixte. Les monocouches de T0, T0-75 et T0-b forment ainsi trois variations autour de la même topologie. Ces trois mono-couches sont présentées, vu dans le plan (x, y), dans la figure 5.10.

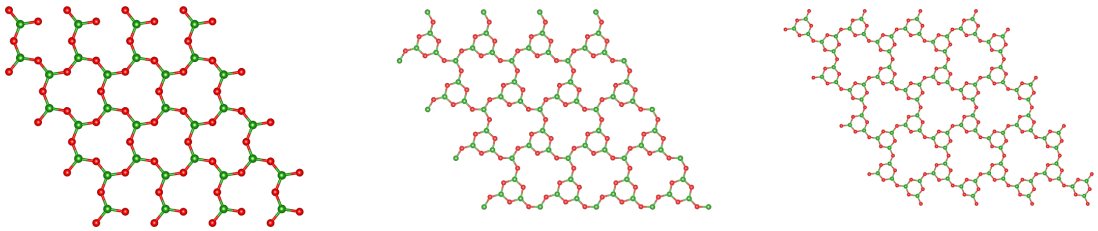


FIGURE 5.10 – Structures atomiques des mono-couches T0, T0-75 et T0-b, vues dans le plan (x, y).

Pour chaque structure, nous avons réalisé une optimisation des positions atomiques et des paramètres de mailles, ainsi qu'un calcul du tenseur élastique en vu d'analyser la stabilité mécanique de ces matériaux. Les optimisations structurales ont été réalisées avec le code Quantum ESPRESSO, des pseudo-potentiels ultra-soft, une énergie de coupure de 1020 eV, et une grille Monkhorst-Pack suffisamment dense pour assurer la convergence des énergies à 0.05 meV. Le tenseur élastique a été calculé avec le code CRYSTAL14, une base à triple ζ à valence polarisée, et la même grille de points k que l'optimisation de structure. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.8. Notons que pour les matériaux bi-dimensionnels, le nombre d'éléments du tenseur élastique est réduit par rapport aux

systèmes tri-dimensionnels. On passe en effet d'une matrice 6×6 symétrique dans le cas 3D à une matrice 3×3 pour un système 2D.

On remarque que les trois mono-couches T0, T0-75 et T0-b sont mécaniquement stables, et ce bien que la forme tri-dimensionnelle de T0-b soit instable. En prolongeant l'analogie avec les structures 2D de SiO_2, on note que les polymorphes bi-dimensionnels présentés ici ont une structure périodique, ce qui les différencie des films vitreux de SiO_2 synthètisés par Huang *et al.*. [13], et les rapproche davantage de la phase découverte par Löffler *et al.* [16]. Ces derniers ont en effet synthétisé une phase bi-dimensionnelle de SiO_2 sur une surface de ruthénium orientée suivant la direction cristallographique (001). Au niveau structural, les trois structures ont une symétrie hexagonale et sont complètement planaires, ce qui est en accord avec la description des feuillets B_2O_3 présents dans le cristal de $Cs_3H(SO_4)_2(B_2O_3)_2$ synthétisé par Daub et Hillebrecht [7].

TABLEAU 5.8 – Paramètres de mailles (en Å), coefficients du tenseur élastique (en GPa), et écart à la planarité de la couche, mesurée le longe de l'axe z, des différents polymorphes lamellaires de B_2O_3.

	a	b	γ	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	$\delta z \times 10^4$
T0	4.434	4.434	120.00	3.60	3.60	1.59	0.39	0.00	0.00	0.85
T0-75	13.379	13.388	120.00	20.30	20.31	3.38	0.39	0.06	0.41	0.35
T0-b	8.810	8.810	120.00	5.24	5.23	3.20	-1.14	0.00	0.00	0.60

5.2.2 Propriétés électroniques

Pour chaque structure bi-dimensionnelle, nous avons calculé la structure de bande et étudier son évolution en fonction du nombre de couches. Pour chaque fraction d'anneaux, on considère un empilement de type ABA, le plan B différant du plan A par rotation de 180°dans le plan. Pour chaque géométrie, une optimisation de structure (coordonnées internes et paramètres de maille) avec les mêmes paramètres que ceux détaillés au chapitre précédent a été réalisée, de manière à obtenir la structure d'équilibre. Les structures de bandes ont ensuite été calculées à partir de ces géométries relaxées.

Les résultats sont présentés dans la figure 5.11. Les calculs ont été réalisés avec les fonctionnelles PBE et TS. Les valeurs du gap varient d'environ 0.1 eV avec la fonctionnelle, ce qui est négligeable devant les erreurs systématiques de la DFT sur les valeurs de gap. Ainsi, afin de simplifier la discussion, nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE. Les calculs ont été réalisés avec le code CASTEP en utilisant des pseudo-potentiels ultra-soft avec une énergie de coupure de 785 eV.

On remarque que tous les systèmes lamellaires présentés ici sont isolants avec un large gap de l'ordre de 5 eV. L'augmentation du nombre de couches ne semble pas avoir d'impact significatif sur les propriétés électroniques : le gap reste large et la dernière bande occupée demeure très plate. Les valeurs du gap pour les différents systèmes sont reportées de manière individuelle dans le tableau 5.9.

On remarque que, dans le cas T0-75, le gap diminue légèrement avec le nombre de couches. Cette propriété n'est cependant pas vérifiée pour les autres systèmes lamellaires et ne peut donc pas être considérée comme une propriété générale. En particulier le gap de T0 demeure constant, indépendamment du nombre de feuillets.

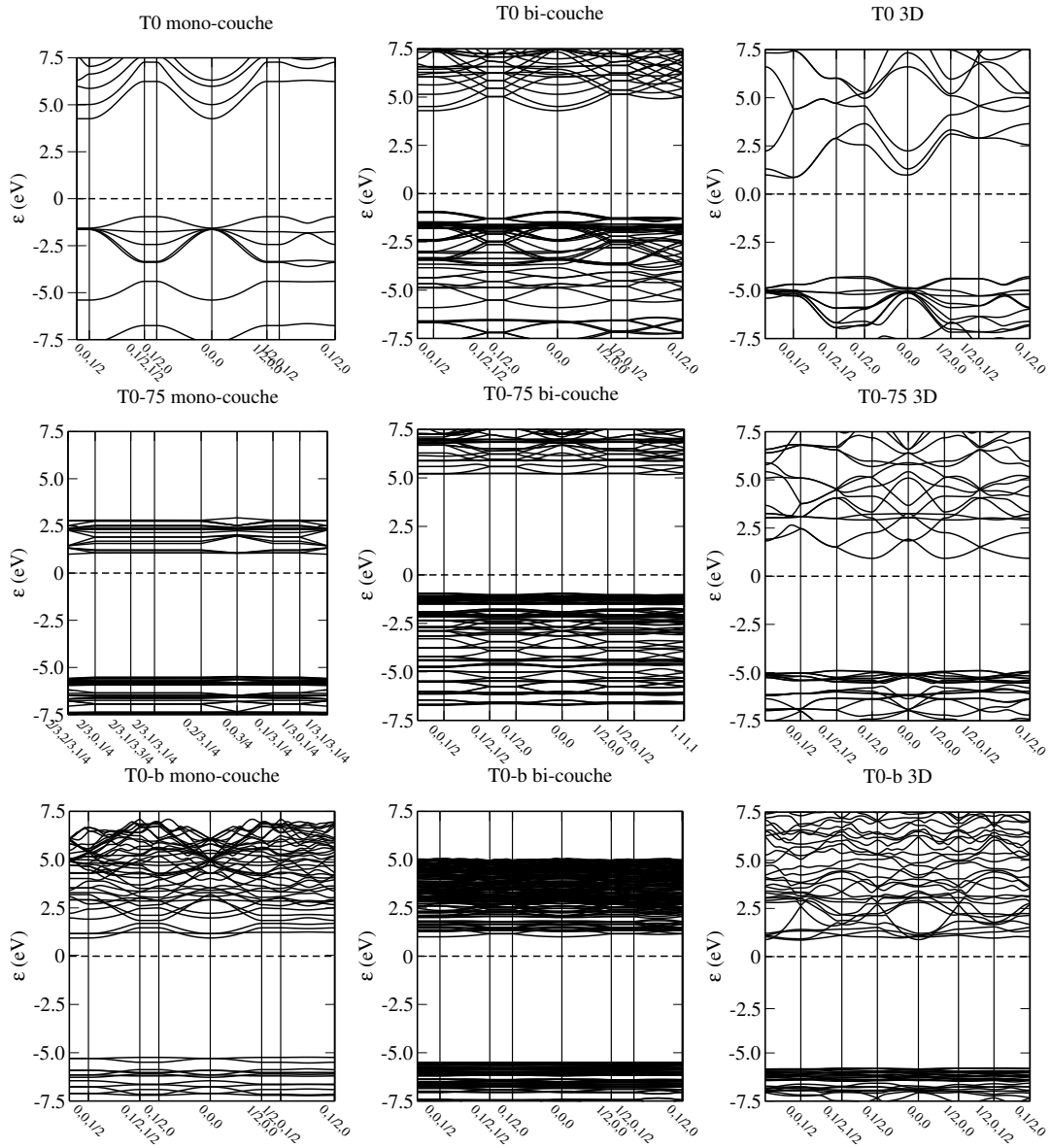


FIGURE 5.11 – Structures de bandes des structures T0, T0-75 et T0-b en configuration monocouche (à gauche), bicouche (au milieu), et 3d (à droite). Dans chaque cas, l'énergie de Fermi (matérialisée par des pointillés) est prise comme référence des énergies.

TABLEAU 5.9 – Valeurs du plus faible gap (direct ou indirect) en eV, calculé en GGA-PBE, des phases lamellaires T0, T0-50 et T0-b, en fonction du nombre de couches.

	Mono-couche			bi-couche			3d		
	T0	T0-75	T0-b	T0	T0-75	T0-b	T0	T0-75	T0-b
δ E	5.2	6.45	6.2	5.2	6.1	6.5	5.2	5.8	6.7

5.3 Conclusion

Nous avons calculés les propriétés mécaniques des polymorphes de B_2O_3 dont nous avions étudié l'énergétique au chapitre précédent. Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement mécanique remarquable des polymorphes de B_2O_3, et de noter leurs similitudes, sur le plan mécanique, avec les MOF et les zéolithes. Nous avons en particulier identifié la présence de compressibilité linéaire négative, d'auxéticité et de porosité parmi les polymorphes étudiés. La forte anisotropie des polymorphes ainsi que leur flexibilité peut être interprété comme une indication de futures difficultés de synthèses expérimentales.

Si ces difficultés expérimentales étaient avérées, on pourrait tout de même envisager de les contourner en utilisant le tri-oxyde de bore comme composant de matériaux aux propriétés mécaniques remarquables. Par analogie avec les zéolithes, on pourrait par exemple envisager de le coupler à de l'aluminium. Nous avons également prédit l'existence de phases bi-dimensionnelles mécaniquement stables et totalement planaires. Ces phases ont un large gap de l'ordre de 5 eV et les travaux de Daub et Hillebrecht [7] montrent qu'elles semblent pouvoir être synthétisées expérimentalement. Signalons néanmoins que le tri-oxyde de bore étant fortement hygroscopique, son utilisation potentielle en science des surfaces semble limitée aux atmosphères contrôlées.

Sur le plan fondamental, l'étude des propriétés mécaniques des polymorphes de B_2O_3 nous permet de formuler plusieurs hypothèses qui supportent les conclusions du chapitre précédent. Nous avons constaté que l'augmentation de la fraction d'anneaux boroxol s'accompagnait d'une diminution de la rigidité des polymorphes. Nous supposons ainsi que les anneaux boroxols fragilisent mécaniquement des polymorphes de B_2O_3. Cette hypothèse nous permet d'apporter un nouvel éclairage sur l'anomalie de cristallisation de B_2O_3. Lors de la trempe à 0 GPa et à l'approche de la température de transition vitreuse, la fraction d'anneaux boroxol dans le liquide augmente. Les configurations contenant des anneaux boroxol étant mécaniquement fragiles, aucun cristal ne peut croître. A l'inverse, l'application d'une pression permet de détruire les anneaux boroxol et de rendre accessibles les configurations ne contenant pas d'anneaux boroxol, parmi lesquelles B_2O_3-I est la plus stable à la fois mécaniquement et énergétiquement.

5.4 Références

[1] BARBOUR, L. J. Crystal porosity and the burden of proof. *Chemical communications*, 11 (2006), 1163–1168. 103

[2] BRAZHKIN, V. V., KATAYAMA, Y., INAMURA, Y., KONDRIN, M. V., LYAPIN, A. G., POPOVA, S. V., AND VOLOSHIN, R. N. Structural transformations in liquid, crystalline, and glassy b2o3 under high pressure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters 78*, 6 (2003), 393–397. 94

[3] CAIRNS, A. B., AND GOODWIN, A. L. Negative linear compressibility. *Physical Chemistry Chemical Physics 17*, 32 (2015), 20449–20465. 91, 103

[4] CARINI, G., CARINI, G., D'ANGELO, G., TRIPODO, G., SALVATO, G., VASI, C., AND GILIOLI, E. Structural transformations, elastic moduli and thermal expansion of permanently compacted b 2 o 3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids 401* (2014), 40–43. 94

[5] CLAEYSSENS, F., HART, J. N., NORMAN, N. C., AND ALLAN, N. L. Ultra-flexible boron-oxygen 3d solid-state networks. *Advanced Functional Materials 23*, 47 (2013), 5887–5892. 92

[6] COUDERT, F.-X. Systematic investigation of the mechanical properties of pure silica zeolites : stiffness, anisotropy, and negative linear compressibility. *Physical Chemistry Chemical Physics 15*, 38 (2013), 16012–16018. 92, 98, 99, 103

[7] DAUB, M., AND HILLEBRECHT, H. Borosulfates cs2b2s3o13, rb4b2s4o17, and a3hb4s2o14 (a= rb, cs)–crystalline approximants for vitreous b2o3 ? *European Journal of Inorganic Chemistry 2015*, 25 (2015), 4176–4181. 106, 107, 108, 110

[8] EVANS, K. E., AND ALDERSON, A. Auxetic materials : functional materials and structures from lateral thinking ! *Advanced materials 12*, 9 (2000), 617–628. 103

[9] GAILLAC, R., PULLUMBI, P., AND COUDERT, F.-X. Elate : an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics : Condensed Matter 28*, 27 (2016), 275201. 91

[10] GRIMA, J., JACKSON, R., ALDERSON, A., AND EVANS, K. Do zeolites have negative poisson's ratios ? *Advanced Materials 12*, 24 (2000), 1912–1918. 91, 103

[11] GRIMA, J. N., GATT, R., ALDERSON, A., AND EVANS, K. An alternative explanation for the negative poisson's ratios in α-cristobalite. *Materials Science and Engineering : A 423*, 1 (2006), 219–224. 103

[12] GRIMA, J. N., GATT, R., ZAMMIT, V., WILLIAMS, J. J., EVANS, K. E., ALDERSON, A., AND WALTON, R. I. Natrolite : A zeolite with negative poisson's ratios. *Journal of Applied Physics 101*, 8 (2007), 086102. 103

[13] HUANG, P. Y., KURASCH, S., SRIVASTAVA, A., SKAKALOVA, V., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., HOVDEN, R., MAO, Q., MEYER, J. C., SMET, J., ET AL. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano letters 12*, 2 (2012), 1081–1086. 108

[14] LIU, H., NEAL, A. T., ZHU, Z., LUO, Z., XU, X., TOMÁNEK, D., AND YE, P. D. Phosphorene : an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano 8*, 4 (2014), 4033–4041. 91

[15] LIU, Y., AND HU, H. A review on auxetic structures and polymeric materials. *Scientific Research and Essays 5*, 10 (2010), 1052–1063. 98, 103

[16] LÖFFLER, D., UHLRICH, J. J., BARON, M., YANG, B., YU, X., LICHTENSTEIN, L., HEINKE, L., BÜCHNER, C., HEYDE, M., SHAIKHUTDINOV, S., ET AL. Growth and structure of crystalline silica sheet on ru (0001). *Physical review letters 105*, 14 (2010), 146104. 108

[17] MILLER, W., EVANS, K. E., AND MARMIER, A. Negative linear compressibility in common materials. *Applied Physics Letters 106*, 23 (2015), 231903. 103

[18] MUKHANOV, V., KURAKEVICH, O., AND SOLOZHENKO, V. On the hardness of boron (iii) oxide. *Journal of Superhard Materials 30*, 1 (2008), 71–72. 94

[19] ORTIZ, A. U., BOUTIN, A., FUCHS, A. H., AND COUDERT, F.-X. Anisotropic elastic properties of flexible metal-organic frameworks : How soft are soft porous crystals ? *Physical review letters 109*, 19 (2012), 195502. 92, 102

[20] ORTIZ, A. U., BOUTIN, A., FUCHS, A. H., AND COUDERT, F.-X. Metal–organic frameworks with wine-rack motif : What determines their flexibility and elastic properties ? *The Journal of chemical physics 138*, 17 (2013), 174703. 102

[21] RYDER, M. R., AND TAN, J.-C. Explaining the mechanical mechanisms of zeolitic metal–organic frameworks : revealing auxeticity and anomalous elasticity. *Dalton Transactions 45*, 10 (2016), 4154–4161. 103

[22] SANCHEZ-VALLE, C., SINOGEIKIN, S. V., LETHBRIDGE, Z. A., WALTON, R. I., SMITH, C. W., EVANS, K. E., AND BASS, J. D. Brillouin scattering study on the single-crystal elastic properties of natrolite and analcime zeolites. *Journal of applied physics 98*, 5 (2005), 053508. 91

[23] SHAIKHUTDINOV, S., AND FREUND, H.-J. Ultrathin silica films on metals : The long and winding road to understanding the atomic structure. *Advanced Materials 25*, 1 (2013), 49–67. 91

[24] SMEDSKJAER, M. M., MAURO, J. C., AND YUE, Y. Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory. *Physical review letters 105*, 11 (2010), 115503. 94

[25] TAN, J. C., AND CHEETHAM, A. K. Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials : establishing fundamental structure–property relationships. *Chemical Society Reviews 40*, 2 (2011), 1059–1080. 96

[26] VOGT, P., DE PADOVA, P., QUARESIMA, C., AVILA, J., FRANTZESKAKIS, E., ASENSIO, M. C., RESTA, A., EALET, B., AND LE LAY, G. Silicene : compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical review letters 108*, 15 (2012), 155501. 91

Chapitre 6

Conclusion

« *One never notices what has been done ; one can only see what remains to be done.* »

Marie Curie

Au cours de cette thèse nous avons analysé, au travers d'une étude systématique de différentes fonctionnelles d'échange et corrélation, les effets des forces de van der Waals dans deux oxydes formateurs de réseaux, à savoir le dioxyde de silicium SiO_2 et le trioxyde de bore B_2O_3. Cette étude nous a permis de répondre à des problématiques à la fois méthodologiques, fondamentales, et appliquées.

Sur le plan méthodologique, nous avons montré que les effets de van der Waals ne pouvaient être négligés pour fournir une description quantitative de l'énergétique et des propriétés de SiO_2 et B_2O_3. Nous avons mis en évidence les limites des implémentations actuelles des effets de dispersion au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en démontrant qu'un accroissement de la complexité formelle n'induisait pas nécessairement une amélioration des résultats des calculs. Nous avons en particulier mis en évidence un phénomène de compensation d'erreurs au niveau atomique, entre surestimation des longueurs et sous-estimations des angles, parmi les polymorphes de SiO_2. Nous avons également démontré d'une part la faisabilité de calculs Monte Carlo quantique pour des systèmes périodiques, et d'autre part leur extrême précision. Nous en concluons que les calculs Monte Carlo quantique peuvent servir de référence *ab initio* dans les phases solides, et permettent ainsi une évaluation critique et systématique des méthodes plus approximées, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Au niveau fondamental, la comparaison de différentes méthodes *ab initio* et l'étude des propriétés mécaniques des polymorphes prédits nous permet d'approfondir le lien entre polymorphisme et facilité de vitrification dans B_2O_3. Nous avons démontré, au moyen de calculs Monte-Carlo quantiques, que les énergies des polymorphes de B_2O_3 prédits étaient déplacées vers des valeurs supérieures, mais néanmoins relativement basses. Ces résultats vont dans le sens d'une vitrification induite par une frustration d'origine entropique plus qu'énergétique, mais valident néanmoins l'hypothèse d'un paysage énergétique accidenté, doté de nombreux minimas. Ces résultats QMC nous ont également permis de mettre en évidence la surestimation de l'énergie des polymorphes par les fonctionnelles incluant la dispersion. Qui plus est, nous avons identifié une grande variabilité des résultats selon la fonctionnelle utilisée, que nous attribuons à la difficulté de reproduire la nature polaire de la liaison B-O. Nous avons également démontré la proximité structurale à moyenne distance entre le verre de B_2O_3 et certains polymorphes, en nous basant sur des outils allant au delà de l'analyse par fonction de distribution radiale ou par facteur de structure. L'étude des propriétés mécaniques des polymorphes prédits a également révélé que la présence d'anneaux boroxol augmentait la fragilité mécanique des cristaux, ce qui pourrait expliquer l'absence d' anneaux boroxol dans les polymorphes expérimentalement synthétisés. En calculant les modules élastiques des polymorphes prédits, nous avons observé une tendance à l'anisotropie et à de faibles modules élastiques dans les polymorphes de B_2O_3, ce qui est cohérent avec notre hypothèse d'une fragilité structurale des polymorphes prédits. Ces conclusions nous permettent de formuler une hypothèse sur l'origine de l'anomalie de vitrification de B_2O_3. Proche de la transition vitreuse, le liquide de B_2O_3, riche en anneaux boroxol, est restreint à un domaine de la surface d'énergie libre dans lequel se trouvent plusieurs minimas correspondant à des structures cristallines flexible ou anisotropes. Leur fragilité mécanique, associée à leur dégénérescence énergétique, empêche la nucléation de ces polymorphes et favorise la vitrification. En revanche, l'application d'une pression a pour effet de détruire les anneaux boroxol, donnant au système accès à un autre domaine de la surface d'énergie libre. Au sein de ce domaine, B_2O_3-I est le polymorphe ayant à la fois la plus faible énergie et la plus grande stabilité mécanique, ce qui provoque sa cristallisation. Cette hypothèse doit néanmoins être vérifiée par des méthodes permettant l'évaluation directe de la surface

d'énergie libre, comme par exemple la méta-dynamique.

D'un point de vue plus appliqué, nous avons mis en évidence les propriétés mécaniques remarquables des polymorphes de B_2O_3 étudiés. Ces polymorphes ont des propriétés mécaniques semblables à celles des zéolites ou des *metal organic frameworks*, comme par l'exemple la compressibilité linéaire négative ou l'auxéticité. Nos résultats montrent également une forte anisotropie et une grande flexibilité des polymorphes, laissant entrevoir une potentielle complexité des synthèses expérimentales. Les tendances systématiques à la compressibilité linéaire négative et à l'auxéticité suggèrent néanmoins que l'oxyde de bore peut, *a minima*, être considéré comme un composant prometteur dans la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques remarquables. Par ailleurs, nous avons démontré la possibilité de réaliser des matériaux purement 2D composés uniquement de tri-oxyde de bore. Ces matériaux se comportent comme des isolants à large gap et sont mécaniquement stables malgré leur épaisseur atomique. Le caractère hygroscopique de l'oxyde bore apparaît néanmoins comme le principal frein à son utilisation en science des surfaces, mais on peut là aussi imaginer de l'incorporer à d'autres éléments afin de créer des matériaux remarquables.

Cette étude réconcilie donc le comportement de B_2O_3 avec celui de SiO_2, et souligne ainsi les similitudes entre ces deux oxydes archétypaux des formateurs de verre. Ces deux systèmes apparaissent comme dotés d'un riche polymorphisme à basse énergie, ainsi que d'une flexibilité structurale favorisant l'émergence de polymorphes aux propriétés remarquables. Notre étude constitue donc un argument supplémentaire en faveur d'un lien entre polymorphisme et capacité de vitrification, et s'inscrit dans un cadre qui dépasse les seuls oxydes et inclue notamment les polymères et molécules organiques. Afin de confirmer ce lien, des recherches futures pourraient d'une part évaluer la surface d'énergie libre par des méthodes numériques comme la méta-dynamique, et d'autre part chercher à prédire de nouveaux polymorphes de basse énergie dans les systèmes vitrificateurs modèles, comme par exemple P_2O_5 ou GeO_2. Parallèlement, des études numériques et expérimentales pourraient être menées conjointement afin d'évaluer la possibilité de synthétiser des matériaux aux propriétés remarquables basées sur le tri-oxyde de bore.

Annexe A

Annexes

A.1 Fonctionnelles d'échange et corrélations non-locales

A.1.1 rVV10

La fonctionnelle d'échange et corrélation rVV10 proposée par Sabatini *et al.* [6] est définie par

$$E_{rVV10}[\rho] = \int\int \rho(\mathbf{r})\Xi_{rVV10}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{A.1}$$

$$\Xi_{rVV10}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\frac{3e^4}{2m^2}\frac{1}{(qR^2+1)(q'R^2+1)(qR^2+q'R^2+2)} \tag{A.2}$$

$$q = \frac{\sqrt{C\frac{\hbar^2}{m^2}\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{4\pi e^2}{3m}\rho(\mathbf{r})}}{3b\pi\left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{9\pi}\right)^{1/6}} \tag{A.3}$$

$$q' = \frac{\sqrt{C\frac{\hbar^2}{m^2}\frac{\nabla\rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} + \frac{4\pi e^2}{3m}\rho(\mathbf{r}')}}{3b\pi\left(\frac{\rho(\mathbf{r}')}{9\pi}\right)^{1/6}} \tag{A.4}$$

$$\tag{A.5}$$

b et C étant des paramètres ajustables, définis dans la référence [5] comme optimaux pour $b = 5.9$ et $C = 0.0093$.

A.1.2 DF2

La fonctionnelle d'échange et corrélation DF2 proposée par Lee *et al.* [6] est définie par

$$E_{DF2}[\rho] = \int\int \rho(\mathbf{r})\Xi_{DF2}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\nabla\rho(\mathbf{r}),\nabla\rho(\mathbf{r}'),|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{A.6}$$

$$\Xi_{DF2}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\nabla\rho(\mathbf{r}),\nabla\rho(\mathbf{r}'),|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) = \frac{2me^4}{\pi^2}\int_0^\infty\int_0^\infty W(a,b)T(\alpha,\beta,\alpha',\beta')a^2b^2dadb \tag{A.7}$$

$$W(a,b) = 2\frac{\left[(3-a^2)b\cos b\sin a + (3-b^2)a\cos a\sin b + (a^2+b^2-3)\sin a\sin b - 3ab\cos a\cos b\right]}{a^3b^3} \tag{A.8}$$

$$T(\alpha,\beta,\alpha',\beta') = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\alpha+\beta}+\frac{1}{\alpha'+\beta'}\right]\left[\frac{1}{(\alpha+\alpha')(\beta+\beta')}+\frac{1}{(\alpha+\beta')(\alpha'+\beta)}\right] \tag{A.9}$$

$$\alpha = \frac{a^2}{1-\exp\left[-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{a^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r})}\right)\right]};\ \alpha' = \frac{a^2}{1-\exp\left[-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{a^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}')}\right)\right]} \tag{A.10}$$

$$\beta = \frac{b^2}{1-\exp\left[-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{b^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r})}\right)\right]};\ \beta' = \frac{b^2}{1-\exp\left[-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{b^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}')}\right)\right]} \tag{A.11}$$

$$q_0(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3e^2}\varepsilon_{XC}^{LDA} - \frac{Z_{ab}\nabla\rho^2(\mathbf{r})}{9\left[3\pi^2\rho^7(\mathbf{r})\right]^{1/3}} \tag{A.12}$$

(A.13)

où ε_{XC}^{LDA} dénote l'énergie d'échange et corrélation calculée par LDA.

A.2 Fonction de localisation électronique (ELF)

A.2.1 Définition

Nous nous appuyons ici sur les travaux d'Andreas Savin [1–3] et de Becke-Edgecombe [4] afin de faciliter la compréhension et l'analyse des données issues des calculs de fonction de localisation électronique, ou ELF (*Electron Localiztion Function*). L'ELF, que nous notons η, est calculée, dans le cadre d'un modèle d'électrons indépendants, de la manière suivante :

$$\eta = \frac{1}{1+\left(\frac{D}{D_h}\right)^2}$$

$$D = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}|\nabla\psi_i|^2 - \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}$$

$$D_h = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\rho^{5/3}$$

$$\rho = \sum_{\hat{\imath}=1}^{N}|\psi_i|^2$$

où les sommes se font sur les orbitales ψ_i occupées. Afin de mieux comprendre la signification physique et chimique de l'ELF, nous allons nous attarder sur chacun des termes précédents. Le terme D coïncide avec le terme dominant du développement de Taylor de la probabilité conditionnelle d'appariement (*conditional pair probability*) $P^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r},s)$:

$$P^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r},s) = \frac{1}{3}\left[\sum_{i=1}^{N}|\nabla\psi_i|^2 - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}\right]s^2 + \cdots \simeq D \tag{A.14}$$

La probabilité $P^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r}, s)$ représente la probabilité de trouver un électron de même spin σ qu'un électron de référence dans une sphère de rayon s autour de l'électron de référence, situé en $\mathbf{r}$. $P^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r}, s)$ donne une mesure de la localisation d'un électron, car plus la probabilité de trouver un électron de même spin autour de l'électron de référence est faible, plus ce dernier est localisé. En effet, tant la répulsion Coulombienne que le principe de Pauli s'opposent à la concomitance de deux électrons de même spins.

Cette probabilité est certes bornée (en tant que probabilité, elle est par définition comprise entre 0 et 1), mais son utilisation telle qu'elle pour décrire la localisation électronique est contre-intuitive car $P^{\sigma,\sigma}(\mathbf{r}, s)$ varie en sens opposé de la localisation. Becke et Edgecombe ont donc introduit une normalisation qui facilite l'interprétation des résultats. La quantité D_h est l'équivalent de D pour un gaz homogène d'électrons de même densité. Le rapport D/D_h a donc deux limites physiquement significatives. Quand le rapport vaut 1, le comportement du système est analogue à celui d'un gaz homogène d'électrons, et donc à une délocalisation de la charge. A l'inverse, quand le rapport vaut zéro, la charge est parfaitement localisée. La définition de η permet d'inverser la relation, de manière à ce que la fonction de localisation électronique η croisse avec la localisation.

A.2.2 Interprétation

La fonction de localisation électronique peut être utilisée pour caractériser de manière qualitative la nature de la liaison chimique. Chaque maximum de l'ELF est appelé « attracteur ». Tout point de l'espace menant à un attracteur via un chemin de plus grande pente défini le « domaine » de cet attracteur. Si un attracteur est accessible à partir de plusieurs domaines, alors la liaison met en œuvre le partage d'un électron (liaison covalente) et on parle d'attracteur liant, alors que si l'attracteur n'appartient qu'à un seul domaine, l'interaction est de type plus ionique et on parle d'attracteur non-liant. En résumé, l'ELF permet de caractériser la nature ionique ou covalente de la liaison chimique via une analyse topologique. Le lecteur est invité à lire les articles de Savin *et al.* [1**?** ; 2] pour une discussion plus approfondie et des exemples d'applications aux systèmes moléculaires.

A.3 Références

[1] B. Silvi et A. Savin, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions*, Nature **371**, 6499 (1994) II, III

[2] B. Silvi, A. Savin, F.Colonna, *Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds*, Canadian Journal of Chemistry **74**, 6 (1996) III

[3] A.Savin, R. Nesper, S. Wengert, et T. Fassler, *ELF : The electron localization function*, Angewandte Chemie International Edition in English **36**, 17 (1997) II

[4] A. D. Becke et K. E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, The Journal of chemical physics **92**, 9 (1990) II

[5] O. Vydrov et T. Van Voorhis, *Nonlocal van der Waals density functional : The simpler the better*, The Journal of chemical physics **133**, 24 (2010) I

[6] R. Sabatini, T. Gorni, Tommaso et S. de Gironcoli, *Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient*, Physical Review B **87**, 4 (2013) I

[7] K. Lee, Kyuho E.D. Murray, L. Kong, Lingzhu, B. Lundqvist, et D.C. Langreth, *Higher-accuracy van der Waals density functional*, Physical Review B **82**, 8 (2010)

A.4 Figures annexes

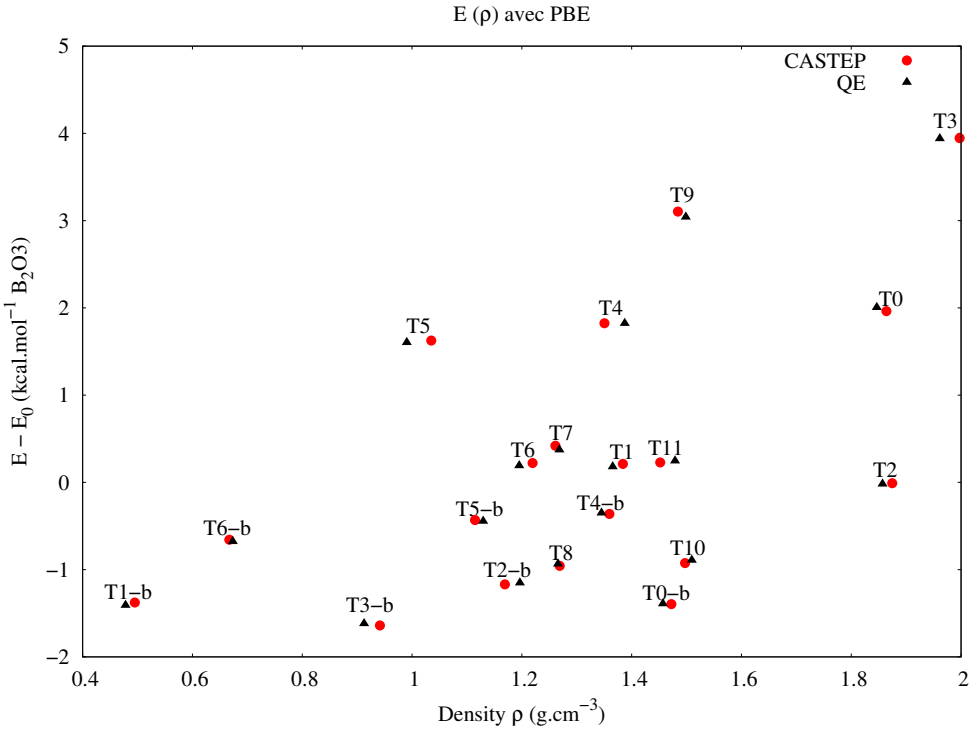


FIGURE A.1 – Energies de certains polymorphes de prédits de B_2O_3 (en kcal.mol$^{-1}B_2O_3$) en fonction de leur densités, calculées avec la fonctionnelle PBE, et les pseudo-potentiels ultrasofts générés par CASTEP (triangles noirs) et Quantum Espresso (cercles rouges).

A.5 Tableaux annexes

TABLEAU A.1 – Paramètres utilisés pour les calculs sur les polymorphes de B_2O_3 : énergie de coupure E_c (en eV), critère de convergence sur les forces F_{thr} (Ry/bohr), critère de convergence sur l'énergie (Ry) E_{thr}, grille Monkhorst-Pack MP.

	E_c	F_{thr}	E_{thr}	MP
B_2O_3-I	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T0	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times6\times6$
T1	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T2	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times6\times5$
T3	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T4	1020	10^{-5}	10^{-6}	$3\times3\times3$
T5	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T6	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times6\times6$
T7	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T8	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T9	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times6\times6$
T10	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times6\times4$
T11	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times3\times8$
B_2O_3-I-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T0-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T1-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times4$
T2-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$3\times3\times4$
T3-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times4$
T4-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$3\times3\times5$
T5-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$2\times2\times4$
T6-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times6\times6$
T7-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$4\times4\times6$
T8-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$5\times5\times5$
T9-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$6\times4\times6$
T10-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$3\times3\times4$
T11-b	1020	10^{-5}	10^{-6}	$3\times3\times4$
B_2O_3-II	1020	10^{-5}	10^{-6}	$4\times4\times4$

Annexe B

Liste des acronymes

DF2 fonctionnelle d'échange et corrélation non locale proposée par Dion, Rydberg, Schröder, Langreth, et Lundqvist en 2004, puis améliorée en 2010 oar Lee, Murray, Kong, Lundqvist et Langreth.. 19, 41, 43, 46, 50, 51, 53, 62, 63, 65, 70–73, 78–80, 87

DFT théorie de la fonctionnelle de la densité, ou *Density Functional Theory*. 12, 15–17, 19, 20, 23, 24, 26, 27, 30, 31, 33, 34, 41, 47, 49, 51, 54, 57, 62, 65, 76, 78, 91, 108

DFT-D Ajout d'un terme empirique de dispersion en DFT, ou *Density Functional Theory with Dispersion*. 18, 41, 46, 50–57, 65, 72, 98

DMC Monte-Carlo diffusionnel, ou *Diffusion Monte-Carlo*. 29, 30, 47, 76, 78–80

ELF Fonction de localisation électronique, ou *Electron localization function*. 66, 68, 87

ESCA Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique, ou *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, voir XPS.. 66

G06 correction empirique à la DFT-GGA incluant les effets de dispersion, telle que proposée par Grimme en 2006. 18, 19, 41, 43, 44, 46, 50, 53–55, 62, 63, 65, 71, 72, 80, 91, 92, 94, 98–104

GGA Approximation du gradient generalisé, ou *Generalized Gradient Approximation*. 17, 41–44, 47, 50, 54–56, 62, 65, 68–70, 72, 76, 94, 109

J2B facteur Jastrow à deux corps, ou *Jastrow two Body*. 27

J3B facteur Jastrow à trois corps, ou *Jastrow three Body*. 27, 42, 76

KZK méthode de Kwee, Zhang et Krakauer pour la correction des effets de taille en QMC.. 47, 48, 76, 78, 79

LDA Approximation de la densité locale, ou *Local Density Approximation*. 16, 17, 19, 41–44, 46, 47, 50–56, 62, 63, 65, 68–73, 75, 78, 80, 91, 92, 94

MOF *Metal-Organic Framework*. 98, 99, 102, 103, 105, 106, 110

NLC Compressibilité linéaire négative, ou *Negative linear compressibility*. 91, 102, 103, 105, 106

PBE Fonctionnelle d'échange et corrélation GGA implémentée par Perdew,Burke, et Erzenhorf. 17, 41–44, 46, 47, 50–56, 62–65, 68–73, 75, 79–81, 91, 92, 94, 103, 104, 108, 109

PP Pseudo-potentiel. 31, 33, 34

QMC Monte-Carlo quantique, ou *quantum Monte-Carlo*. 12, 24, 26, 28, 30–34, 41, 47, 49, 76–79, 87

rVV10 fonctionnelle d'échange et corrélation non locale proposée par Vydrov et Van Voorhis en 2010, et révisée par Sabatini, Gorni et Gironcoli en 2013. 19, 41, 43, 44, 46, 47, 50–53, 55, 62, 65, 66, 68–73

TS correction empirique à la DFT-GGA incluant les effets de dispersion, telle que proposée par Tkatchenko et Scheffler en 2009. 18, 19, 41, 43, 46, 47, 53, 54, 62, 65, 71–73, 79, 80, 108

vdW-DFT DFT avec fonctionnelle non locale, ou *van der Waals DFT*. 18, 41, 46, 50–54, 56, 57, 65, 72

VMC Monte-Carlo variationnel, ou *Variational Monte Carlo*. 29, 47, 76, 78, 79

XPS Spectroscopie de photo-émission par rayon X, ou *X-ray photoemission Spectroscopy*.. 66

ZPE Énergie de point zéro, ou *Zero Point Energy*.. 72

Annexe C

Liste des symboles

α polarisabilité atomique. 14

e charge élémentaire de l'électron. 13

ϵ Permittivité diélectrique du vide. 14

H Opérateur Hamiltonien. 12

$\hbar$ constante de Planck, divisée par 2π. 15, 23

M masse du noyau. 23

m masse de l'électron. 14, 15

∇ gradient. 12, 14, 15, 19, I, II

ρ densité électronique. 13, 15–17, 19, 24–26, 29, I, II

T énergie cinétique. 15

U Potentiel d'ionisation. 14

V énergie potentielle. 15

V_{e-e} énergie d'intéraction coulombienne entre deux électrons. 12, 13

V_{ext} énergie d'intéraction entre un électron et le potentiel extérieur créé par les noyaux.. 12, 14, 15

V^H énergie due au potentiel de Hartree. 13, 15