



**HAL**  
open science

# Etude ab initio des glaces d'ammoniac fluoré et hydraté sous conditions thermodynamiques extrêmes

Adrien Mafety

► **To cite this version:**

Adrien Mafety. Etude ab initio des glaces d'ammoniac fluoré et hydraté sous conditions thermodynamiques extrêmes. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066315 . tel-01497646

**HAL Id: tel-01497646**

**<https://theses.hal.science/tel-01497646>**

Submitted on 29 Mar 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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

**Physique**

École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Présentée par

**Adrien MAFETY**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Étude *ab initio* des glaces d'ammoniac fluoré et hydraté sous  
conditions thermodynamiques extrêmes**

Soutenue le 27 septembre 2016

devant le jury composé de :

M <sup>me</sup>	VAST Nathalie	Rapporteur
M.	SCANDOLO Sandro	Rapporteur
M <sup>me</sup>	BENOIT Magali	Examinatrice
M.	KIERLIK Edouard	Examineur
M.	SAN MIGUEL Alfonso	Examineur
M.	SAITTA A. Marco	Directeur de thèse
M.	PIETRUCCI Fabio	Membre invité



# Remerciements

J'ai commencé ce travail en 2011 en tant qu'étudiant à l'Université Pierre et Marie Curie en première année de Master. Au second semestre, il me fallait choisir un stage de recherche au sein d'un laboratoire qui devait durer 3 mois. Durant le semestre et avant de choisir mon stage, je m'intéressais beaucoup aux cours de simulation numérique et aux enseignements de physique de la matière condensée et de mécanique quantique. J'étais alors totalement ignorant en matière de simulations *ab initio* qu'une question m'est venue à l'esprit : est-il possible de réaliser des simulations à l'échelle atomique ?

C'est alors qu'une offre de stage a été publiée sur la plateforme internet du Master et, l'offre émanait du professeur Marco Saitta, un de mes anciens enseignants en charge du module de physique numérique en troisième année de Licence. À l'époque, Marco était déjà doué quant à rendre les sujets de stage attractifs. Le stage portait sur l'étude *ab initio* de l'ammoniac cristallin sous haute pression. Je rencontrais alors Marco au cours d'un entretien à la suite duquel je m'engageais à faire le stage avec lui en tant qu'encadrant. Ainsi, j'ai fait mon entrée au sein de l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) en avril 2011 en tant que stagiaire.

J'ai découvert les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité et j'ai commencé à travailler avec un code en ondes planes afin de mettre en évidence la propriété d'ionisation de l'ammoniac sous pression. J'ai fait la connaissance de Frédéric Datchi et Sandra Ninet, deux expérimentateurs de l'IMPMC avec qui j'allais collaborer. Ce stage a été plus que bénéfique pour moi puisqu'un article allait être soumis suite à nos découvertes. De plus, j'ai pris conscience du cadre de travail dans lequel Marco effectuait ses recherches, à savoir qu'il est d'autant plus intéressant de travailler en parallèle des expériences lorsque l'on est numéricien. Il m'était alors admis que l'année suivante, j'irai m'inscrire en deuxième année de Master spécialité Sciences des Matériaux et des Nano-Objets.

Durant ma deuxième année de Master, j'ai pris l'initiative de faire mon stage au sein de la même équipe de recherche et toujours sous la direction de Marco et en collaboration avec des expériences menées par Frédéric et Sandra. Cette fois-ci, nous nous intéressions à l'ionisation du mélange cristallin de l'eau et de l'ammoniac sous pression. L'enthousiasme et les connaissances de Marco en physique de la matière condensée ont été extrêmement précieux à mes yeux, ce qui m'a incité à étudier le problème épineux de l'ionisation du mélange en doctorat sous sa direction.

J'adresse mes premiers remerciements à Nathalie Vast et Sandro Scandolo pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je souhaite également remercier Magali Benoit, Edouard Kierlik et Alfonso San Miguel d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je remercie sincèrement Marco Saitta, mon directeur de thèse qui m'a encadré pendant ces cinq années de travail. Après ces années, je n'aurai jamais imaginé effectuer un doctorat sous la direction de

quelqu'un d'autre, et il me sera très difficile de retrouver un tel collaborateur dans mes futures années de travail à venir. Il a été un directeur de thèse digne de ce nom, conscient du temps qui nous fait défaut en thèse et il a, je dois le reconnaître, toujours eu les bonnes idées pour m'aider à mener à bien mes travaux de recherche. *“Merci beaucoup de m'avoir communiqué ton savoir faire, ton expérience ainsi que ton goût pour la recherche.”*

Merci à Zamaan Raza qui m'a initié aux méthodes de prédiction de structures cristallographiques, sans quoi ce projet n'aurait jamais pu aboutir.

J'exprime mes remerciements à Fabio Pietrucci, arrivé en poste en septembre 2014 au sein de l'équipe. Son professionnalisme et sa pédagogie ont été précieux à mes yeux, et grâce à lui j'ai surmonté un bon nombre de problèmes de programmation.

Je tiens également à remercier les expérimentateurs de l'IMPMC avec qui j'ai travaillé et en particulier Frédéric Datchi et Sandra Ninet sur le projet d'étude portant sur la ionisation de l'ammoniac monohydraté sous pression, Christophe Bellin et Abhay Shukla sur un second projet concernant l'étude du diagramme de phases du fluorure d'ammonium. Merci à eux pour les discussions scientifiques et leurs critiques sur mes calculs. Il est évident que sans eux, je n'aurai jamais pu produire des résultats de qualité.

Merci également à Stefan Klotz de m'avoir accueilli au sein de l'équipe de physique des systèmes simples sous conditions extrêmes de l'IMPMC.

Évidemment, je tiens à citer les doctorants et post-doctorants que j'ai rencontrés et appréciés au cours de ma thèse. Tout d'abord, Giuseppe Cassone pour les discussions scientifiques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les discussions moins *“scientifiques”*. Je me dois de remercier mes co-bureaux, Sara Laporte et Jean-Antoine Queyroux d'avoir supporté mon caractère un tant soit peu *“corsé”*. Ce doctorat m'a permis de nouer une amitié distinguée avec Mario Dagrada qui, grâce à sa bonne humeur, a rendu ces trois années particulièrement motivantes et agréables. Je n'oublierai jamais ces moments où j'ai essayé de lui enseigner les fourberies de la langue française. J'exprime également ma reconnaissance envers Andrea Paradisi, David Santos-Cottin, Nicolas Devaux, Félix Mouhat, Guilherme Ribeiro, Sophie Cervera, Florent Caste, Henri Hay, Manoj Ducher, Ruidy Nemausat, Thibault Sohier, Silvio Pipolo, Andrea Pérez, Yael Bronstien et Fabien Briec.

Je remercie mes amis - Ruddy, Clément, Luc, Adèle, Matthieu, Marie, Jordan, Benjamin, Tiphany, Thomas et Stella - qui m'ont toujours soutenu au cours de ces trois années.

Enfin, un grand merci à ma famille et à Caroline pour leur présence, leur réconfort et leur soutien.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Méthodes de modélisation</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction	3
1.1.1 Équation de Schrödinger des états stationnaires	3
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	5
1.2.2 Équations de Kohn-Sham	8
1.2.3 Approximations sur la fonctionnelle d'échange et corrélation	10
1.2.4 Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité au cas des solides cristallins	11
1.2.5 Approximation des pseudo-potentiels	13
1.2.6 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	14
1.2.7 Optimisation de la position des noyaux	15
1.3 Phonons et spectroscopie vibrationnelle	15
1.3.1 Décomposition en modes propres	16
1.3.2 Modes propres de vibration dans un cristal	17
1.3.3 Calculs de spectres infrarouge et Raman	19
1.4 Dynamique moléculaire : approche empirique et <i>ab initio</i>	20
1.4.1 Ensembles thermodynamiques et thermostats	21
1.4.2 Dynamique moléculaire classique	22
1.4.3 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	24
1.5 Prédiction de structures cristallines	25
1.5.1 Introduction au problème de la prédiction	25
1.5.2 Principe général de la méthode AIRSS	27
1.5.3 Exemple d'application dans NH <sub>4</sub> F	29
1.6 Propriétés structurales et dynamiques	34
1.6.1 Liaison hydrogène	34

1.6.2	Notions élémentaires sur les transitions de phase . . . . .	35
1.6.3	Fonction de distribution radiale . . . . .	38
1.6.4	Densité spectrale vibrationnelle . . . . .	39
1.7	Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse . . . . .	39
1.7.1	Principe général de la cellule à enclumes de diamant . . . . .	40
1.7.2	Techniques d'analyse structurales et vibrationnelles . . . . .	40
<b>2</b>	<b>Désordre protonique et transition ordre-désordre de NH<sub>4</sub>F</b>	<b>43</b>
2.1	Le cristal ionique NH <sub>4</sub> F : un système peu étudié . . . . .	43
2.1.1	Diagramme de phases . . . . .	43
2.1.2	NH <sub>4</sub> F/H <sub>2</sub> O : une possible similarité structurale . . . . .	45
2.2	Paramètres des calculs et techniques expérimentales . . . . .	50
2.2.1	Paramètres des calculs . . . . .	50
2.2.2	Études expérimentales . . . . .	50
2.3	Prédiction de structures . . . . .	50
2.3.1	Résultats . . . . .	51
2.3.2	Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur la stabilité thermodynamique	53
2.4	Mise en évidence du désordre au sein de la phase III . . . . .	53
2.5	Étude des modes de vibration par spectroscopie Raman . . . . .	57
2.6	Transition ordre (NH <sub>4</sub> F V) - désordre (NH <sub>4</sub> F III) . . . . .	59
2.6.1	Étude par la spectroscopie Raman . . . . .	59
2.6.2	Simulations de diffractogrammes des rayons X . . . . .	63
2.7	Stabilité thermodynamique . . . . .	64
2.8	Prédiction à très haute pression : une analogie NH <sub>4</sub> F/H <sub>2</sub> O conservée . . . . .	66
2.9	Discussion . . . . .	66
2.10	Conclusions et perspectives . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Propriétés exotiques du mélange NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O sous pression</b>	<b>71</b>
3.1	Introduction . . . . .	71
3.1.1	Planétologie des glaces moléculaires . . . . .	71
3.1.2	Les glaces denses d'eau, ammoniac et méthane : état de l'art . . . . .	72
3.1.3	Diagramme de phases de l'AMH . . . . .	75
3.2	Paramètres des simulations et méthodes expérimentales . . . . .	78
3.2.1	Paramètres des simulations . . . . .	78
3.2.2	Techniques expérimentales . . . . .	78
3.3	Prédiction de structures . . . . .	79
3.3.1	Résultats . . . . .	79
3.3.2	Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur la stabilité thermodynamique	83
3.3.3	La structure <i>P4/nmm</i> : un cristal équivalent à une phase VI ionique? . . . . .	83
3.4	Études vibrationnelles et structurales . . . . .	85
3.4.1	Preuve de l'ionisation à basse pression . . . . .	85
3.4.2	Désordre substitutionnel et orientationnel . . . . .	87
3.5	AMH VI' : un cristal ionique, moléculaire et désordonné . . . . .	88
3.5.1	Démarche et paramètres des simulations . . . . .	88
3.5.2	Coexistence entre espèces moléculaires et ioniques . . . . .	93
3.5.3	Analyse topologique : un système frustré . . . . .	96
3.5.4	Densités d'états vibrationnels . . . . .	99
3.6	Discussion . . . . .	100
3.7	Conclusions et perspectives . . . . .	101

---

<b>Conclusion générale</b>	<b>103</b>
<b>A Équation d'état de Murnaghan</b>	<b>105</b>
<b>B Annexes du chapitre 2</b>	<b>107</b>
B.1 Modèles d'équations d'état . . . . .	107
B.2 Spectroscopie Raman : effet du désordre . . . . .	110
<b>C Annexes du chapitre 3</b>	<b>111</b>
C.1 Diffraction des neutrons : théorie/expérience . . . . .	111
C.2 Fonctions de distribution radiale partielles . . . . .	113
C.3 Fonction de distribution radiale de type $N_{\text{NH}_3}$ - $N_{\text{NH}_4^+}$ . . . . .	113
C.4 $P4/nmm$ : densités spectrales vibrationnelles . . . . .	114
<b>Bibliographie</b>	<b>117</b>



# Table des figures

1.1	Illustration schématique d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-orbitale de valence. . . . .	13
1.2	Illustration de la complexité d'une SEP. . . . .	26
1.3	Coupe 2D selon une coordonnée de réaction d'une SEP. . . . .	28
1.4	Images des différentes structures cristallographiques prédites par la méthode AIRSS dans $\text{NH}_4\text{F}$ à 0 GPa. . . . .	32
1.5	Définition de la liaison hydrogène. . . . .	34
1.6	Diagramme de phases de l'eau. . . . .	36
1.7	Image de la structure des glaces Ih, VII, VIII et X ( $\text{H}_2\text{O}$ ). . . . .	37
1.8	Exemple d'une fonction de distribution radiale. . . . .	39
2.1	Diagramme de phases de $\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	44
2.2	Structure de la phase I de $\text{NH}_4\text{F}$ et de la glace Ih de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	47
2.3	Structure de la phase II de $\text{ND}_4\text{F}$ . . . . .	49
2.4	Image de la structure $P\bar{4}3m$ prédite par la méthode AIRSS à 9, 13 et 30 GPa. . . . .	51
2.5	Stabilité thermodynamique des phases I, II et $P\bar{4}3m$ de $\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	52
2.6	Diffractogrammes des rayons X et équations d'état : comparaison théorie/expérience. . . . .	55
2.7	Image de la super-maille de multiplicité $2 \times 2 \times 2$ . . . . .	56
2.8	Spectres Raman théoriques et expérimentaux : évolution avec la pression à 300 K. . . . .	58
2.9	Spectres Raman théoriques et expérimentaux : évolution en température à $P$ fixée. . . . .	61
2.10	Images des structures $P\bar{4}2m$ et $P4_2/mcm$ . . . . .	62
2.11	Diffractogrammes des rayons X simulés des structures $P\bar{4}3m$ , $P\bar{4}2m$ et $P4_2/mcm$ . . . . .	64
2.12	Stabilité thermodynamique de différentes phases de $\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	65
2.13	Structure de la phase VI de $\text{NH}_4\text{F}$ et de la glace VIII de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	67
3.1	Structure et composition interne de Neptune. . . . .	71
3.2	Diagramme de phases de $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_3$ à haute pression et haute température. . . . .	72
3.3	Diagramme de phases de l'AMH. . . . .	75
3.4	Structure de la phase VI de l'AMH. . . . .	77
3.5	Structures des phases moléculaires et ioniques. . . . .	80
3.6	Stabilité thermodynamique de différentes phases de l'AMH. . . . .	82
3.7	Modèle de distortion cubique. . . . .	84
3.8	Spectres infrarouge expérimentaux obtenus en décompression à 300 K. . . . .	86
3.9	Spectres théoriques et expérimentaux : Raman/infrarouge. . . . .	87
3.10	Diffractogrammes expérimentaux des rayons X et des neutrons. . . . .	89
3.11	Image d'une boîte de simulation de multiplicité $4 \times 4 \times 4$ avec désordres substitutionnel et orientationnel. . . . .	92

3.12	Optimisation <i>ab initio</i> des positions atomiques d'une super-maille de multiplicité 4x4x4 avec désordre orientationnel. . . . .	92
3.13	Concentrations des espèces ioniques et moléculaires en fonction du temps. . . . .	94
3.14	Histogrammes des sauts de protons. . . . .	95
3.15	Images de mécanismes d'ionisation et de non-ionisation. . . . .	97
3.16	Images des populations de pré-ionisation. . . . .	98
3.17	Profils de densités spectrales de la phase VI'. . . . .	99
3.18	Symétrisation des protons au sein de la structure <i>Ima2</i> . . . . .	101
B.1	Images de la structure $P\bar{4}3m$ et des super-mailles de multiplicité 2x2x2. . . . .	108
B.2	Comparaison de différentes équations d'état de modèles désordonnés. . . . .	109
B.3	Effet du désordre protonique sur l'allure des spectres Raman théoriques. . . . .	110
C.1	Diffractogrammes des neutrons : comparaison théorie/expérience. . . . .	112
C.2	Fonctions de distribution $g_{NN}$ , $g_{ON}$ , $g_{OO}$ et $g_{HH}$ . . . . .	113
C.3	Fonction de distribution radiale $N_{\text{NH}_3}-N_{\text{NH}_4^+}$ . . . . .	114
C.4	Profils des densités spectrales de la structure <i>P4/nmm</i> . . . . .	115

# Liste des tableaux

1.1	Résultats de la prédiction sur $\text{NH}_4\text{F}$ à 0 GPa : atomes répartis aléatoirement. . . . .	30
1.2	Résultats de la prédiction sur $\text{NH}_4\text{F}$ à 0 GPa : ions répartis aléatoirement. . . . .	30
1.3	Paramètres de maille et positions atomiques des structures prédites par AIRSS au sein de $\text{NH}_4\text{F}$ à 0 GPa. . . . .	33
2.1	Paramètres de maille et positions atomiques de $\text{NH}_4\text{F}$ I et de la glace Ih de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	48
2.2	Distances interatomiques et angles de $\text{NH}_4\text{F}$ I et de la glace Ih. . . . .	48
2.3	Paramètres de maille et positions atomiques de $\text{ND}_4\text{F}$ II. . . . .	49
2.4	Paramètres de maille et positions atomiques de la structure $P\bar{4}3m$ . . . . .	51
2.5	Résultats des ajustements de $E(V)$ : $\text{NH}_4\text{F}$ I, $\text{NH}_4\text{F}$ II et $P\bar{4}3m$ . . . . .	52
2.6	Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur les valeurs des pressions de transition théoriques. . . . .	53
2.7	Paramètres de maille et positions atomiques de la super-maille de multiplicité $2\times 2\times 2$ . . . . .	54
2.8	Évolution expérimentale de la LMH des modes de réseau et de flexion en fonction de la température. . . . .	60
2.9	Paramètres de maille et positions atomiques des structures $P\bar{4}2m$ et $P4_2/mcm$ . . . . .	62
2.10	Résultats des ajustements de $E(V)$ : $2\times 2\times 2$ , $P\bar{4}2m$ et $P4_2/mcm$ . . . . .	65
2.11	Paramètres de maille et positions atomiques de $\text{NH}_4\text{F}$ VI et de la glace VIII de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	68
2.12	Distances interatomiques et angles de $\text{NH}_4\text{F}$ VI et la glace VIII. . . . .	68
3.1	Paramètres de maille et positions atomiques de la phase VI de l'AMH. . . . .	77
3.2	Paramètres de maille et positions atomiques des phases moléculaires et ioniques. . . . .	81
3.3	Résultats des ajustements théoriques de $E(V)$ . . . . .	82
3.4	Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur les valeurs des pressions de transition théoriques. . . . .	83
3.5	Paramètres du potentiel interatomique pour $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_3$ . . . . .	91
3.6	Pourcentages des populations de pré-ionisation. . . . .	98
B.1	Paramètres des ajustements de $E(V)$ : modèles structuraux désordonnés et expérience. . . . .	109



# Introduction générale

Entre 1979 et 1989, le “Grand Tour” des sondes spatiales *Voyager 1* et *2* a permis la découverte de la présence de molécules simples dans notre univers. En effet, le manteau des planètes telles que Neptune et Uranus présente une couche de “glaces chaudes” majoritairement composée d’eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), d’ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et de méthane ( $\text{CH}_4$ ). Connaissant les conditions de pression et de température extrêmes régnant au sein de ces astres (20-800 GPa, 2000-5000 K), il en a résulté un regain d’intérêt quant à la compréhension de ces intérieurs planétaires visant à déterminer l’origine précise des champs magnétiques générés par les géantes gazeuses. S’il est avéré que des composés moléculaires sont mélangés à haute pression et haute température, des questions se posent quant à de possibles réactions chimiques complexes menant à la formation de molécules organiques, et pourquoi pas, la création d’acides aminés.

Aujourd’hui, grâce aux progrès théoriques (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité), numériques (superordinateurs) et expérimentaux (cellules à enclumes de diamant, techniques d’analyse), on sait que la pression peut briser des liaisons chimiques. L’eau et l’ammoniac solide appartiennent au groupe des glaces moléculaires à liaison hydrogène les plus simples. Leur comportement à haute pression et dans un large domaine de température est très complexe et résulte de la compétition entre les liaisons intramoléculaires fortes (liaisons covalentes, notées X-H) et les liaisons intermoléculaires, les liaisons hydrogène (notées  $\text{H}\cdots\text{X}$  ou  $\text{X-H}\cdots\text{X}$ ). Jusqu’à présent, seules les glaces pures ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ ) ont été étudiées en détail. Ces travaux ont mis en évidence d’intéressantes et surprenantes propriétés : trois phases “exotiques”, dénommées ionique, symétrique et superionique, ont été découvertes autour de 100 GPa. Dans ces états, les liaisons chimiques, qu’elles soient covalentes ou des liaisons hydrogène, sont fortement modifiées. En particulier, la phase superionique observée dans l’eau et l’ammoniac est un état spectaculaire de la matière, présentant à la fois un caractère cristallin et liquide. Les glaces superioniques sont prédites comme de très bons conducteurs protoniques et leur existence permettrait d’expliquer en partie les champs magnétiques observés sur les géantes gazeuses.

En plus de son intérêt en planétologie et en physique de la matière condensée, ce projet de thèse devrait avoir de fortes retombées dans plusieurs disciplines incluant la chimie, la science des matériaux et la biologie. En effet, les mélanges sont des modèles pour étudier des liaisons hydrogène importantes telles que  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  ou  $\text{N-H}\cdots\text{F}$ . Ce sujet a des applications directes et permettrait de mieux comprendre des phénomènes aussi diversifiés que la forme des protéines, la photosynthèse ou le mécanisme de repliement de l’ADN. Les études sous haute pression sont pertinentes car elles permettent de faire varier la force de la liaison hydrogène, grâce à la réduction des longueurs des liaisons sous pression, tout en préservant l’environnement chimique.

Dans cette thèse, nous avons effectué un travail essentiellement théorique. Néanmoins, en collaboration avec des expérimentateurs de l’IMPMC, des expériences de diffraction et de spectroscopie

ont été entreprises. Afin d'aider à la compréhension et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, la simulation s'est imposée comme un outil incontournable. Elle permet en effet de faire le lien entre propriétés microscopiques du système (positions atomiques, réactions chimiques et structures locales) et observables macroscopiques (comme les données d'expériences de diffraction ou de spectroscopie), tout en incluant l'aspect statistique si important dans la structure des cristaux.

Dans ce contexte, notre étude s'intéresse à la simulation par l'utilisation de plusieurs méthodes *ab initio* de cristaux composés, d'une part, d'ions ammonium et d'ions fluorure, d'autre part, de molécules d'ammoniac et de molécules d'eau. Ce projet mettra l'accent sur l'étude d'un solide ionique :  $\text{NH}_4\text{F}$  et d'un mélange binaire :  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Nous proposons d'explorer les propriétés de ces cristaux sur des pressions de plusieurs dizaines de gigapascals et des températures inférieures à 300 K. Si l'ion fluorure n'a pas été découvert comme un élément constitutif du manteau des géantes gazeuses, il est plus difficile de positionner dans un contexte planétaire l'étude d'un cristal dont la maille contient les cations  $\text{NH}_4^+$  et les anions  $\text{F}^-$ . Néanmoins, le diagramme de phases de ce composé ionique fait preuve d'une remarquable similarité avec le diagramme de phases de la glace d'eau. Quant au mélange de l'eau et de l'ammoniac, nous chercherons à déterminer si le processus d'ionisation, prédit à très haute pression dans la glace d'ammoniac (140 GPa), a lieu dans des conditions thermodynamiques beaucoup plus douces. Notre travail s'est décomposé en plusieurs étapes que nous allons présenter dans ce manuscrit.

Le chapitre 1 est dédié à la présentation des méthodes de simulation utilisées au cours de cette thèse. Les grands principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ainsi que le calcul des phonons seront introduits. Nous présenterons deux techniques qui sont la dynamique moléculaire classique et *ab initio* qui prennent en compte les effets thermiques et dynamiques. La technique principalement utilisée pour ces travaux, la prédiction de structures cristallines, sera exposée. Enfin, des informations sur le calcul et l'extraction de données à partir de nos simulations seront fournies avec quelques commentaires sur les techniques expérimentales.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude du diagramme de phases du fluorure d'ammonium. Ce chapitre aura pour base d'argumentation les résultats apportés par la recherche de structures. Une structure désordonnée stable à température ambiante a été découverte en couplant les résultats théoriques aux résultats de la diffraction des rayons X. Nous présenterons une étude des modes de vibration par spectroscopie Raman en fonction des conditions de pression et de température. Une différence entre l'allure des modes à basse température et à haute température a été observée. Cette différence sera interprétée comme la signature d'une transition ordre-désordre.

Le chapitre 3 présente les résultats sur l'ionisation du mélange de l'eau et de l'ammoniac. Il s'agissait notamment de comprendre et de concilier les résultats théoriques, là encore basés sur la prédiction de structures, et les résultats expérimentaux issus des expériences de spectroscopie Raman et infrarouge ainsi que des expériences de diffraction. Une nouvelle forme de glace a été découverte avec une multitude de propriétés remarquables.

Enfin, une conclusion générale résumera les résultats obtenus au cours de ce travail.

# Méthodes de modélisation

## 1.1 Introduction

### 1.1.1 Équation de Schrödinger des états stationnaires

Une description dite *from first principles*<sup>1</sup> d'un solide se base sur des équations de la mécanique quantique. Les ingrédients fondamentaux d'un solide sont les  $N_e$  électrons et les  $N_n$  noyaux atomiques qui le composent. Le Hamiltonien qui décrit le système constitué d'électrons et de noyaux (qui interagissent entre eux *via* une interaction de Coulomb) est donné par :

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 &\quad - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
 &= T_e + V_{e,n} + V_{e,e} + T_n + V_{n,n}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

où les électrons sont indexés par les lettres en minuscule et les noyaux, de charge  $Z_I$  et de masse  $M_I$ , par les lettres en majuscule. Dans l'Éq. (1.1)  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position du  $i^{\text{ème}}$  électron et  $\mathbf{R}_I$  est le vecteur position du  $I^{\text{ème}}$  noyau. Les termes  $T_e$ ,  $V_{e,n}$ ,  $V_{e,e}$ ,  $T_n$  et  $V_{n,n}$  qui constituent le Hamiltonien sont respectivement, l'énergie cinétique électronique, l'énergie d'interaction électron-noyau, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie cinétique nucléaire et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Maintenant que le Hamiltonien du système est écrit, il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{1.2}$$

afin de déterminer l'énergie totale  $E$  et la fonction d'onde totale  $|\Psi\rangle$  du système qui dépend de la position des électrons et des noyaux :

$$\langle \{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\} | \Psi \rangle = \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \tag{1.3}$$

1. La description du système est basée sur les équations de la mécanique quantique et les forces s'exerçant sur les atomes sont extraites à partir d'un calcul de la structure électronique. L'emploi de l'expression "*from first principles*" est très employée en anglais, mais sa traduction en français, "simulations à partir des premiers principes", reste très peu utilisée.

À partir de l'Éq. (1.3), nous définissons  $\{\mathbf{r}\}$  comme l'ensemble des positions électroniques et  $\{\mathbf{R}\}$  définit l'ensemble des positions nucléaires. La résolution de l'Éq. (1.2) est impossible analytiquement et comme nous allons le voir, différentes approximations seront nécessaires pour traiter le Hamiltonien de l'Éq. (1.1). La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode qui a été implémentée dans de nombreux codes de calcul dans le domaine de la physique de la matière condensée. Le développement d'ordinateurs toujours plus puissants ces dernières décennies a permis de généraliser l'utilisation de tels codes à des fins de simulations en comparaison des expériences. Or, cette méthode repose sur une première approximation qu'est l'approximation de Born-Oppenheimer dont il est question dans la section suivante.

### 1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans le Hamiltonien de l'Éq. (1.1), il y a un terme qui peut être négligé par rapport aux autres, il s'agit du terme  $T_n$ . Ce terme est inversement proportionnel aux masses des noyaux qui en comparaison sont bien plus élevées que la masse des électrons. Ainsi, en première approximation le terme propre à l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé devant le terme associé à l'énergie cinétique électronique. Il s'avère alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour une configuration fixée des noyaux dans ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

On peut écrire l'équation de Schrödinger du mouvement électronique à l'aide d'un Hamiltonien électronique  $H_e$  :

$$H_e = T_e + V_{e,n} + V_{e,e} \quad (1.4)$$

L'équation aux valeurs propres du Hamiltonien électronique s'écrit comme :

$$H_e \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_p^e(\{\mathbf{R}\}) \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.5)$$

où  $\{\mathbf{R}\}$  apparaît comme un paramètre dans l'Éq. (1.5), donc dans la fonction d'onde électronique  $\psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  et dans l'énergie électronique  $E_p^e(\{\mathbf{R}\})$ . L'indice  $p$  permet de numérotter les différentes solutions discrètes de l'équation. Les fonctions  $\psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  forment une base complète dite "base adiabatique" que l'on peut choisir orthonormée. La fonction d'onde totale du Hamiltonien total (1.1) peut être écrite comme le produit de la fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire, notée  $\chi_p^n(\{\mathbf{R}\})$  :

$$\Psi_p(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.6)$$

En insérant l'Éq. (1.6) dans l'Éq. (1.2) projetée à gauche sur  $\langle \psi_p^e |$  on démontre alors que :

$$\int \psi_p^{e*}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) H \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) d\mathbf{r} = [T_n + V_{n,n} + E_p^e(\{\mathbf{R}\}) + \Delta H_p] \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) = E_p \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.7)$$

où :

$$\Delta H_p = - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \int \psi_p^{e*}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) d\mathbf{r} - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{M_I} \int \psi_p^{e*}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}} \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}} d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

La fonction d'onde totale (1.6) est solution de l'Éq. (1.2) faisant intervenir le Hamiltonien total  $H$  qui est fonction des états électroniques et nucléaires. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger la variation des  $\psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  avec  $\{\mathbf{R}\}$ , donc de négliger le terme  $\Delta H_p$  [2] dans l'Éq. (1.8). Ainsi, l'équation de Schrödinger (1.2) peut être découpée en une partie électronique et une partie nucléaire :

$$H_n \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) = E_p \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.9)$$

avec :

$$H_n = T_n + V_{n,n} + E^e(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.10)$$

et  $E_p^e(\{\mathbf{R}\}) = E^e(\{\mathbf{R}\})$ , ceci signifie que l'énergie de l'état fondamental électronique est utilisée pour générer les fonctions d'onde nucléaires. Le Hamiltonien de Born-Oppenheimer se définit alors comme la somme du Hamiltonien électronique  $H_e$  et du Hamiltonien nucléaire  $H_n$  :

$$H_{BO} = H_e + H_n \quad (1.11)$$

Les éléments de matrice de  $H_{BO}$  pris entre les états  $|\psi_p^e, \chi_p^n\rangle$  formés du produit de la fonction d'onde électronique avec la fonction d'onde nucléaire sont égaux à :

$$\langle \psi_{p'}^e, \chi_{p'}^n | H_{BO} | \psi_p^e, \chi_p^n \rangle = \delta_{pp'} \quad (1.12)$$

avec :

$$\langle \{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\} | \psi_p^e, \chi_p^n \rangle = \psi_p^e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \chi_p^n(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.13)$$

L'approximation adiabatique est une excellente approximation et notamment pour le calcul des phonons [3, 4]. Par exemple, la chaleur spécifique d'un solide est due, *a priori*, aux vibrations du réseau cristallin. On pourrait également imaginer qu'il y a une contribution venant du mouvement des électrons, mais cette contribution est négligeable sauf à très basse température. Une partie de la communauté s'intéresse toutefois à l'effet de  $\Delta H_p$  [5, 6] sur la dynamique des ions. Dans la suite du chapitre, nous allons nous intéresser au problème de la résolution de l'équation électronique aux valeurs propres de  $H_e$  (section 1.2). Dans la section 1.3, nous nous focaliserons sur les vibrations du réseau cristallin des solides.

## 1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans les années 1960, les travaux de Paul Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham ont permis de donner une approche théorique quant à la résolution de l'équation électronique aux valeurs propres de  $H_e$ . Les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été rédigés dans les articles originaux de P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham [7, 8] qui font notamment référence aux théorèmes de Hohenberg-Kohn. Cette théorie a eu un impact majeur dans le calcul des structures électroniques des solides et à ce jour elle continue à être améliorée. Le physicien W. Kohn, fondateur principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité, a obtenu le prix Nobel de Chimie en 1998 avec le chimiste et numéricien J. A. Pople.

### 1.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'idée de départ de la théorie de la fonctionnelle de la densité consiste à reformuler la question de la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique. Au lieu de chercher directement à résoudre cette équation qui dépend de la fonction d'onde poly-électronique  $\psi^e$ , la théorie

de la fonctionnelle de la densité propose une alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Ceci permet de réduire le nombre de degrés de liberté de  $3N_e$  à 3 puisque la densité électronique est définie en un point donné de l'espace.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes qui ont d'abord été présentés et démontrés par P. Hohenberg et W. Kohn en 1964 [7] puis reformulés par R. M. Martin [9] en 2004 :

**Théorème.** *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental notée  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Corollaire.** *Si le Hamiltonien du système est connu, il s'ensuit que la fonction d'onde poly-électronique associée à l'état fondamental et aux états excités peut être déterminée. Toutes les autres propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental.*

Ce théorème permet d'exprimer un certain potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  comme une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Ceci étant dit, revenons à l'expression mathématique du Hamiltonien électronique  $H_e$  (1.4). Dans l'expression de ce dernier, le terme  $V_{e,n}$  décrit un potentiel externe créé par les noyaux qui agit sur chaque électron indépendamment des autres électrons :

$$V_{e,n} = \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (1.14)$$

avec

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (1.15)$$

Puisque le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (1.15) dépend d'une configuration nucléaire donnée, la fonction d'onde poly-électronique dépend elle aussi paramétriquement de cette même configuration des noyaux. D'après le théorème précédent, le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  s'écrit donc comme une fonctionnelle de la densité électronique qui est fonction de la position des électrons :

$$V_{ext}[n(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

où l'intégration se fait sur un volume infinitésimal  $d\mathbf{r}$ . D'après le corollaire, l'énergie électronique totale  $E^e$  est également une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E^e[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + V_{e,e}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (1.17)$$

En regroupant les fonctionnelles électroniques au sein de la fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$  nous obtenons :

$$E^e[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (1.18)$$

L'Éq. (1.18) ne permet pas de connaître la densité électronique du système étudié. Un deuxième théorème basé sur le principe variationnel et les propriétés des fonctionnelles donne l'énergie du niveau fondamental si la densité électronique correspondante est la densité électronique de l'état fondamental.

---

2. Le potentiel  $V_{n,n}$  qui traduit l'interaction coulombienne classique entre les noyaux, doit être pris en compte dans le calcul de l'énergie totale du système. Mais ce terme n'intervient pas explicitement dans l'expression de la fonctionnelle  $E^e$ .

**Théorème.** Pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné, l'énergie de l'état fondamental du système est donnée par le minimum global de la fonctionnelle  $E^e[n(\mathbf{r})]$ . La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique de l'état fondamental  $n_0(\mathbf{r})$  :

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})} = 0$$

**Corollaire.** La connaissance de la fonctionnelle  $E^e[n(\mathbf{r})]$  suffit pour déterminer l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental.

Dérivons l'Éq. (1.18) par rapport à la densité électronique :

$$\frac{\delta E^e[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Il faut ensuite utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange, qui dit qu'avec une fonctionnelle  $A[n(\mathbf{r})]$  nous construisons une nouvelle fonctionnelle  $B[n(\mathbf{r})]$  telle que :

$$B[n(\mathbf{r})] = A[n(\mathbf{r})] - \mu C[n(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

avec :

- $C[n(\mathbf{r})]$  la contrainte extérieure, ici  $C[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$ .
- $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange et il s'agit du potentiel chimique associé à la conservation du nombre d'électrons.
- $A[n(\mathbf{r})]$  est égale à la fonctionnelle  $E^e[n(\mathbf{r})]$ .
- $B[n(\mathbf{r})]$  est une fonctionnelle quelconque.

Ainsi l'Éq. (1.20) s'écrit :

$$B[n(\mathbf{r})] = E^e[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.21)$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange nous dit que  $\delta B[n(\mathbf{r})] = 0$ . En utilisant la définition de la dérivée d'une fonctionnelle, nous obtenons que :

$$\delta B[n(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta B[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (1.22)$$

En dérivant l'Éq. (1.20) par rapport à la densité électronique il vient que :

$$\frac{\delta B[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta E^e[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \quad (1.23)$$

En remplaçant dans l'Éq. (1.22) on obtient :

$$\delta B[n(\mathbf{r})] = \int \left[ \frac{\delta E^e[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \right] \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (1.24)$$

Ceci implique que :

$$\frac{\delta E^e[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.25)$$

En remplaçant dans l'Éq. (1.19) il en résulte que :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.26)$$

L'Éq. (1.26) correspond à l'équation fondamentale du formalisme propre à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ainsi, pour accéder à l'énergie totale du système il faut pouvoir être en mesure de déterminer  $F[n(\mathbf{r})]$ . La méthode des multiplicateurs de Lagrange est un outil mathématique permettant de prendre en compte la contrainte du problème qui est la conservation du nombre d'électrons. Cependant, l'application de cette méthode n'est pas sans signification physique puisque  $\mu$  correspond au potentiel chimique électronique, or à température nulle  $\mu$  n'est autre que l'énergie de Fermi.

En toute rigueur, le spin doit être introduit que si le potentiel externe dépend du spin. Sinon, l'énergie reste une fonctionnelle de la densité totale y compris pour les systèmes à multiplicité de spin différente de zéro. Cependant, l'introduction du spin [10] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité amène une flexibilité qui améliore la qualité des approximations qui seront présentées dans la section 1.2.3.

## 1.2.2 Équations de Kohn-Sham

La fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$  dépend de l'énergie cinétique des électrons  $T_e[n(\mathbf{r})]$  et de l'interaction coulombienne mutuelle des électrons du système,  $V_{e,e}[n(\mathbf{r})]$ . L'approche choisie par W. Kohn et L. Sham en 1965 pour déterminer  $F[n(\mathbf{r})]$  et obtenir l'énergie du niveau fondamental consiste à introduire l'énergie cinétique totale  $T_s[n(\mathbf{r})]$  d'un système d'électrons fictifs  $S_s$  sans interaction mais de même densité électronique que le système réel noté  $S_e$ . La fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$  est construite à partir d'une somme de trois termes dont l'énergie cinétique  $T_s[n(\mathbf{r})]$ , un terme d'interaction coulombienne nommé également terme de Hartree  $E_H[n(\mathbf{r})]$  et une fonctionnelle notée  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  :

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.27)$$

où la fonctionnelle  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle d'échange et corrélation qui contient des termes de correction sur l'énergie cinétique et l'interaction coulombienne :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] = (V_{e,e}[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})]) + (T_e[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) \quad (1.28)$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est un terme qui, premièrement, prend en compte les effets d'échange. La fonction d'onde poly-électronique doit être antisymétrique par l'échange de deux électrons. Une conséquence importante est que deux électrons de spins parallèles ne peuvent pas occuper la même position. Ainsi, l'antisymétrisation de la fonction d'onde a pour effet de produire une séparation spatiale des électrons de spins parallèles ce qui réduit l'énergie coulombienne du système. On donne parfois de ce phénomène une représentation imagée selon laquelle un électron est entouré d'un "trou de Coulomb" et d'un "trou de Fermi" qui annihile, plus ou moins, l'apparition dans son voisinage d'un autre électron même spin. Cette réduction de l'énergie coulombienne du système correspond à l'énergie d'échange qui s'exprime comme la différence de l'énergie d'interaction  $V_{e,e}$  propre au système réel moins l'énergie de Hartree  $E_H$ .

Deuxièmement, l'énergie coulombienne du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins anti-parallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du système réel. La différence d'énergie entre le système réel et l'énergie du système calculée dans l'approximation Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation ( $E_c[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]$ ).

La fonctionnelle  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  n'est pas connue exactement, et le choix d'une fonction d'échange et corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous reviendrons sur les différentes approximations possibles pour  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  dans la section 1.2.3.

Si on utilise de nouveau l'équation fondamentale du formalisme propre à la théorie de la fonctionnelle de la densité (1.26) et on y injecte la nouvelle expression de la fonctionnelle  $F[n(\mathbf{r})]$  (1.27), nous obtenons l'expression suivante :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.29)$$

On regroupe le potentiel externe, la dérivée fonctionnelle du potentiel de Hartree et la dérivée fonctionnelle du potentiel d'échange et corrélation dans un même terme noté  $V_s(\mathbf{r})$  :

$$V_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.30)$$

où le potentiel  $V_s(\mathbf{r})$  représente le potentiel externe qui agit sur les électrons du système  $S_s$ . La fonctionnelle de l'énergie de Hartree a pour expression :

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.31)$$

La dérivée fonctionnelle de l'Éq. (1.31) donne :

$$\frac{E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = V_H(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

Enfin, le terme associé à la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation est noté  $V_{xc}(\mathbf{r})$  :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.33)$$

Nous obtenons donc pour le potentiel  $V_s$  :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

La densité électronique du système  $S_e$  d'électrons en interaction est égale à la densité électronique du système  $S_s$  d'électrons sans interaction si le potentiel  $V_s$  satisfait l'égalité (1.34). Rappelons que le potentiel  $V_s$  est le potentiel externe au sein duquel les électrons du système  $S_s$  évoluent. Ainsi, la signification physique de l'Éq. (1.34) est la suivante : chaque électron du système réel  $S_e$  évolue dans un potentiel effectif de champ moyen. L'énergie cinétique  $T_s$  s'écrit comme :

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | T_s[n(\mathbf{r})] | \varphi_i \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.35)$$

où les  $\varphi_i$  sont les orbitales mono-électroniques du système virtuel. La nouvelle équation de Schrödinger à résoudre prend alors la forme suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_e} + V_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

Et nous définissons un Hamiltonien de Kohn-Sham comme étant :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_e} + V_s(\mathbf{r}) \quad (1.37)$$

avec le potentiel effectif  $V_s$  donné par l'Éq. (1.34). La densité électronique a pour expression :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.38)$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour  $N_e$  électrons en interaction se ramène à la résolution d'une équation de Schrödinger pour un électron évoluant dans le potentiel de champ moyen

$V_s$ . Ces équations sont auto-cohérentes au sens où  $V_H$  et  $V_{xc}$  dépendent de la densité électronique par l'intermédiaire des orbitales mono-électroniques  $\varphi_i$  (elles sont résolues de manière itérative). Une densité électronique initiale est générée pour obtenir le potentiel effectif  $V_s$ , une nouvelle densité électronique est alors déterminée. À partir de cette nouvelle densité électronique, un nouveau potentiel effectif est calculé. Cette opération est répétée jusqu'à obtenir une densité électronique similaire, à un seuil de tolérance près, à la densité électronique du pas précédent. Pendant chaque itération, les potentiels  $V_{xc}$  et  $V_H$  sont calculés. Ce processus de résolution des Éq. (1.36) correspond à ce qu'on appelle la boucle auto-cohérente. À la fin, on obtient l'énergie électronique ainsi que la fonction d'onde poly-électronique par l'intermédiaire des orbitales mono-électroniques.

Néanmoins, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite de connaître le potentiel d'échange et corrélation, et par conséquent l'énergie associée. À ce jour, il n'existe pas une expression analytique exacte de l'énergie d'échange et corrélation. Cette dernière doit donc être approximée.

### 1.2.3 Approximations sur la fonctionnelle d'échange et corrélation

Dans l'article original de W. Kohn et L. Sham [8] il est écrit que, dans la limite du gaz d'électrons homogène, les effets d'échange et corrélation ont un caractère local. L'approximation de la densité locale (ou LDA pour *Local Density Approximation* en anglais) a historiquement été la première approximation utilisée pour l'énergie d'échange et corrélation.

#### Approximation de la densité locale

La fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation peut être approximée simplement comme l'intégrale, sur tout l'espace, de l'énergie d'échange et corrélation par particule  $\epsilon_{xc}^{hom}$  obtenue pour un gaz d'électrons homogène [11] :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

Dans la littérature, il existe différentes méthodes de construction pour  $\epsilon_{xc}^{hom}$  [12–15]. Ces méthodes se basent sur des expressions mathématiques pour l'énergie d'échange et sur des approximations pour l'énergie de corrélation. Les travaux de D. M. Ceperley et B. J. Alder [16] ont permis de donner des valeurs précises de l'énergie de corrélation *via* des simulations de Monte Carlo quantique.

L'approximation de la densité locale reste une bonne approximation pour l'énergie d'échange et corrélation dans des solides où la densité électronique est similaire à celle d'un gaz d'électrons uniforme. En revanche, la LDA présente des limites lorsqu'on s'intéresse à des systèmes isolés tels que des molécules. Le plus grand défaut de la LDA est qu'elle tend à rendre les électrons localisés. Ainsi, les systèmes d'électrons fortement corrélés sont mal décrits. De plus, la fonctionnelle LDA est connue pour surestimer l'énergie de la liaison hydrogène [17] et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les isolants.

#### Approximation du gradient généralisé

Contrairement à la LDA, l'approximation du gradient généralisé (ou GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) permet de prendre en compte la variation spatiale de la densité électronique. Les systèmes réels sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons uniforme et c'est pourquoi la GGA prend en compte la variation spatiale de la densité électronique en exprimant l'énergie d'échange et corrélation en fonction de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.40)$$

Plusieurs méthodes de paramétrisation existent pour  $\epsilon_{xc}^{GGA}$ . On distingue deux catégories de fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisé. Dans la première catégorie, la fonction  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  est ajustée sur des données expérimentales pour un grand nombre de molécules. Il s'agit de la fonctionnelle semi-empirique BLYP qui est formée de la somme d'une fonctionnelle d'échange, celle de Becke [18], plus la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [19]. Concernant la deuxième catégorie, la construction de la fonction  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  repose sur des principes de base de la mécanique quantique et cette construction n'inclut pas de données expérimentales. La fonctionnelle PBE [20] est construite de cette manière. Pour les simulations *ab initio* effectuées dans cette thèse, la fonctionnelle utilisée est une fonctionnelle de type GGA, en l'occurrence la fonctionnelle PBE. La fonctionnelle PBEsol [21], considérée comme une fonctionnelle dite hybride, sera utilisée pour certains calculs.

#### 1.2.4 Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité au cas des solides cristallins

Dans toute notre étude, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée pour réaliser des simulations sur des cristaux moléculaires et ioniques. Dans l'hypothèse d'un cristal parfait, une maille conventionnelle est reproduite à l'infini dans les trois directions de l'espace afin de générer la structure cristalline. La simulation d'un nombre donné d'atomes composant le cristal se fait en considérant que ces derniers sont contenus dans un volume fini communément appelé boîte de simulation. Cependant, ce nombre d'atomes contenus dans la boîte de simulation reste très petit devant le nombre d'atomes présents dans un échantillon expérimental et ce pour des raisons d'ordre calculatoire et de symétrie.

La conséquence directe de l'utilisation d'une boîte de simulation est qu'une proportion non négligeable d'atomes se trouve à proximité de la surface de la boîte donnant lieu à des effets de bords, c'est à dire la présence de surfaces libres. Des conditions aux limites périodiques, appelées également conditions de Born-Von Kármán [22], sont nécessaires pour remédier à ce problème. Elles sont préférables aux conditions aux limites rigides (réflexion parfaite des parois) puisque ces dernières introduisent d'autres effets de bords.

Des images de la boîte de simulation sont construites autour de la-dite boîte afin de paver tout l'espace autour de la maille conventionnelle. Le système infini et périodique ne représente en aucun cas le système expérimental mais permet tout de même de réaliser des simulations avec un nombre raisonnable d'atomes.

Ainsi les fonctions mono-électroniques  $\varphi_i$  dépendent de la nature périodique de la position des noyaux dans le réseau. Le potentiel externe  $V_s$  est donc un potentiel périodique, ce qui signifie que pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau direct noté  $\mathbf{T}$  nous avons :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_s(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (1.41)$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace direct, les fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi_i$  doivent dépendre de la périodicité du réseau cristallin. La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch : lorsque le potentiel possède la propriété de périodicité du réseau cristallin les fonctions d'onde peuvent être développées sur une base d'ondes planes :

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.42)$$

où la fonction  $u_{i,\mathbf{k}}$  possède la propriété de périodicité du réseau cristallin sur chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin (1ZB). Les fonctions  $u_{i,\mathbf{k}}$  peuvent s'exprimer sous la forme d'une série de Fourier :

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.43)$$

avec  $\mathbf{G}$  un vecteur de translation du réseau réciproque tel que  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi p$  où  $p$  est un nombre entier. On vérifie alors immédiatement que  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . En combinant les Éq. (1.42) et (1.43), les orbitales de Kohn-Sham peuvent alors s'écrire comme :

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \quad (1.44)$$

ceci signifie que chaque orbitale mono-électronique peut s'exprimer comme une somme infinie d'ondes planes développées sur un ensemble infini de points  $\mathbf{k}$  appartenant au réseau réciproque. En pratique, il est nécessaire de choisir un ensemble fini de points  $\mathbf{k}$ . Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser un ensemble discret et régulier de points  $\mathbf{k}$  spéciaux produisant un maillage de la 1ZB. Cette discrétisation de la 1ZB a été mise en place par H. J. Monkhorst et J. D. Pack [23] en 1976. La densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence pour que l'erreur numérique introduite par cette discrétisation soit négligeable devant le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la maille primitive est grande plus la 1ZB est petite et plus le nombre de points  $\mathbf{k}$  à prendre en compte diminue ; en particulier pour l'utilisation de super-mailles dans certains calculs on peut le plus souvent se contenter du point  $\Gamma$  qui est défini comme l'origine de la 1ZB.

Bien que l'ensemble des points  $\mathbf{k}$  constitue un ensemble discret et fini, le calcul des orbitales  $\varphi_{i,\mathbf{k}}$  reste irréalisable puisque l'Éq. (1.44) implique que la base d'ondes planes soit infinie sur chaque point  $\mathbf{k}$ . Or, les coefficients  $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$  prennent des valeurs négligeables lorsque  $|\mathbf{G}| \mapsto \infty$  et la somme dans l'Éq. (1.44) peut donc être limitée à un certain nombre de termes. Ceci revient à borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les coefficients  $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$  deviennent nuls lorsque  $|\mathbf{G}| > |\mathbf{G}_c|$  avec  $|\mathbf{G}_c|$  définissant un module de coupure. On associe généralement au module de coupure une énergie de coupure  $E_c$  définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (1.45)$$

En définissant une énergie de coupure  $E_c$ , on limite le développement en ondes planes des orbitales de Kohn-Sham sur une base restreinte. Par conséquent, les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de coupure font l'objet d'aucun traitement. Le choix de l'énergie de coupure doit se faire sur la base de tests de convergence de telle sorte que le choix de la base d'ondes planes ne constitue pas une erreur sur l'évaluation de l'énergie totale. Ainsi en prenant en compte le fait que la base d'ondes planes utilisée doit être restreinte, l'Éq. (1.44) se réécrit [11] :

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} < \mathbf{G}_c} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \quad (1.46)$$

En substituant l'Éq. (1.45) dans les Éq. (1.36) puis en intégrant sur l'espace direct pour chaque orbitale  $i$  sur chaque point  $\mathbf{k}$ , les équations de Kohn-Sham se réécrivent :

$$\sum_{|\mathbf{G}| < |\mathbf{G}_c|} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \epsilon_{i,\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (1.47)$$

La densité électronique du système peut alors être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\mathbf{k} \in 1ZB} |\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.48)$$

où les orbitales de Kohn-Sham sont définies en chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la grille de Monkhorst-Pack.

Bien que le théorème de Bloch permette de développer les orbitales mono-électroniques sur une base d'ondes planes, un très grand nombre d'entre elles est nécessaire pour décrire les électrons proches

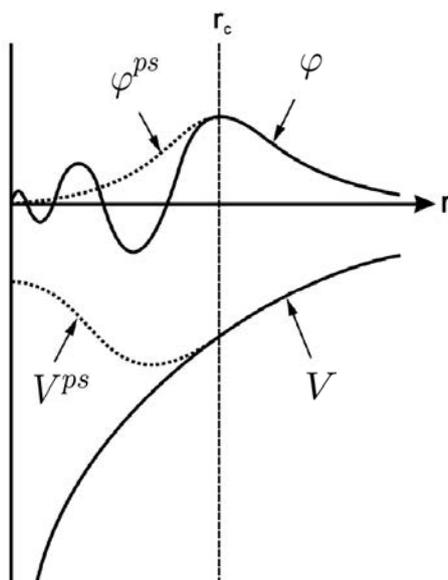
du coeur ionique. Dans la suite du manuscrit, nous allons introduire la notion de pseudo-potentiel qui permet de limiter le nombre d'électrons à traiter pour chaque espèce atomique.

### 1.2.5 Approximation des pseudo-potentiels

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à simplifier l'expression du potentiel ionique  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . À proximité du noyau, les fonctions d'onde présentent des variations rapides avec des orbitales de coeur très contractées et des orbitales de valence présentant plusieurs noeuds. Or, la description correcte des états de coeur nécessite l'utilisation d'ondes planes de haute énergie variant rapidement. En général, on ne traite que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de coeur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes si fortement liées au noyau qu'elles sont considérées comme peu influencées par l'environnement proche de l'atome et participant ainsi à un écrantage de ce dernier. Cette approche est connue sous le nom de l'approximation du coeur gelé (ou *frozen core approximation* en anglais) et permet de justifier que seuls les électrons de valence participent aux liaisons covalente et donc à la plupart des propriétés comme par exemple la réactivité chimique.

Toutefois, l'approximation du coeur gelé ne permet pas de s'affranchir des électrons de coeur et ne permet pas de gagner un temps de calcul considérable. Si une base d'ondes planes est utilisée, la base est trop conséquente afin de décrire les variations des orbitales de valence, qui ont en général plusieurs noeuds. Afin de gagner en temps de calcul, la contribution du noyau et des électrons de coeur est remplacée par un potentiel effectif ionique nommé le pseudo-potentiel.

Comme le montre la Fig. 1.1 ci-dessous, l'utilisation de pseudo-potentiels permet, en plus de ne plus avoir à traiter les électrons proches de la région du coeur ionique, de remplacer les orbitales de valence par des pseudo-orbitales variant de façon douce dans la région du coeur et conservant leur variation d'origine dans la région de valence. Une pseudo-orbitale liée au pseudo-potentiel ne présente pas d'oscillation pour  $r < r_c$ , avec  $r_c$  le rayon de coeur qui est un paramètre propre au pseudo-potentiel. Par conséquent, le nombre d'ondes planes nécessaire à la description de la pseudo-orbitale sera plus faible que le nombre requis pour décrire l'orbitale.



**Figure 1.1** – Illustration schématique d'une (d'un) orbitale de valence (potentiel ionique) et de (du) la pseudo-orbitale (pseudo-potentiel) associé(e). Le rayon de coeur (ou rayon de coupure) est indiqué par un trait noir en pointillé. La figure est issue de la référence [11].

Dans la littérature on trouve deux classes de pseudo-potentiel. La méthode de construction de N. Troullier et J. Martins [24] impose la conservation de la norme initialement introduite par D. R. Hamann [25]; à savoir que :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_i^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_i(r)|^2 dr \quad (1.49)$$

où  $\varphi_i^{ps}$  est la pseudo-orbitale. Les densités électroniques déterminées par les normes des orbitales  $\varphi_i$  et des pseudo-orbitales  $\varphi_i^{ps}$  sont donc identiques. L'objectif est de fabriquer des pseudo-orbitales de valence qui reproduisent correctement les effets d'échange et de corrélation électronique au-delà de  $r_c$ . Les pseudo-potentiels qui entrent dans cette première classe appartiennent à la classe des pseudo-potentiels à norme conservée (ou *norm conserving* en anglais).

La construction d'un pseudo-potentiel dépend du compromis entre la valeur de l'énergie de coupure et du choix de  $r_c$ . En effet, plus  $r_c$  est faible et plus le pseudo-potentiel se rapproche du potentiel physique mais plus la base d'ondes planes est étendue donc plus l'énergie de coupure est élevée. Inversement, plus  $r_c$  sera grand et plus  $E_c$  sera faible mais la qualité du pseudo-potentiel à décrire l'interaction noyau-électron dans un environnement chimique<sup>3</sup> donné sera médiocre.

L'inconvénient des pseudo-potentiels à norme conservée est que leur utilisation nécessite tout de même une énergie de coupure relativement élevée ce qui augmente le temps des calculs. Dans la deuxième classe de pseudo-potentiels, la contrainte de conservation de la norme est supprimée et une énergie de coupure beaucoup plus basse que pour un pseudo-potentiel à norme conservée peut être choisie. De tels pseudo-potentiels sont qualifiés de pseudo-potentiels ultra-mous (ou *ultrasoft* en anglais) [26]. En général, la valeur de l'énergie de coupure choisie dans un calcul utilisant des pseudo-potentiels ultra-mous est divisée par deux par rapport à la valeur que prendrait  $E_c$  si on utilisait des pseudo-potentiels à norme conservée. Par leur utilisation, le temps de calcul est également diminué mais un terme additionnel vient s'ajouter au calcul de l'énergie totale du système pour corriger la non-conservation de la norme. Les équations sont rendues plus complexes lorsque les pseudo-potentiels ultra-mous sont employés, et la modification de codes de calculs est plus complexe. Les pseudo-potentiels utilisés dans cette thèse pour tous les calculs *ab initio* sont ceux de D. Vanderbilt [26] et ils appartiennent à la classe des pseudo-potentiels dits ultra-mous.

### 1.2.6 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (1.36) consiste à rechercher le minimum de la fonctionnelle  $E^e[n(\mathbf{r})]$  et donc de déterminer  $N_e$  valeurs propres  $\epsilon_i$ . On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro  $p$ ,  $n_p^{entrée}$ , à partir de laquelle on construit un potentiel effectif d'entrée,  $V_s^{entrée}$ . La résolution de ces équations produit un ensemble de  $N_e$  fonctions d'onde mono-électroniques associées aux  $N_e$  valeurs propres. Comme nous l'avons exposé dans la section 1.2.4, dans un solide cristallin les fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi_i$  sont évaluées sur une grille de l'espace réciproque par une opération de diagonalisation matricielle. Les  $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$  étant les valeurs propres et les coefficients  $c_{i,\mathbf{k}}$  sont les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas  $p$  :

$$n_p^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in 1ZB} \left[ \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_{i,\mathbf{k},p}(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (1.50)$$

ceci permet de calculer un potentiel effectif de sortie  $V_s^{sortie}$ , donc le Hamiltonien de Kohn-Sham donné par l'Éq. (1.37). Une nouvelle densité électronique d'entrée est construite au pas  $p+1$  :  $n_{p+1}^{entrée}$ .

3. La propriété nécessaire pour un pseudo-potentiel est la transférabilité. En effet, le pseudo-potentiel ressenti par les électrons de valence du système doit être égal à la somme de tous les pseudo-potentiels atomiques qui pour leur part ne doivent pas dépendre de l'environnement chimique.

Généralement, la densité électronique d'entrée au pas d'itération  $p + 1$  est une combinaison linéaire de la densité électronique d'entrée au pas  $p$  et de la densité électronique de sortie au même pas [27] :

$$n_{p+1}^{\text{entrée}}(\mathbf{r}) = \beta n_p^{\text{entrée}}(\mathbf{r}) + (1 - \beta) n_p^{\text{sortie}}(\mathbf{r}) \quad (1.51)$$

avec  $\beta$  un paramètre constant à chaque itération. Le calcul prend fin lorsque la densité électronique (ou l'énergie) d'entrée est égale, à un seuil de tolérance près, à la densité électronique de sortie. La densité électronique ainsi obtenue est celle de l'état fondamental et l'énergie totale correspondante est l'énergie de l'état fondamental :

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}\}] &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2m_e} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &+ \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_N} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (1.52)$$

où le terme  $V_{n,n}$  a été additionné à l'énergie totale qui dépend paramétriquement d'une configuration nucléaire donnée,  $\{\mathbf{R}\}$ . Dans la suite de l'exposé et par souci de simplification de la notation, l'énergie totale sera désormais notée  $E(\{\mathbf{R}\})$ .

### 1.2.7 Optimisation de la position des noyaux

Après la résolution itérative des équations de Kohn-Sham pour des positions fixées des noyaux, les électrons sont dans leur état fondamental. La résultante  $\mathbf{F}_I$  des forces subies par chaque noyau  $I$  dont la position est donnée par le vecteur  $\mathbf{R}_I$  peut s'exprimer en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman [28] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.53)$$

Ainsi, entre chaque boucle auto-cohérente de résolution des équations de Kohn-Sham au sein desquelles les degrés de liberté électroniques sont optimisés, une nouvelle configuration des noyaux est générée et l'ensemble de la structure cristallographique est optimisée. Dans cette thèse, l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [29] a été utilisé pour optimiser le volume et les positions atomiques de structures cristallographiques. Il s'agit d'une méthode quasi-Newtonienne de minimisation de  $E(\{\mathbf{R}\})$ .

En pratique, nous avons utilisé le code Quantum-Espresso [30] pour les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs visant à évaluer l'énergie d'une structure cristalline ainsi que les calculs d'optimisation de géométrie ont été réalisés à partir du code PW par le biais de l'exécutable `pw.x`.

## 1.3 Phonons et spectroscopie vibrationnelle

Nous avons présenté le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet de déterminer la structure électronique du système pour une configuration donnée des noyaux.

En plus des calculs de structures électroniques, nous nous sommes concentrés sur l'étude des vibrations du réseau cristallin et la simulation de spectres infrarouge et Raman. Pour accéder aux propriétés vibrationnelles des glaces d'ammoniac fluoré et hydraté sous pression, nous avons effectué

des calculs de spectres afin de guider les expériences sous enclumes de diamant et pour comparer nos spectres aux données expérimentales.

Dans la section 1.3.1, nous allons présenter le cadre général du calcul des modes propres de vibration pour un nombre  $N_n$  de noyaux, puis dans la section 1.3.2, nous appliquerons le calcul des modes propres de vibration au cas des cristaux. Enfin dans la section 1.3.3, nous montrerons comment, à partir d'un calcul statique (0 K), il est possible de simuler un spectre infrarouge où Raman.

### 1.3.1 Décomposition en modes propres

A température nulle, au sein d'un cristal ou d'une molécule, tous les atomes sont immobiles à leur position d'équilibre,  $\{\mathbf{R}^0\}$ . À température non nulle, les atomes vibrent autour de cette position d'équilibre. En réalisant un développement de Taylor limité au terme du second ordre de l'énergie totale  $E(\{\mathbf{R}\})$  en terme des déplacements atomiques  $U_I^\alpha = R_I^\alpha - R_I^{(0)\alpha}$ , nous obtenons :

$$E(\{\mathbf{R}\}) = E(\{\mathbf{R}\})_0 + \sum_{I,\alpha} \left[ \frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha} \right] U_I^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{I,\alpha,J,\beta} \left[ \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} \right] U_I^\alpha U_J^\beta \quad (1.54)$$

où les lettres  $\alpha, \beta$  désignent les coordonnées cartésiennes ( $\alpha = \{x, y, z\}$ ),  $U_I^\alpha$  est la norme du vecteur déplacement de l'atome  $I$  par rapport à sa position d'équilibre et  $E(\{\mathbf{R}\})_0$  est une constante. À l'équilibre le terme d'ordre 1 est nul, ainsi l'Éq. (1.54) devient :

$$E(\{\mathbf{R}\}) = E(\{\mathbf{R}\})_0 + \frac{1}{2} \sum_{I,\alpha,J,\beta} \left[ \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} \right] U_I^\alpha U_J^\beta \quad (1.55)$$

Dans l'Éq. (1.55), limiter le développement de l'énergie au terme du second ordre constitue l'approximation harmonique. Le terme d'ordre 2 noté  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  est nommé matrice des constantes de force interatomiques :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \left[ \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} \right] \quad (1.56)$$

Cette matrice est de taille  $3N_n \times 3N_n$  et elle est symétrique, à savoir que :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = C_{JI}^{\beta\alpha} \quad (1.57)$$

La somme des éléments de matrice sur une ligne quelconque vaut zéro :

$$\sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} = 0 \quad \forall I, \alpha \quad (1.58)$$

Cette propriété dérive du fait que, dans un système isolé non soumis à une contrainte extérieure, une translation globale et rigide de la position des atomes ne fait pas varier l'énergie interne du système en question.

Si on assimile les noyaux à des particules classiques, leur mouvement est régi par le principe fondamental de la dynamique :

$$M_I \ddot{U}_I^\alpha = F_I^\alpha = - \sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} U_J^\beta \quad (1.59)$$

Par conséquent, il faut résoudre un système de  $3N_n$  équations différentielles linéaires du second ordre couplées entre elles. On cherche des solutions sous la forme d'ondes sinusoïdales :

$$U_I^\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} u_I^\alpha e^{i\omega t} \quad (1.60)$$

Une solution de ce genre est un mode propre : tous les atomes oscillent avec la pulsation  $\omega$ , à part le facteur  $1/\sqrt{M_I}$ ,  $u_J^\alpha$  représente l'amplitude d'oscillation. Par substitution de l'Éq. (1.60) dans (1.59) on obtient :

$$\sum_{J,\beta} \left[ \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{IJ}^{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} \right] U_{J,\beta} = 0 \quad (1.61)$$

D'après le théorème de Hellmann-Feynman, la matrice  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  peut également s'exprimer comme :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta} \quad (1.62)$$

Ainsi, nous sommes partis de  $N_n$  équations couplées et nous avons décomposé le problème en  $N_n$  oscillateurs indépendants (chaque oscillateur possède sa propre pulsation). L'Éq. (1.61) admet comme solution l'ensemble des coefficients  $\{U_J^\beta\}$  et pour déterminer les modes propres de vibration il faut résoudre l'équation séculaire correspondante<sup>4</sup> :

$$\det|C_{IJ}^{\alpha\beta} - \omega^2 \text{Id}| = 0 \quad (1.63)$$

où Id est la matrice identité.

Comme écrit dans l'article de Baroni *et al.* [31], il existe plusieurs méthodes permettant de calculer la matrice des constantes de force interatomiques. Or, si on s'intéresse à un solide cristallin, ce dernier possède des symétries ponctuelles (rotation, plan miroirs, ..., etc) qui peuvent être utilisées pour réduire le nombre d'éléments indépendants de la matrice  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ . Dans la section suivante, nous montrons comment utiliser la propriété de périodicité du réseau cristallin pour résoudre l'Éq. (1.61) et trouver l'ensemble des fréquences propres du système. Avec l'utilisation des conditions aux limites périodiques, on ne considère dans la suite que les vibrations au sein d'un cristal parfait, qui est complètement défini par la donnée de sa structure cristallographique (paramètres de maille et positions atomiques).

### 1.3.2 Modes propres de vibration dans un cristal

Dans cette section, on souligne les spécificités des modes propres de vibration dans un cristal en utilisant la symétrie de translation du réseau. Dans un cristal parfait, le vecteur position du  $I^{\text{ème}}$  noyau peut être développé comme :

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 + \boldsymbol{\tau}_s \quad (1.64)$$

avec  $\mathbf{R}_l$  un vecteur qui repère la position de la  $l^{\text{ème}}$  maille au sein du réseau de Bravais et  $\boldsymbol{\tau}_s$  est le vecteur repérant la position du  $s^{\text{ème}}$  noyau dans la maille primitive. Le vecteur  $\mathbf{R}_l$  peut être exprimé en fonction des trois vecteurs de base de la maille primitive  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  où les coefficients  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  prennent des valeurs entières. Les déplacements atomiques seront notés  $U_s^\alpha$  tels que :

$$U_s^\alpha = R_s^\alpha - R_s^{(0)\alpha} \quad (1.65)$$

Avec les nouvelles notations utilisées, la matrice des constantes de force interatomiques devient :

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_m) = \left[ \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_s^\alpha \partial R_t^\beta} \right] \quad (1.66)$$

4. En pratique, pour connaître les fréquences propres, on calcule les éléments de matrice de  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ . Soit il existe une forme analytique simple pour  $E(\{\mathbf{R}\})$  et le calcul est possible. Dans le cas contraire, on utilise la méthode des différences finies pour déterminer les forces qui agissent sur chaque atome en supposant que ces derniers effectuent des petits déplacements autour de leur position d'équilibre. Enfin, on diagonalise la matrice des constantes de force pour déterminer les fréquences propres et les vecteurs propres associés.

Toutefois, cette matrice a une propriété de symétrie remarquable liée à la symétrie de translation du réseau<sup>5</sup> : elle est invariante par translation de réseau ( $\mathbf{R}_l \rightarrow \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$ ). Ainsi, la matrice des constantes de force ne dépend que de la différence  $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$  :

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_m) = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_m) = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) \quad (1.67)$$

Par l'utilisation de cette propriété nous réduisons le nombre de degrés de liberté de  $3N_n$  à  $3N_{n,c}$ , avec  $N_{n,c}$  le nombre d'atomes dans la maille primitive. Par analogie avec le cas d'une fonction d'onde mono-électronique dans un potentiel périodique, nous cherchons ici les solutions sous la forme d'ondes planes :

$$U_s^\alpha = \frac{1}{\sqrt{M_s}} u_s^\alpha e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l - \omega t)} \quad (1.68)$$

où  $u_s^\alpha$  est l'amplitude de vibration qui est identique pour tous les atomes équivalents par symétrie et  $\omega$  est la fréquence de vibration qui reste à déterminer. Si on utilise l'Éq. (1.68) dans l'équation du mouvement (1.59) on obtient :

$$\omega^2 u_s^\alpha e^{-i\omega t} = - \sum_{t,\beta} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_t^\beta e^{-i\omega t} \quad (1.69)$$

avec :

$$D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l) \quad (1.70)$$

$D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  est la matrice dynamique du système et elle est définie comme la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force interatomiques. C'est une matrice de taille  $3N_{n,c} \times 3N_{n,c}$  ; nous avons donc réduit le nombre de degrés de liberté de vibration au nombre d'atomes dans la maille primitive. La matrice  $D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  est une matrice complexe hermitique, à savoir que :  $[D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})]^* = D_{st}^{\alpha\beta}(-\mathbf{k})$ . Par analogie avec l'Éq. (1.61), la nouvelle équation séculaire s'écrit comme :

$$\sum_{t,\beta} \left[ \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k}) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta} \right] U_t^\beta = 0 \quad (1.71)$$

Cette équation admet une solution non triviale pour les fréquences  $\omega(\mathbf{k})$  et les amplitudes de vibration  $u_v^\beta$  si :

$$\det |D_{st}^{\alpha\beta} - \omega^2 \text{Id}| = 0 \quad (1.72)$$

La résolution de l'Éq. (1.72) fournit, à chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la 1ZB, les fréquences  $\omega$  (fréquences propres) et les amplitudes de vibration correspondantes (vecteurs propres). Au total, il y a  $3N_{n,c}$  fréquences propres de vibration à calculer. En fonction du groupe d'espace considéré, certaines fréquences propres peuvent être dégénérées ce qui permet de diminuer le nombre de fréquences à déterminer et par conséquent le temps de calcul.

Les modes de vibration dans les cristaux sont appelés phonons. Il s'agit de modes cohérents de propagation d'ondes de vibration avec un temps de vie infini dans l'approximation harmonique. La relation  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  est la relation de dispersion. Le calcul de  $\omega(\mathbf{k})$  comporte deux étapes : construction de la matrice dynamique  $D_{st}^{\alpha\beta}$  puis résolution de l'équation séculaire. On montre que pour chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la 1ZB, il y a plusieurs modes de propagation différents qui se propagent avec ce même vecteur  $\mathbf{k}$ . On montre que pour trois de ces modes tels que  $\|\mathbf{k}\|$  soit petit, la relation de dispersion prend la forme suivante :

5. Les forces interatomiques  $F_l^\alpha$  sont également invariantes par translation du réseau cristallin.

$$\omega_1(\mathbf{k}) \approx v_1 \|\mathbf{k}\|, \quad \omega_2(\mathbf{k}) \approx v_2 \|\mathbf{k}\|, \quad \omega_3(\mathbf{k}) \approx v_3 \|\mathbf{k}\| \quad (1.73)$$

avec  $v$  la vitesse de propagation du son. Ces trois modes de propagation<sup>6</sup> sont appelés modes acoustiques et ils sont responsables de la propagation du son dans le solide. Au centre de la 1ZB, c'est à dire au point  $\Gamma$ , leur fréquence est nulle. En plus des modes acoustiques, il existe les modes optiques de plus hautes fréquences. Dans un mode acoustique, les noyaux au sein de la maille se déplacent en phase, la dynamique est dominée par l'interaction entre les mailles du cristal. Dans un mode optique, les noyaux d'une même maille élémentaire vibrent en opposition de phase les uns par rapport aux autres. Ces derniers sont plus généralement associés aux modes de vibration d'élongation (*stretching* en anglais), de flexion (*bending*), de balancement (*rocking*), d'agitation (*wagging*) et de torsion (*twisting*) propres aux molécules et qu'il est possible de détecter par spectroscopie Raman ou infrarouge. Dans la section suivante, nous présentons le calcul de spectres infrarouge et Raman.

### 1.3.3 Calculs de spectres infrarouge et Raman

Pour le calcul des phonons, nous avons utilisé le code PHONON de Quantum-Espresso [30]. Dans cette thèse, les calculs des fréquences propres de vibration ont été effectués sur des cristaux sous pression. Par conséquent, la maille élémentaire et les positions atomiques auront été préalablement optimisées à la pression souhaitée en utilisant le code PW. Les paramètres de maille et les coordonnées atomiques optimisées sont ensuite utilisés pour réaliser un calcul des phonons.<sup>7</sup>

En pratique, les modes propres de vibration sont calculés au point  $\Gamma$ , qui est l'origine de la 1ZB. Par conséquent, la matrice dynamique  $D_{sv}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} = \mathbf{0})$  du système doit être calculée en ce point. Au sein du code que nous avons utilisé, les modes propres de vibration sont calculés à température nulle grâce à la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (ou *Density Functional Perturbation Theory*, DFPT en anglais) [31–33]. La transformée de Fourier de la matrice des constantes de force permet d'accéder à la matrice dynamique qui fait l'objet d'une diagonalisation dans l'espace réciproque pour obtenir les vecteurs propres,  $U_s^\alpha(\mathbf{k} = \mathbf{0})$  et les fréquences propres,  $\omega(\mathbf{k} = \mathbf{0})$ . Cette opération est réalisée en utilisant l'exécutable `ph.x` du code PHONON.

Maintenant que les fréquences propres du système sont connues, il est utile de calculer l'intensité infrarouge ou Raman associée à chaque phonon. Commençons par donner l'expression de l'intensité infrarouge que nous noterons  $I_{IR}$ . Pour le  $\nu^{\text{ème}}$  mode,  $I_{IR}$  s'exprime comme :

$$I_{IR}(\nu) = \sum_{\alpha} \left| \sum_{s,\beta} Z_s^{*\alpha\beta} U_s^\beta(\nu) \right|^2 \quad (1.74)$$

où  $Z_s^{*\alpha\beta}$  correspond au tenseur des charges effectives de Born [34] de l'atome  $s$ . Plus généralement, la charge effective de Born se définit comme la variation de la polarisation  $P_s^{\alpha\beta}$  dans la direction  $\alpha$  causée par le déplacement de l'atome  $s$  dans la direction  $\beta$ . La DFPT permet de calculer le tenseur des charges effectives [35, 36].

Pour le calcul de l'intensité Raman, revenons sur les mouvements des électrons et des noyaux au sein du cristal. Deux types de mouvement sont possibles : le mouvement des noyaux par rapport aux autres noyaux à la fréquence propre  $\omega_\nu$  et celui des électrons par rapport aux noyaux à la fréquence propre  $\omega_e$ . Soumis à un champ électrique  $\mathbf{E}$  d'une onde lumineuse de fréquence  $\omega_i$ , seuls les électrons sont suffisamment légers pour répondre à la fréquence excitatrice et vibrent alors à la même fréquence de l'onde incidente. Il y a création d'un moment dipolaire électrique  $\mathbf{P}$  oscillant tel que, pour des champs faibles :

6. Dans les cas simples, il y a un mode longitudinale et deux modes transverses.

7. Il est évident que l'énergie de coupure choisie pour le calcul d'optimisation de la structure cristallographique doit être la même que celle utilisée pour le calcul des phonons.

$$\mathbf{P} = T_r^{\alpha\beta} \mathbf{E} \quad (1.75)$$

où  $T_r^{\alpha\beta}$  est le tenseur Raman également appelé tenseur de polarisabilité. L'intensité de diffusion [37, 38] du  $\nu^{\text{ème}}$  mode s'exprime comme :

$$I_R(\nu) \propto \frac{(\omega_i - \omega_\nu)^4}{\omega_\nu} T_r^{\alpha\beta}(\nu) \quad (1.76)$$

Dans l'Éq. (1.76)  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les directions de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée, et  $\omega_\nu$  est la fréquence de vibration du  $\nu^{\text{ème}}$  mode. Les symétries cristallines imposent la forme du tenseur Raman (ces tenseurs sont répertoriés dans la référence [39]) et la symétrie des modes de vibration associés. Suivant les composantes nulles de  $T_r^{\alpha\beta}$ , il existera des modes propres de vibration qui seront inactifs en spectroscopie Raman.

Le calcul de l'activité infrarouge et Raman des modes propres de vibration est permis grâce à l'exécutable `dynmat.x`. Ce dernier calcul requiert la connaissance des fréquences propres, du tenseur des charges effectives et du tenseur Raman (`ph.x`). On obtient alors un fichier de sortie contenant la valeur des fréquences propres avec l'intensité infrarouge/Raman. En fonction du système étudié, certains modes auront une activité infrarouge nulle mais ils seront actifs en Raman et inversement.<sup>8</sup> Comme le calcul est réalisé à température nulle à partir d'une structure dont les paramètres de maille et les positions atomiques ont été optimisés, la largeur des bandes vibrationnelles obtenues n'a aucune signification physique. Les spectres calculés à 0 K dans cette thèse seront donc présentés sous la forme d'un histogramme.

## 1.4 Dynamique moléculaire : approche empirique et *ab initio*

La dynamique moléculaire est une des méthodes les plus utilisées pour échantillonner l'espace des phases d'un système. En un sens, cette méthode est la plus semblable au système expérimental qui évolue au cours du temps et également en fonction de la température, explorant ainsi le dit espace.

Les noyaux du système, traités comme des masses ponctuelles en interaction mutuelle, sont supposés obéir aux équations de la mécanique classique. Les équations différentielles couplées régissant le mouvement des noyaux sont discrétisées et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de façon itérative. À chaque itération, on calcule les nouvelles positions et vitesses de chaque noyau en supposant les forces constantes entre chaque intervalle de temps  $\delta t$ . On simule alors le mouvement réel des noyaux sous la forme d'une trajectoire aussi longue que possible dans l'espace des phases.

La section 1.4.1 fait l'objet d'une présentation sur la notion d'ergodicité, sous-jacente au principe de la dynamique moléculaire et sans laquelle les moyennes statistiques ne peuvent être faites. Enfin, deux types de méthodes ont été utilisées dans cette thèse. Dans la section 1.4.2 nous aborderons la méthode de la Dynamique Moléculaire Classique (DMC). Dans l'approche classique, le calcul de l'énergie totale du système est réalisé en utilisant des potentiels d'interaction empiriques. Dans la section 1.4.3, nous présenterons la méthode de la Dynamique Moléculaire *Ab Initio* (DMAI). L'avantage de cette méthode est que son utilisation ne repose pas sur le choix de potentiels analytiques et les forces interatomiques sont calculées à partir de la structure électronique du système.

---

8. Il est également possible que certains modes soient inactifs en spectroscopie infrarouge et Raman. Ceci reste valable pour système qui présenterait une symétrie d'inversion.

### 1.4.1 Ensembles thermodynamiques et thermostats

Les deux méthodes que sont la DMC et la DMAI ont été définies pour des simulations s'effectuant dans des ensembles thermodynamiques. Le terme ensemble désigne tous les micro-états visités par le système dans l'espace des phases.<sup>9</sup> Les micro-états sont distribués dans l'espace des phases selon une densité de probabilité  $\varrho$  et la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  d'une grandeur  $A$  peut être calculée comme :

$$\langle A \rangle = \int A(\Omega) \varrho(\Omega) d\Omega \quad (1.77)$$

où  $\Omega$  désigne un micro-état. La densité de probabilité  $\varrho$  est unique pour chaque ensemble  $\varrho = \varrho_{ens}$  et par conséquent,

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{ens} = \int A(\Omega) \varrho_{ens}(\Omega) d\Omega \quad (1.78)$$

L'application de l'Éq. (1.78) au principe de la dynamique moléculaire est basée sur l'hypothèse d'ergodicité :

$$\langle A \rangle_{ens} = \int A(\Omega) \varrho_{ens}(\Omega) d\Omega = \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_0^t A(\Omega(\tau)) d\tau \quad (1.79)$$

c'est à dire que l'on suppose que la moyenne sur l'ensemble est identique à la moyenne sur le temps. Ceci implique que, pour que les résultats de la simulation soient fiables, la simulation de DM doit explorer un nombre fini de points de l'espace des phases qui se veulent représentatifs.

Les caractéristiques macroscopiques qui restent constantes dans un ensemble sont souvent utilisées pour désigner cet ensemble. Par exemple, pour un système de  $N$  particules occupant un volume  $V$ , si l'énergie totale  $E$  du système est conservée, alors la simulation s'effectue dans l'ensemble appelé micro-canonique (ou  $N, V, E$ ). Il existe d'autres ensembles statistiques, on peut en particulier citer :

- l'ensemble canonique ( $N, V, T$ ), où le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont constants.
- l'ensemble grand-canonique ( $\mu, V, T$ ), où le potentiel chimique  $\mu$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont constants. Cet ensemble est souvent employé pour le calcul d'isothermes d'adsorption de molécules dans des structures nanoporeuses par la technique de Monte Carlo.
- l'ensemble isobare-isotherme ( $N, P, T$ ), où le nombre de particules  $N$ , la pression  $P$  et la température  $T$  sont constants.

Les simulations de DMC et DMAI sont réalisées dans des ensembles où la température est maintenue constante. Pour réaliser ces simulations, il faut mettre en place un contrôle de température du milieu *via* un thermostat. Il existe de nombreux types de thermostats tels que le thermostat de Andersen [40], de Berendsen [41] ou celui de Nosé-Hoover [42–44]. Le thermostat utilisé pour les simulations de DMC est le thermostat de Berendsen. D'autre part, pour les simulations de DMAI une procédure spécifique a été employée afin d'effectuer les simulations dans l'ensemble micro-canonique ( $N, V, E$ ). Le système a fait l'objet d'une étape de thermalisation, une étape pendant laquelle une première dynamique est réalisée dans l'ensemble ( $N, V, T$ ) pendant quelques picosecondes.<sup>10</sup> Une fois que le système est à la température d'équilibre, une seconde simulation est effectuée dans l'ensemble ( $N, V, E$ ) et beaucoup plus longue que la première. L'intérêt d'une telle démarche est d'annihiler les effets du thermostat sur les propriétés physiques du système.

9. Selon la physique statistique, la mesure d'une observable physique correspond à la moyenne de la valeur de cette observable sur un grand nombre d'états du système correspondant aux conditions expérimentales imposées (température, pression, ou nombre de molécules par exemple). Chacun de ces états accessibles correspond à un point distinct de l'espace des phases et la probabilité que le système s'y trouve, appelée probabilité de Boltzmann, est la même pour chacun d'eux.

10. De nouveau, le thermostat de Berendsen a été utilisé pendant l'étape de thermalisation.

### 1.4.2 Dynamique moléculaire classique

Les méthodes d'intégration utilisées en dynamique moléculaire classique (DMC) pour résoudre numériquement les équations différentielles du mouvement sont nombreuses. Le but est d'obtenir la position  $\mathbf{R}(t)$  et la vitesse  $\dot{\mathbf{R}}(t)$  de chaque atome au cours du temps  $t$  à partir des positions et vitesses initiales à  $t = 0$ . L'algorithme que nous présentons ici est le plus largement utilisé parce qu'il est simple à programmer, suffisamment précis et offre une bonne stabilité numérique. Il s'agit de l'algorithme de Verlet [45] dont les équations reposent sur un algorithme de différence centrale :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} \delta t^2 + o(\delta t^4) \quad (1.80)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_I(t) = \frac{\mathbf{R}_I(t + \delta t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t)}{2\delta t} + o(\delta t^2) \quad (1.81)$$

avec  $\mathbf{F}_I(t)$  la force s'appliquant sur l'atome  $I$  à un temps  $t$ ,  $M_I$  est la masse de l'atome  $I$  et  $\delta t$  est le pas de temps.

La mise en oeuvre de l'algorithme de Verlet requiert la connaissance de toutes les positions aux deux instants précédents :  $t - \delta t$  et  $t$ . On doit donc se donner deux conditions initiales à deux pas de temps successifs. Les vitesses ne sont pas calculées au pas de temps considéré ( $t + \delta t$ ) mais à l'instant précédent. Par ailleurs, elles ne sont pas obtenues avec la même précision ( $o(\delta t^2)$ ) que les positions ( $o(\delta t^4)$ ). Ceci n'est pas gênant dans la mesure où elles n'interviennent pas dans le calcul des trajectoires des atomes. Ainsi, on réalise le premier pas d'intégration avec un algorithme spécifique, appelé algorithme de Taylor :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \dot{\mathbf{R}}_I(t) \delta t + \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} \delta t^2 + o(\delta t^3) \quad (1.82)$$

qui permet de déterminer la configuration du système au pas de temps suivant immédiatement l'instant initial. Il est moins précis que l'algorithme de Verlet ( $o(\delta t^3)$ ), mais on ne l'utilise qu'une seule fois au cours de la simulation. On dispose ainsi de deux configurations successives. L'algorithme de Verlet peut alors être employé pour toutes les itérations suivantes. L'algorithme de Taylor fait intervenir les vitesses initiales qui sont tirées numériquement par tirage au hasard dans une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température initiale. L'application du théorème d'équipartition de l'énergie donne l'expression de la température moyenne et la pression est donnée par l'équation du viriel.

Les particules interagissent entre elles *via* un potentiel interatomique  $V_{pot}(\{\mathbf{R}\})$ , qui dépend, à priori, de toutes les positions. La force agissant sur chaque atome est alors obtenue à partir du gradient du potentiel par rapport au vecteur de position de l'atome considéré :

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} V_{pot}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.83)$$

La pertinence du potentiel interatomique détermine la qualité des résultats des simulations et la complexité de son expression mathématique en fixe la rapidité. L'énergie potentielle du système contient toutes les informations des interactions entre les atomes. Elle peut être décomposée sous la forme de termes dépendant explicitement des coordonnées de deux atomes, de trois atomes, ..., etc appelés respectivement potentiels interatomiques de paires, de triplets (à trois corps), ..., etc. Le plus simple des potentiels de paires utilisé dans cette thèse est le potentiel de Lennard-Jones [46],  $V_{LJ}$  :

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.84)$$

Il comporte un paramètre énergétique positif,  $\epsilon$  et un paramètre spatial positif,  $\sigma$  et  $r$  est la distance entre deux particules. L'origine du terme attractif  $-(\sigma/r)^6$ , responsable de la cohésion, se trouve dans les dipôles instantanés de deux atomes neutres, à travers les forces de van der Waals. Le terme répulsif  $(\sigma/r)^{12}$  à courte distance et empirique rend compte du recouvrement non-liant des deux nuages électroniques. Ce terme donne un volume effectif aux atomes. L'addition des deux termes produit un puit de profondeur  $\epsilon$  à  $r = 2^{1/6}\sigma$ . Ces paramètres peuvent être extraits à partir de calculs *ab initio* mais ils peuvent aussi être extrapolés à partir de données expérimentales.

Les interactions interatomiques regroupent également les interactions électrostatiques. En DMC, le potentiel électrostatique généré par une molécule (ou un ion) est modélisé par des charges ponctuelles localisées sur les atomes constituant la molécule. Dans le cadre des simulations de DMC effectuées dans cette thèse, et notamment sur le mélange de l'eau et de l'ammoniac en proportion équimolaire, les charges ponctuelles se trouvent localisées sur les atomes d'hydrogène et sur les atomes d'oxygène et d'azote. Au sein d'une molécule, la somme des charges partielles vaut zéro. La forme analytique représentant le potentiel d'interaction électrostatique est la suivante :

$$V_{el}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.85)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide et  $r_{ij}$  la distance entre les charges ponctuelles  $q_i$  et  $q_j$ .

L'une des raisons essentielles du succès de la DMC est que le petit nombre de particules habituellement utilisé permet tout de même d'atteindre la limite thermodynamique (théoriquement  $N \rightarrow \infty$ ). Le calcul de grandeurs moyennes par DMC, après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, est donc parfaitement justifié. Nous donnons, à présent, les expressions des valeurs moyennes de quelques grandeurs de base.

L'application du théorème d'équipartition de l'énergie<sup>11</sup> donne l'expression de la température :

$$T = \frac{1}{3k_B} \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N M_J \dot{\mathbf{R}}_j^2 \right) \quad (1.86)$$

où  $N_t$  est le nombre de pas de temps de la simulation de DMC. À titre indicatif, les vitesses atomiques instantanées sont de l'ordre de quelques  $10^4 \text{ cm.s}^{-1}$  à température ambiante dans un cristal de cuivre.

Pour un système homogène la pression est donnée par l'équation du viriel. Cette relation est établie dans le cas de parois rigides, on admet généralement qu'elle s'applique quand on adopte des conditions aux limites périodiques :

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \left( \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \mathbf{F}_{jk} \cdot \mathbf{R}_{jk} \right) \quad (1.87)$$

Les calculs de DMC effectués dans cette thèse ont été réalisés à partir du code GROMACS [47–52] très largement utilisé pour des simulations en biologie. Dans le chapitre 3, la DMC offrira une bonne alternative quant à la simulation des effets de désordre. Pour prendre en compte de tels effets, il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'atomes au sein de la boîte de simulation, ce que rend possible cette méthode. Cependant, un facteur limite essentiellement le champ d'application de la DMC. Cette limitation concerne le modèle énergétique que l'on adopte pour décrire les interactions. Qu'il s'agisse d'une énergie potentielle empirique ou bien d'une approche quantique plus sophistiquée, la description des interactions repose toujours sur des approximations importantes.

11. Dans un système à la température  $T$ , chaque degré de liberté contribue pour  $\frac{1}{2}k_B T$  à l'énergie totale, où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Contrairement à la DMC, la DMAI ne repose pas sur l'utilisation de potentiels interatomiques empiriques. L'autre avantage de la DMAI est que les électrons du système sont explicitement traités. En revanche, les calculs sont beaucoup plus lourds et par conséquent les échelles de temps accessibles sont réduites. En DMC les simulations peuvent être effectuées sur plusieurs ns alors que les simulations de DMAI sont limitées à plusieurs dizaines de ps. La méthode de la DMAI est présentée dans la section suivante.

### 1.4.3 Dynamique moléculaire *ab initio*

La DMAI est une technique dynamique couplant la théorie de la fonctionnelle de la densité, présentée en section 1.2, à une dynamique de type Born-Oppenheimer. Elle sera développée dans cette partie en s'inspirant de l'ouvrage de D. Marx et J. Hutter [53].

La fonction d'onde totale et dépendante du temps, notée  $\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)$ , décrit un système composé d'une part de  $N_n$  noyaux de masse  $M_I$ , de numéro atomique  $Z_I$  et de positions  $\mathbf{R}_I$  et d'autre part de  $N_e$  électrons de masse  $m_e$  et de positions  $\mathbf{r}_i$ . L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit comme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = H \Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) \quad (1.88)$$

où  $H$  est le Hamiltonien donné par l'Éq. (1.1). La fonction d'onde du système peut être exprimée de la façon suivante :

$$\Phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) e^{-iEt} \quad (1.89)$$

Comme nous l'avons montré dans la section 1.1.2, un moyen pour résoudre l'Éq. (1.87) est d'utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Pour ces derniers, les équations du mouvement sont données par :

$$M_I \frac{d\mathbf{R}_I(t)}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_I} \langle \chi^n(\{\mathbf{R}\}) | H_e | \chi^n(\{\mathbf{R}\}) \rangle - \nabla_{\mathbf{R}_I} V_{n,n}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.90)$$

où l'expression du Hamiltonien  $H_e$  est donnée par l'Éq. (1.4) et  $\chi^n(\{\mathbf{R}\})$  correspond à la fonction d'onde nucléaire. Le potentiel  $V_{n,n}$  est exprimé comme :

$$V_{n,n}(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.91)$$

L'Éq. (1.90) est équivalente à l'équation du mouvement de  $N_n$  noyaux classiques évoluant sur une surface d'énergie potentielle, appelée surface de Born-Oppenheimer et d'équation (1.91). L'évaluation du terme  $\langle \chi^n(\{\mathbf{R}\}) | H_e | \chi^n(\{\mathbf{R}\}) \rangle$  est réalisée à partir d'un calcul auto-cohérent permettant de déterminer la densité électronique et l'énergie électronique du niveau fondamental du système. Ainsi :

$$\langle \chi^n(\{\mathbf{R}\}) | H_e | \chi^n(\{\mathbf{R}\}) \rangle = E(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.92)$$

avec  $E(\{\mathbf{R}\})$  donnée par l'Éq. (1.52). Les forces agissant sur chaque noyau s'expriment comme :

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.93)$$

La dynamique de type Born-Oppenheimer consiste alors à effectuer une dynamique classique des noyaux sur la surface d'énergie potentielle  $V_{n,n}$ . À chaque pas de temps, la position des noyaux étant connue, l'énergie  $E(\{\mathbf{R}\})$  peut être calculée ainsi que les forces interatomiques grâce au calcul de la structure électronique. L'intégration des Éq. (1.90) permet ensuite de décrire le déplacement des noyaux.

Bien que la DMAI présente l'avantage de décrire le mouvement des noyaux et des électrons, elle nécessite le calcul de la fonction d'onde à chaque pas de temps ce qui est coûteux en temps de calcul. Généralement, quelques centaines d'atomes peuvent être traités par cette technique en comparaison à plusieurs milliers d'atomes en DMC. Dans cette thèse, les simulations de DMAI ont été effectuées à partir du code Quantum Espresso.

Il existe d'autres types de dynamiques que nous n'avons pas utilisés comme la dynamique de type Ehrenfest [53] et Car-Parrinello [54]. Cette dernière essaye de combiner les avantages de la dynamique de Born-Oppenheimer et de la dynamique Ehrenfest. Sa particularité est de rendre le mouvement des électrons suffisamment lent pour que le pas de temps puisse être choisi relativement grand. Pour se faire, une masse fictive des électrons est introduite afin de modéliser la contribution des électrons au terme d'énergie du système. Il est toutefois nécessaire que la différence entre la masse des noyaux et la masse fictive des électrons soit toujours suffisante afin de conserver le découplage noyaux/électrons.

## 1.5 Prédiction de structures cristallines

### 1.5.1 Introduction au problème de la prédiction

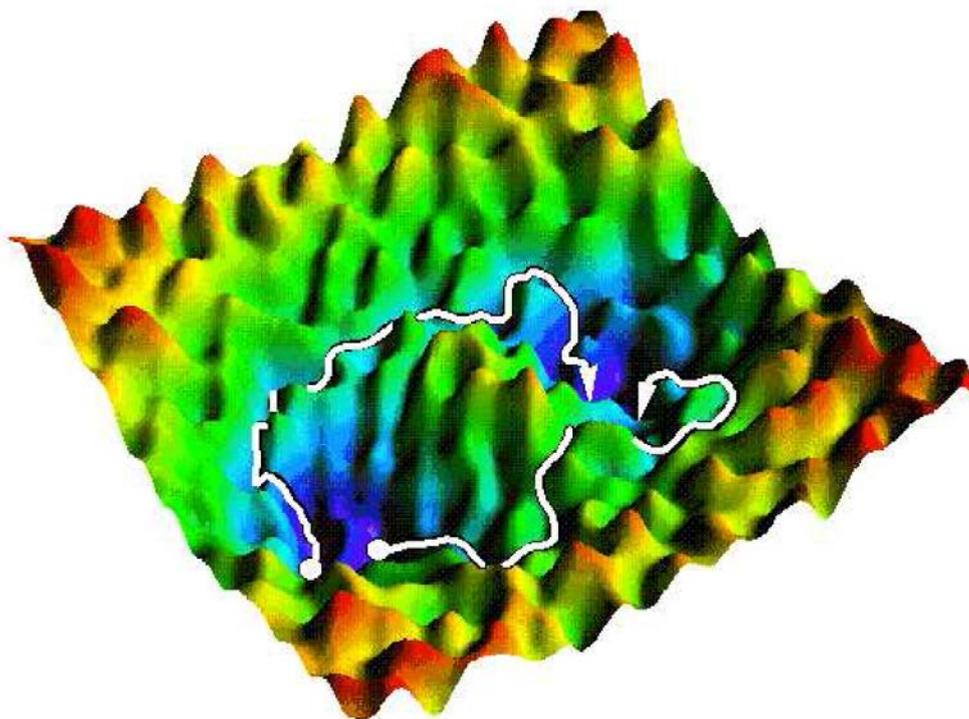
Les méthodes employées dans cette thèse et présentées dans les sections 1.1, 1.2, 1.3, et 1.4 nécessitent de connaître la structure cristalline du solide étudié. La connaissance des différents polymorphes de certains composés reste très limitée et, comme nous le verrons dans les chapitres 2 et 3, seules quelques phases cristallines ont pu être identifiées dans des domaines de pression facilement accessibles expérimentalement. Une alternative pour explorer le diagramme de phases d'un composé consiste à utiliser des méthodes de prédiction de structures dont l'utilisation en physique de la matière condensée s'est généralisée ces dernières années. Les scientifiques ont longtemps pensé que la prédiction de la structure d'un cristal en fonction des conditions thermodynamiques demeurerait impossible [55]. La détermination géométrique de l'état fondamental d'un solide cristallin est un problème complexe. En effet, la tâche s'avère ardue et dépasse largement le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger présenté dans la section 1.1.1 puisque les positions atomiques dans la maille ne sont pas connues. Mais le développement récent d'ordinateurs toujours plus puissants a permis d'outrepasser cette difficulté.

Que voulons-nous dire par "prédiction de structures cristallines" ? Il s'agit de trouver un ensemble de structures cristallographiques, à  $T = 0$  K, stables et métastables définies par leurs paramètres de maille, leur groupe d'espace et leurs positions atomiques. *A priori*, il y a une infinité de structures possibles pour une composition chimique donnée. L'ensemble de ces possibilités constitue les *minima* locaux de la surface d'énergie potentielle (SEP) (ou *potential energy surface* en anglais), qui dépend de la position des atomes du système cristallin. Dans la suite de notre exposé, nous noterons  $E_{\text{SEP}}(\{\mathbf{R}\}) = E_{\text{SEP}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  la surface d'énergie potentielle, avec  $N$  le nombre d'atomes et  $\mathbf{R}_I$  le vecteur position de l'atome  $I$ . Un exemple de SEP est montré sur la Fig. 1.2. La fonction  $E_{\text{SEP}}$  est complexe puisqu'elle est composée de *minima* et de *maxima* séparés par des barrières énergétiques. C'est donc une fonction de  $3N + 3$  variables qu'il s'agit de minimiser pour trouver la ou les structures thermodynamiquement stables.

Pour avoir une estimation du nombre de structures associé à la SEP, déterminons le nombre  $C$  de combinaisons de positions atomiques possibles au sein d'une maille cristalline donnée. D'après la référence [57], ce nombre peut s'exprimer comme :

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3) - N]!N!} \quad (1.94)$$

avec  $V$  le volume de la maille, en supposant que les atomes puissent occuper des positions discrètes sur une grille de pas  $\delta$ . Si on choisit  $\delta = 1 \text{ \AA}$  et en considérant que le volume par atome soit de 10



**Figure 1.2** – Illustration schématique d’une SEP. La figure est issue du cours de méthodes de modélisation numérique de M-P Gaigeot [56]. Les flèches blanches montrent deux chemins différents qui ont été empruntés sur la SEP afin d’atteindre le minimum global.

$\text{Å}^3$ , le nombre de structures s’élève à  $10^{11}$  si on suppose qu’il y a 10 atomes identiques dans la maille,  $10^{25}$  structures avec 20 atomes et  $10^{39}$  structures avec 40 atomes.<sup>12</sup> Ainsi, le nombre de structures possibles est considérable et une exploration point par point de la SEP s’avère impossible car trop coûteux en temps de calcul, à l’exception des cristaux qui contiennent un petit nombre d’atomes au sein de la maille. La raison pour laquelle la recherche du minimum global est si longue, est qu’avant de pouvoir le déterminer, il faut obligatoirement passer par de nombreuses configurations instables où il faudra calculer pour chacune l’énergie.

Pour localiser le minimum global il n’est donc pas judicieux d’explorer la surface d’énergie potentielle dans son intégralité. L’idée est d’initialiser la recherche dans une région de la SEP qui ne soit pas trop pauvre en *minima* et idéalement proche du minimum global. Les méthodes qui permettent de rechercher les *minima* locaux d’une SEP d’un système donné sont généralement classées en deux catégories. La méthode élaborée par C. J. Pickard et R. J. Needs se base sur un algorithme qui génère aléatoirement des structures cristallines et porte le nom de *Ab Initio Random Structure Searching* (AIRSS) [58]. Cette technique de prédiction des structures cristallines entre dans la première catégorie qui regroupe d’autres méthodes comme la méta-dynamique [59, 60] ou encore la méthode du saut de bassin [61] qui ne seront pas présentées dans ce manuscrit. Dans la deuxième catégorie, on trouve des méthodes qui utilisent des algorithmes génétiques comme celle proposée par A. R. Oganov *et al.* [62–67] connue sous le nom de *Universal Structure Predictor : Evolutionary Xtallography* (USPEX).

Pour les calculs de prédiction de structures présentés dans cette thèse nous avons préféré utiliser la méthode AIRSS. Le code n’est pas en libre accès contrairement au code associé à la méthode USPEX mais elle est d’une remarquable simplicité d’utilisation et d’installation sur des calculateurs parallèles.

12. Ces estimations ont été obtenues en utilisant la formule de Stirling :  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$

De plus, le délai d'attente des résultats fournis par la méthode AIRSS est généralement de l'ordre de 24 h. Il faut attendre en moyenne une semaine pour obtenir ceux de la méthode USPEX. Cependant, la méthode de Oganov *et al.* permet de prédire des cristaux contenant jusqu'à 200 atomes dans la maille. Les recherches de structures effectuées avec la méthode AIRSS sont quant à elles limitées aux cristaux qui contiennent quelques dizaines d'atomes par maille. Les deux techniques utilisent des codes en ondes planes pour les calculs d'optimisation de géométrie et des conditions aux limites périodiques sont imposées pendant la recherche de structures. Les cristaux désordonnés ou ceux présentant des défauts ponctuels ne sont pas prédictibles puisque les calculs sont réalisés dans l'approximation du cristal parfait.

### 1.5.2 Principe général de la méthode AIRSS

Le but de cette partie est de donner un aperçu au lecteur du fonctionnement de la méthode AIRSS qui a été utilisée pour prédire des structures cristallographiques. Elle ne se veut en aucun cas exhaustive et des détails techniques de la plupart des points abordés sont disponibles dans les références [57, 58].

La méthode AIRSS repose sur un algorithme qui permet une exploration efficace et rapide d'une SEP en recherchant judicieusement les structures de plus basse énergie. Son fonctionnement général peut se résumer en trois étapes que sont :

- Génération d'une structure aléatoire.
- Optimisation locale de la structure afin de minimiser son énergie.
- Ré-optimisation des positions atomiques et des paramètres de maille.

#### Étape 1 : Génération de structures aléatoires

Le système étudié comporte un certain nombre d'atomes dans sa maille caractérisée par trois vecteurs ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), trois angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ainsi que des positions atomiques. Avant tout, la méthode nécessite d'initialiser la recherche en spécifiant le nombre d'atomes de chaque espèce chimique contenus dans les structures qui seront générées aléatoirement. De plus, un volume initial doit être spécifié par l'utilisateur, celui-ci devant être choisi proportionnellement au nombre d'atomes. L'utilisateur se doit également de renseigner la valeur de la pression. Le calcul sera initialisé par une maille élémentaire telle que  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}|$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Les trois paramètres ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) sont ensuite obtenus par un tirage uniforme entre  $[0,5; 1,5]$ , c'est à dire qu'ils sont choisis de sorte à ce que  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{a}| \times [0,5; 1,5]$ ,  $|\mathbf{b}| = |\mathbf{b}| \times [0,5; 1,5]$  et  $|\mathbf{c}| = |\mathbf{c}| \times [0,5; 1,5]$ .<sup>13</sup> Les trois angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) sont également tirés aléatoirement et de manière uniforme dans l'intervalle  $60^\circ$ - $120^\circ$ . Une fois que les paramètres ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) et les angles ont été obtenus, des positions atomiques aléatoires sont générées et les atomes sont ensuite placés dans la maille élémentaire, tout en vérifiant que ces derniers occupent des positions distinctes les uns des autres.

Cette étape constitue le coeur même de l'algorithme propre à la méthode AIRSS ; il est simple et facile à mettre en oeuvre. À ce stade, il est déjà possible de biaiser la recherche par le choix du volume initial. En effet, si celui-ci est choisi idéalement proche du volume de la structure associée au minimum global de la SEP alors les structures générées pourront être les plus stables du point de vue énergétique. En plus de générer des structures où les atomes sont positionnés de manière aléatoire dans la maille, il est possible de répartir aléatoirement des molécules préalablement construites.

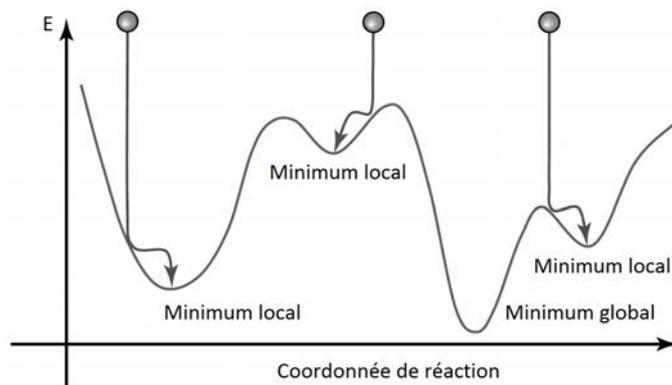
#### Étape 2 : Optimisation locale

La seconde étape qui suit celle présentée ci-dessus consiste à optimiser les paramètres de maille et les positions atomiques des structures aléatoirement construites. L'expression "optimisation locale"

---

13. Pendant ce tirage aléatoire des nouveaux paramètres de maille, on s'assure que le volume initial demeure inchangé.

provient du fait que à chaque structure correspond un minimum local de la SEP. Une illustration de la méthode est schématisée sur la Fig. 1.3.



**Figure 1.3** – Coupe 2D selon une coordonnée de réaction d'une SEP. L'algorithme génère une population de structures candidates qui font l'objet d'une optimisation de géométrie jusqu'à un minimum local (ou minimum global) pour minimiser leur énergie. La figure est issue de la référence [57].

Les algorithmes communément employés pour trouver les *minima* locaux sont l'algorithme de direction vers la plus grande pente (ou *steepest descent* en anglais) et l'algorithme du gradient conjugué. En outre, la méthode AIRSS utilise l'algorithme BFGS, présenté dans la section 1.2.7, pour réaliser des optimisations de géométrie. C'est un algorithme qualifié d'algorithme de direction vers la plus grande pente qui évalue la dérivée seconde de l'énergie à chaque pas d'optimisation. En pratique, il est souhaitable de prévoir un nombre maximal de pas d'optimisation à ne pas dépasser, il est fixé à 15 par défaut. Si au bout des 15 pas d'optimisation, l'énergie de la structure n'a pas convergé alors elle est rejetée et une autre est systématiquement générée.

Ce processus d'optimisation est géré par un code en ondes planes qui est couplé à la méthode AIRSS ; en l'occurrence le code CASTEP [68] est utilisé. Les paramètres de maille et les positions des noyaux sont relaxés jusqu'au minimum local et la structure électronique fait l'objet d'un traitement par la théorie de la fonctionnelle de la densité (section 1.2). L'énergie de coupure est de 340 eV et une grille de MP est utilisée pour discrétiser la première zone de Brillouin, l'espace  $\Delta k$  entre chaque point  $\mathbf{k}$  est de  $\Delta k = 2\pi \times 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ . Une énergie de coupure relativement basse (et une grille de points  $\mathbf{k}$  peu dense) est choisie afin d'éviter de surcharger la recherche par des calculs d'optimisation trop longs. Le but étant de générer un maximum de structures. Pour évaluer l'énergie d'échange et corrélation, c'est la fonctionnelle PBE [20] qui est utilisée avec des pseudo-potentiels de type ultra-mous [26].

Une fois le calcul d'optimisation convergé, le programme FINDSYM [69] est utilisé pour calculer le groupe d'espace des structures obtenues. La méthode AIRSS ne repose pas sur un critère de convergence permettant de stopper la recherche de structures. En revanche, une recherche effectuée avec la méthode USPEX prendra systématiquement fin lorsque la même structure (c'est à dire des structures qui auront le même groupe d'espace) aura été prédite plusieurs fois. Pour la méthode AIRSS, c'est le temps total accordé au calcul qui fait office de critère d'arrêt.

### Étape 3 : Affinement des structures

La recherche des structures ayant pris fin, on obtient un ensemble de structures stables et métastables, classées par ordre d'énergie (d'enthalpie, si  $P \neq 0$ ) croissante. Le nombre total de structures obtenues est très dépendant du système cristallin que l'on étudie et du nombre d'atomes au sein de la maille. Il est possible que le résultat soit de plusieurs centaines à plusieurs milliers de structures mais

il suffit de porter une attention particulière aux plus stables. Généralement, on s'intéresse aux dix structures qui possèdent les énergies les plus basses. La question se pose donc de savoir si la recherche a été bénéfique. Si dans ce lot, la même structure a été générée plusieurs fois avec le même groupe d'espace alors on considère que la recherche a été efficace au sens où le minimum global de la SEP a été probablement trouvé.

Ces dix structures font l'objet d'une seconde optimisation de géométrie avec une énergie de coupure de 500 eV et une grille de points  $\mathbf{k}$  telle que  $\Delta k = 2\pi \times 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette dernière étape a pour but "d'affiner" les positions atomiques et les paramètres de maille. Enfin, on détermine de nouveau leur groupe d'espace en utilisant le programme FINDSYM.

### 1.5.3 Exemple d'application dans $\text{NH}_4\text{F}$

#### État de l'art sur le système étudié

Après une présentation générale de la méthode AIRSS, nous comptons présenter au lecteur le fonctionnement en pratique de la méthode appliquée sur un des systèmes cristallins étudiés dans cette thèse : le fluorure d'ammonium (FAM),  $\text{NH}_4\text{F}$ . Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le FAM est un système dont le diagramme de phases a été très peu étudié et quelques phases cristallines ont été découvertes à basse pression. Avant d'effectuer le moindre calcul de prédiction de structures, il faut s'assurer que la méthode utilisée permette de retrouver la ou les phases cristallines connues expérimentalement. Ainsi, nous nous sommes appliqués à prédire la phase I du FAM telle qu'elle a été découverte par Morosin *et al.* [70] et Adrian *et al.* [71] dans les années 1960.

La structure cristallographique a été entièrement résolue par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons. À pression et température ambiantes,  $\text{NH}_4\text{F}$  I a une structure de type wurtzite dont le groupe d'espace est  $P6_3mc$ . La maille conventionnelle, qui est une maille hexagonale, contient 2 ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et 2 ions fluorure ( $\text{F}^-$ ), soit 2 formules unitaires (fu)  $\text{NH}_4\text{F}$ .

#### Paramètres des calculs

Nous avons réalisé une première recherche de structures en fixant la stœchiométrie suivante : 8 atomes d'hydrogène, 2 atomes d'azote et 2 atomes de fluor. Puis, une seconde recherche de structures a été réalisée où 2 tétraèdres  $\text{NH}_4$  et 2 unités F préalablement construits ont fait l'objet d'une répartition aléatoire au sein des différentes mailles générées. Enfin, pour les deux recherches, la pression a été fixée à 0 GPa et le volume initial est de  $150 \text{ \AA}^3$ .<sup>14</sup>

Les calculs de prédiction ont été effectués sur la machine Occigen du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES). Pour ce faire, un total de douze calculs de prédiction ont été effectués. Chaque calcul est réalisé sur 48 processeurs pour une durée maximale de 24 h, ce qui représente un total de  $12 \times 24 \times 48 = 13\,824$  h de calcul. Les résultats de ces prédictions sont donnés dans les Tab. 1.1 et 1.2. Chaque structure est repérée par un fichier qui contient les positions atomiques et les paramètres de maille suivant le format 2H4NF-x-y-z ; avec z qui détermine le numéro de la  $z^{\text{ème}}$  structure générée par le calcul x-y. Les nombres x et y sont choisis aléatoirement pendant la recherche. Le préfixe 2H4NF renseigne sur la stœchiométrie fixée par l'utilisateur, ici 2 x 4 atomes d'hydrogène,

14. Dans cet exemple, la méthode AIRSS a été utilisée afin de prédire des structures cristallographiques par deux moyens différents. Une première façon de procéder a été de réaliser une recherche en répartissant aléatoirement des atomes (H, N et F). C'est généralement le premier calcul que l'on effectue lorsqu'on ne connaît rien sur le système étudié. Une deuxième technique consistait à construire préalablement des blocs  $\text{NH}_4$  et F puis de répartir ces mêmes unités de manière aléatoire au sein des différentes mailles élémentaires. Pendant la répartition les distances N-H sont fixées. À ce stade du calcul, on ne sait pas si les structures finales seront composées d'ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{F}^-$  puisque l'algorithme principal du code AIRSS ne traite pas la structure électronique du système. Lorsque les atomes ou les blocs  $\text{NH}_4$  et F ont été placés dans les différentes mailles élémentaires, le code CASTEP optimise les positions atomiques, les paramètres de maille et la structure électronique. Pendant cette optimisation, les distances N-H sont modifiées ainsi que la structure.

2 x 1 atomes d'azote et 2 x 1 atomes de fluor.

**Tableau 1.1** – Tableau récapitulatif des dix structures de plus basse énergie obtenues avec AIRSS à 0 GPa et 2 fu NH<sub>4</sub>F pour une répartition aléatoire des atomes. Au total, 940 structures ont été générées. La première ligne surlignée en rouge met en avant le fait que la phase I a été prédite avec l'énergie la plus basse parmi les autres structures obtenues.

N° de la structure	Groupe d'espace	$V$ (Å <sup>3</sup> .fu <sup>-1</sup> )	$E$ (eV.fu <sup>-1</sup> )
<b>2H4NF-29822-1477-54</b>	<b><i>P6<sub>3</sub>mc</i></b>	<b>70,824</b>	<b>-999,937</b>
2H4NF-3188-964-157	<i>P2<sub>1</sub></i>	61,660	-999,935
2H4NF-16639-7147-157	<i>P2<sub>1</sub></i>	61,574	-999,934
2H4NF-4113-9322-17	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	61,560	-999,933
2H4NF-41299-3321-30	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	61,601	-999,931
2H4NF-16639-7147-29	<i>P1</i>	61,633	-999,929
2H4NF-3188-964-61	<i>Cc</i>	53,837	-999,836
2H4NF-4289-9910-149	<i>P1</i>	53,862	-999,835
2H4NF-29822-1477-50	<i>Cc</i>	53,939	-999,834
2H4NF-4289-9910-50	<i>Cc</i>	53,864	-999,832

**Tableau 1.2** – Tableau récapitulatif des dix structures de plus basse énergie obtenues avec AIRSS à 0 GPa et 2 fu NH<sub>4</sub>F pour une répartition aléatoire des tétraèdres NH<sub>4</sub> et des unités F. 941 structures ont été générées.

N° de la structure	Groupe d'espace	$V$ (Å <sup>3</sup> .fu <sup>-1</sup> )	$E$ (eV.fu <sup>-1</sup> )
<b>2H4NF-33843-2839-185</b>	<b><i>P6<sub>3</sub>mc</i></b>	<b>70,825</b>	<b>-999,937</b>
<b>2H4NF-414-7064-88</b>	<b><i>P6<sub>3</sub>mc</i></b>	<b>70,825</b>	<b>-999,937</b>
<b>2H4NF-36556-3222-46</b>	<b><i>P6<sub>3</sub>mc</i></b>	<b>70,824</b>	<b>-999,937</b>
2H4NF-20803-730-154	<i>F<math>\bar{4}</math>3m</i>	61,622	-999,926
2H4NF-41429-7064-59	<i>Cm</i>	61,170	-999,901
2H4NF-36556-3222-202	<i>Fdd2</i>	53,832	-999,835
2H4NF-35080-5714-200	<i>Cc</i>	53,724	-999,835
2H4NF-20803-730-164	<i>Cc</i>	53,919	-999,833
2H4NF-17202-9775-111	<i>F222</i>	53,204	-999,798
2H4NF-17202-9775-204	<i>P1</i>	53,051	-999,797

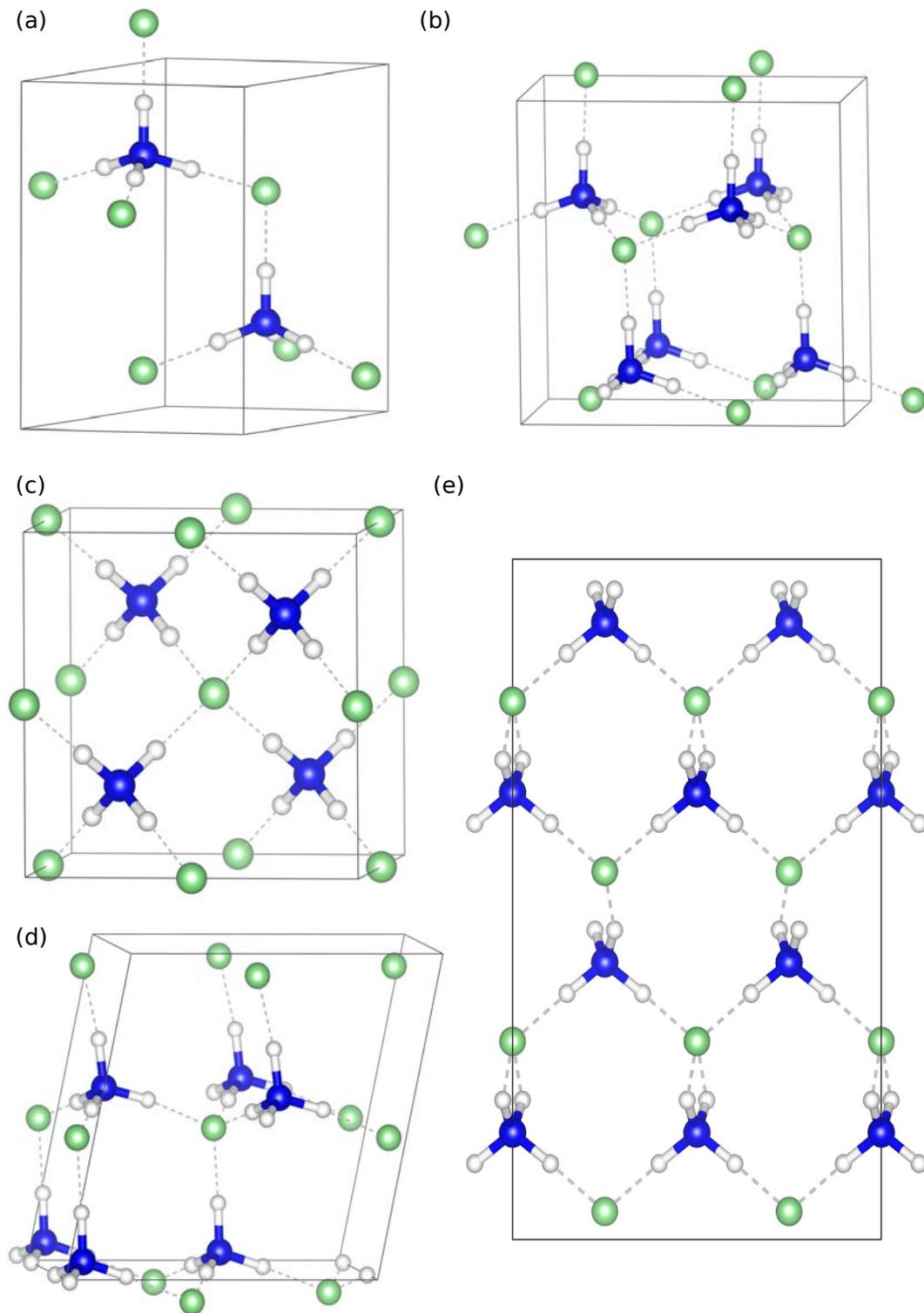
## Discussion

La recherche de structures imposant une répartition aléatoire des atomes dans la maille (Tab. 1.1) a permis de retrouver la phase I (*P6<sub>3</sub>mc*). Bien qu'elle n'ait été prédite qu'une seule fois, elle est *a priori* la plus stable thermodynamiquement parmi toutes les autres structures trouvées. L'écart en énergie est petit entre la première structure et la structure immédiatement suivante (2 meV.fu<sup>-1</sup>) ainsi que les autres structures qui ont été prédites. Ainsi, les six premières structures sont très proches en énergie et ne peuvent pas vraiment être distinguées les unes des autres, faute de précision du calcul. En effet, la prédiction de structures cristallines repose de façon essentielle sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation et la précision de la fonctionnelle PBE est d'environ 10 meV.atome<sup>-1</sup> d'après l'étude de Fernández-Lima *et al.* [72].

Les résultats associés au deuxième calcul (Tab. 1.2) sont meilleurs puisque la structure  $P6_3mc$ , qui correspond à la structure expérimentale, a été obtenue trois fois. D'autre part, les structures métastables ont des groupes d'espace différents de celles prédites par le premier calcul. En répartissant aléatoirement les unités  $NH_4$  et  $F$  au sein des structures, on contraint la recherche ce qui revient à explorer la SEP en suivant un autre chemin que celui qui a été emprunté lors du premier calcul. La recherche se trouve être biaisée et on est amené à trouver des minimums locaux différents et par conséquent des structures différentes de celles obtenues dans le Tab. 1.1. Quand l'énergétique ne permet pas de déterminer la structure correspondant idéalement au minimum global, il faut se fier au nombre de fois qu'une structure a été obtenue et ce critère est celui auquel l'utilisateur doit surtout se fier. Certaines des structures prédites sont présentées sur la Fig. 1.4 avec les paramètres de maille correspondants dans le Tab. 1.3.

Les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X [70] sont :  $a = 4,438 \text{ \AA}$  et  $c = 7,163 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1,613$ ) à une pression de 0,3 GPa et à température ambiante. Par diffraction de neutrons, Adrian *et al.* [71] ont les valeurs suivantes :  $a = 4,439 \text{ \AA}$  et  $c = 7,165 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1,614$ ) à pression ambiante et  $T = 77 \text{ K}$ . Les paramètres de maille de la phase I prédite à 0 GPa ( $a = 4,446 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,166 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,611$ ) sont donc en très bon accord avec les données expérimentales.

Il convient d'évoquer que certaines structures prédites contiennent plus de 2 fu  $NH_4F$  au sein de leur maille respective bien que la recherche en elle-même a été initialisée avec uniquement 2 fu. Ceci est dû au programme FINDSYM utilisé pour déterminer les groupes d'espace des structures prédites. Ce programme utilise les positions atomiques et les paramètres de maille obtenus suite au calcul de prédiction. Un jeu de paramètres est utilisé pour la détermination du groupe d'espace et le programme génère une structure cristallographique re-travaillée, pouvant contenir davantage d'atomes qu'à l'étape de prédiction. Cette procédure est largement répandue au sein de la communauté des utilisateurs de méthodes de prédiction. Le lecteur peut se reporter à une publication de Griffiths *et al.* [73] pour plus de détails sur cette subtilité technique.



**Figure 1.4** – Maille conventionnelle des structures  $P6_3mc$  (a),  $Cmc2_1$  (b),  $F\bar{4}3m$  (c),  $Cm$  (d) et  $Fdd2$  (e) prédites par AIRSS. Les atomes d'hydrogène, d'azote et de fluor sont respectivement représentés en blanc, bleu et vert. Les liaisons hydrogène sont symbolisées par des traits pointillés en gris et les traits noirs continus symbolisent la maille conventionnelle. On remarque que chaque ion ammonium est en coordinence 4 avec des ions fluorure.

**Tableau 1.3** – Paramètres de maille et positions atomiques des structures  $P6_3mc$ ,  $Cmc2_1$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $Cm$  et  $Fdd2$  à 0 GPa.

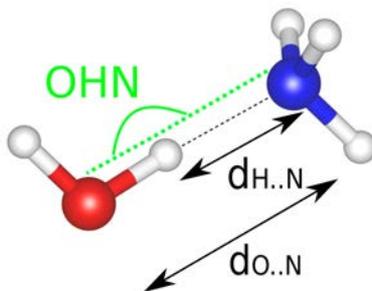
$P6_3mc$				
$(a; c; \gamma) 4,446 \text{ \AA}; 7,166 \text{ \AA}; 120^\circ$				
H	2b	0,3333	0,6666	0,5798
H	6c	0,4621	0,5372	0,7754
N	2b	0,3333	0,6666	0,7277
F	2b	0,3333	0,6666	0,3485
$Cmc2_1$				
$(a; b; c) 4,408 \text{ \AA}; 7,685 \text{ \AA}; 7,269 \text{ \AA}$				
H	4a	0,0000	0,6621	0,8135
H	4a	0,0000	0,4712	0,1214
H	8b	0,8042	0,2760	0,1184
N	4a	0,0000	0,6586	0,6688
F	4a	0,0000	0,3264	0,5415
$F\bar{4}3m$				
$(a) 6,270 \text{ \AA}$				
H	16e	0,3465	0,3465	0,3465
N	4c	0,2500	0,2500	0,2500
F	4b	0,5000	0,5000	0,5000
$Cm$				
$(a; b; c; \beta) 7,244 \text{ \AA}; 4,677 \text{ \AA}; 7,222 \text{ \AA}; 101,105^\circ$				
H	2a	0,1912	0,0000	-0,0100
H	2a	0,7151	0,0000	0,4777
H	2a	0,5188	0,0000	0,2921
H	2a	0,0070	0,0000	0,7955
H	4b	0,5164	0,1874	0,4954
H	4b	0,4885	0,3133	-0,0040
N	2a	0,5664	0,0000	0,4400
N	2a	0,0420	0,0000	-0,0550
F	2a	-0,0550	0,0000	0,5634
F	2a	0,4190	0,0000	0,0675
$Fdd2$				
$(a; b; c) 4,073 \text{ \AA}; 7,971 \text{ \AA}; 13,265 \text{ \AA}$				
H	16b	0,3211	0,1472	0,3612
H	16b	0,7000	0,4730	0,2044
N	8a	0,0000	0,0000	0,1577
F	8a	0,0000	0,0000	0,7915

## 1.6 Propriétés structurales et dynamiques

### 1.6.1 Liaison hydrogène

Cette thèse portant sur l'étude de systèmes cristallins hydrogénés, il apparaît donc nécessaire d'évoquer la notion de liaison hydrogène. Il s'agit d'une interaction électromagnétique attractive entre un atome d'hydrogène, polarisé car lié à un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor, ...), et un autre atome électronégatif porteur d'un doublet d'électrons libre (un autre atome d'oxygène ou un autre atome d'azote par exemple). La molécule d'eau a la particularité de pouvoir former jusqu'à quatre liaisons hydrogène : elle est donneuse de deux liaisons par l'intermédiaire des deux atomes d'hydrogène et elle est receveuse de deux liaisons par le biais de l'atome d'oxygène qui possède deux doublets libres. La molécule d'ammoniac est donneuse de trois liaisons et elle peut former une liaison receveuse par l'intermédiaire de l'atome d'azote qui possède un doublet libre.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) a établi une liste de règles [74] basées sur des critères géométriques de la liaison hydrogène et qui permettent de définir si oui ou non, une liaison hydrogène est formée.



**Figure 1.5** – Image d'une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) liée à une molécule d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) par une liaison hydrogène hétéronucléaire;  $d_{\text{O..N}}$  est la distance entre l'atome d'oxygène (en rouge) et l'atome d'azote (en bleu),  $d_{\text{H..N}}$  est la distance de la liaison hydrogène et  $\text{OHN}$  est l'angle entre les trois atomes impliqués dans la liaison.

Dans le cadre de simulations sur des systèmes hydrogénés, la prise en compte ou non d'une liaison hydrogène entre deux molécules se fait suivant deux familles de critères. D'une part, des critères géométriques sont utilisés (Fig. 1.5) comme la distance  $d_{\text{O..N}}$  entre le donneur (O) et l'accepteur (N), la distance entre l'atome d'hydrogène et l'accepteur puis l'angle formé par les trois atomes impliqués dans la liaison,  $\angle_{\text{OHN}}$ . Dans une étude sur l'eau liquide menée par Z. Ma et M. E. Tuckerman [75], la distance entre le donneur et l'accepteur doit être inférieure à  $3,5 \text{ \AA}$ , la distance entre l'atome d'hydrogène et l'accepteur ne doit pas dépasser  $2,5 \text{ \AA}$ , et enfin l'angle doit être supérieur à  $150^\circ$ . D'autre part, on trouve dans la littérature des modèles plus élaborés pour la caractérisation de la liaison hydrogène. L'article de P. Raiteri *et al.* [76] présente la mise au point d'un modèle mathématique de la prise en compte de liaisons hydrogène dans l'eau liquide. Pour ce faire, les auteurs ont construit deux fonctions polynomiales qui dépendent de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur ainsi que de la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur. Si le produit de ces deux fonctions est proche d'une valeur prédéfinie alors le modèle considère que la liaison hydrogène est formée entre le donneur et l'accepteur.

L'étude de la liaison hydrogène permet de savoir quelle molécule est liée à quelle autre, et ces liaisons sont donc des liens intermoléculaires dont les atomes constitutifs respectent une certaine directionnalité. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la pression peut affecter la géométrie de la liaison hydrogène.

### 1.6.2 Notions élémentaires sur les transitions de phase

Si un matériau existe avec différentes structures (exemple des variétés graphite et diamant pour le carbone), la transformation d'une variété structurale en une autre est une transition de phase. Les transitions de phase sont généralement classées en deux groupes :

- Les transitions dites “reconstructives” qui impliquent une réorganisation importante de la structure avec rupture et formation d'un grand nombre de liaisons. La cinétique de ces transitions est lente (énergie d'activation élevée) et dans certains cas une phase thermodynamiquement métastable n'évolue pas du fait de sa stabilité cinétique.
- Les transitions “displacives” qui impliquent seulement des distortions de liaisons et de petites modifications structurales. Les énergies d'activation sont faibles et le blocage de ces transitions n'est en général pas possible.

Les transitions sont très souvent intermédiaires entre les deux cas limites précédents. Par exemple, une transition qui implique la modification de la sphère de coordination d'un atome (premiers voisins), qui est donc reconstructive, peut se faire par un mécanisme de dilatation (displacif) qui aura une cinétique beaucoup plus rapide qu'un mécanisme impliquant la diffusion des atomes. Un exemple classique est la transition entre la structure type NaCl et la structure de type CsCl qui existe dans le cas des halogénures d'ammonium ou alcalins, à haute température et/ou haute pression. La compression suivant l'axe ternaire de la maille NaCl permet d'augmenter l'angle du rhomboèdre (qui passe de 60° à 90°). La structure devient type CsCl avec modification du nombre de coordination (6 → 8).

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique à la transition, les enthalpies libres ( $G$ ) des deux polymorphes sont égales. Par conséquent, il n'y a pas de discontinuité dans l'évolution de  $G$  à la transition. Une transition est dite du premier ordre si les dérivés premières de  $G$ , c'est à dire l'entropie et le volume ( $dG = VdP - SdT$ ), présentent des discontinuités. Chaque polymorphe peut être représenté par une courbe  $G(T)$  (ou  $G(P)$ ). Les deux courbes se coupent à la température de transition,  $T_c$  ( $P_c$ , pression de transition). Ces transitions sont difficiles à détecter expérimentalement mais certaines techniques permettent d'apporter des informations. La discontinuité en volume, correspondant à des modifications de la maille élémentaire, est détectable en dilatométrie. La modification d'enthalpie associée au changement de volume peut être détectée en analyse thermique. Les mesures directes d'entropie sont plus délicates, mais elles peuvent se déduire par diffraction des rayons X pour une transition ordre-désordre. Généralement, pour une transition ordre-désordre, la structure à haute température est le plus souvent désordonnée (augmentation de  $S$ ) et plus ouverte (augmentation de  $V$ ), ce qui conduit à une structure de symétrie plus élevée à haute température.

Une transition du second ordre est caractérisée par une discontinuité des dérivés secondes de  $G$ , c'est à dire la capacité calorifique, l'expansion thermique  $\alpha$  et la compressibilité  $\beta$ . La méthode la plus utilisée est la mesure de la capacité calorifique par calorimétrie : elle augmente à l'approche de  $T_c$  et présente une discontinuité à  $T_c$ .

Dans la suite seront présentés quelques exemples de transitions de phase observées dans l'eau. Ainsi, nous mettons à disposition du lecteur le diagramme de phases sur la Fig. 1.6. Une transition de phase bien connue de l'eau est la transition entre la phase fluide et la glace Ih [78, 79] [Fig. 1.7(a)]. Si, à la pression atmosphérique, on abaisse la température en dessous de 273 K, l'eau liquide se solidifie : la structure tétraédrique présente dans l'eau liquide se fige alors et l'ordre local devient un ordre à grande distance. Cette glace<sup>15</sup> est donc un solide cristallin. À la solidification, on observe une augmentation du volume spécifique, c'est à dire une baisse de la densité ainsi qu'une mise en ordre des positions atomiques. Mais cet ordre n'est pas parfait car les molécules d'eau peuvent encore tourner autour de l'atome d'oxygène, celui-ci restant fixe. Elles peuvent ainsi prendre une des six orientations possibles.

15. Suivant les conditions de température et de pression auxquelles l'eau est soumise, un grand nombre de formes solides, c'est à dire de glaces différentes peuvent exister. Le terme glace sera souvent employé dans cette thèse.

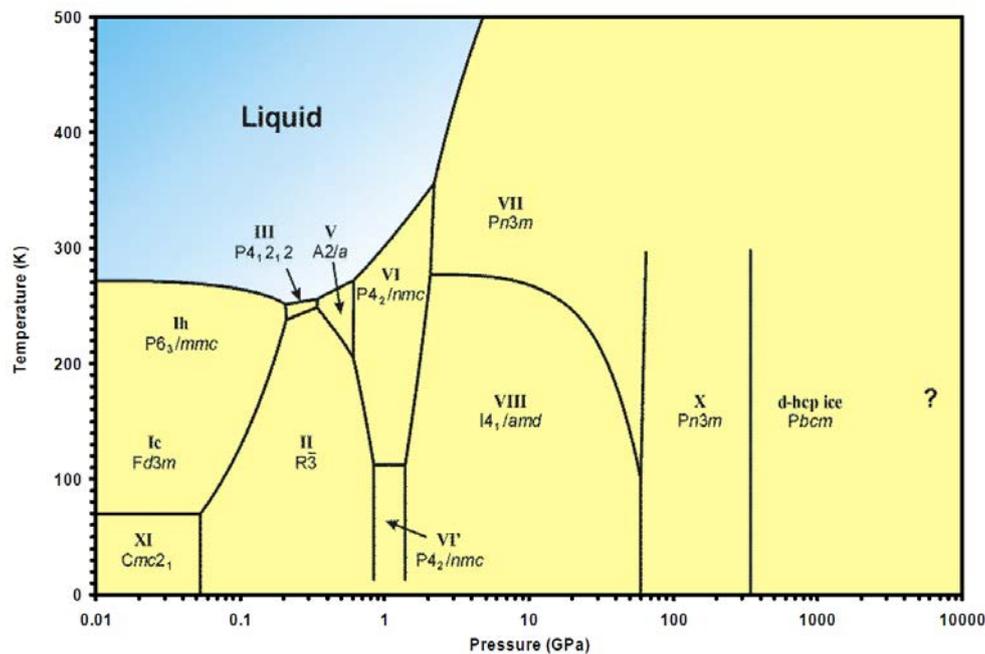


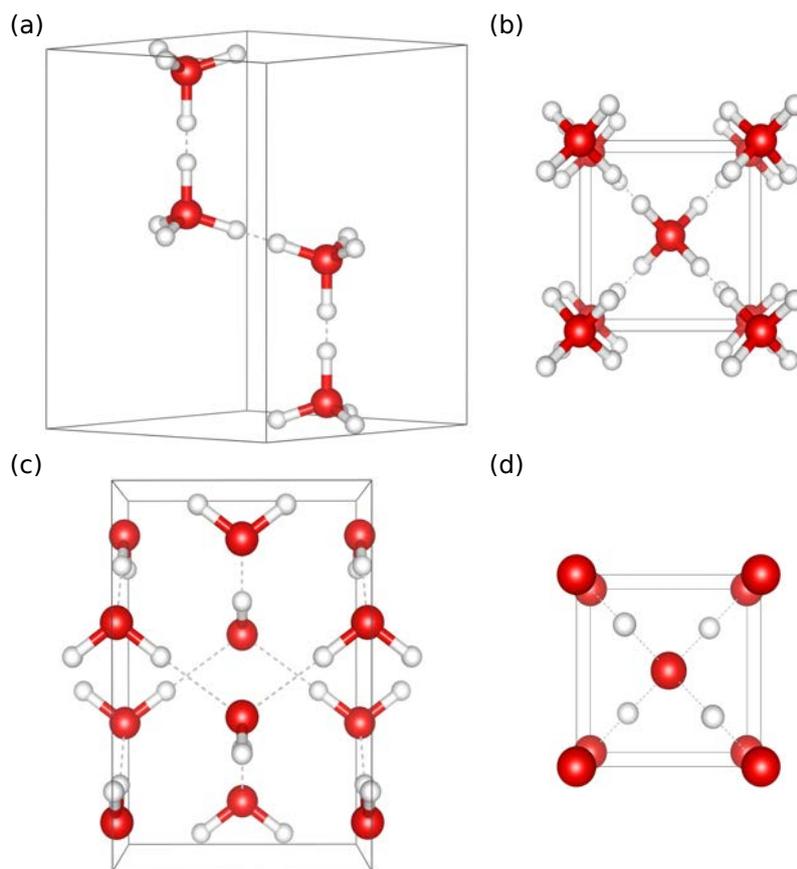
Figure 1.6 – Diagramme de phases de l'eau. Figure de A. D. Fortes [77].

Il existe donc, dans cette glace cristalline, un certain désordre de position pour les atomes d'hydrogène. Si l'on continue par la suite à abaisser la température, la glace Ih reste stable thermodynamiquement.

Un exemple typique de transition ordre-désordre est la transition observée dans l'eau entre les glaces VII [80] et VIII [81]. La glace VII [Fig. 1.7(b)] est cubique (groupe d'espace  $Pn\bar{3}m$ ) et présente un désordre de position des atomes d'hydrogène (comme la glace Ih). Ce désordre de position est également appelé désordre orientationnel, puisque les distances covalentes O-H sont orientées aléatoirement de maille en maille élémentaire alors que les positions des atomes d'oxygène sont fixées. Pour une pression de  $\sim 2$  GPa une température égale à 273 K [82, 83], la glace VII se transforme en glace VIII [Fig. 1.7(c)] de plus basse symétrie. La maille conventionnelle de la glace VIII est quadratique ( $I4_1/amd$ ) et avec la diminution de la température il s'établit une mise en ordre de la position des atomes d'hydrogène qui finissent par occuper des positions bien définies autour des atomes d'oxygène. L'ordonnement de la position des protons<sup>16</sup> dans la glace VIII cause une distorsion de l'axe  $c$ . La structure cristallographique de la glace VIII peut aussi être décrite comme deux réseaux cubiques interpénétrés l'un dans l'autre. Un exemple d'étude expérimentale de la transition glace VII-glace VIII est celle réalisée par Kuhs *et al.* [84] par diffraction des neutrons. Les auteurs ont réussi à synthétiser les deux formes de glace à pression ambiante et à une température de 263 K. Ils ont ainsi pu mesurer la densité respective des deux glaces à pression et température identique. Ils trouvent une densité égale à  $1,609 \text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$  pour la glace VII et une densité de  $1,611 \text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$  pour la glace VIII. Cette différence de densité, bien que très faible, laisse suggérer que la transition entre la glace VII et la glace VIII peut être qualifiée de transition du premier ordre. Cependant, la caractérisation de la transition entre ces deux cristaux est encore sujette à débat.

Un exemple de transition de phase du second ordre est la transition glace VII-glace X qui a lieu à  $\sim 60$  GPa à température ambiante (300 K). Les glaces VII et X [85] sont structurellement identiques au sens où la maille élémentaire (cubique) est la même pour les deux phases. À température ambiante

16. L'emploi du mot "proton" ( $H^+$ ) est très répandu dans le domaine des hautes pressions bien que son utilisation soit mal adaptée lorsque l'on fait référence à l'atome d'hydrogène. Cependant, dans ce manuscrit, nous utiliserons souvent le terme proton pour désigner l'atome d'hydrogène.



**Figure 1.7** – Structures de quelques polymorphes de la glace d'eau. (a) : glace Ih ( $P6_3/mmc$ ). (b) : glace VII ( $Pn\bar{3}m$ ). (c) : glace VIII ( $I4_1/amd$ ) vue suivant l'axe  $a$ ,  $c$  étant l'axe vertical. (d) : glace X ( $Pn\bar{3}m$ ). Les atomes d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement représentés en blanc et rouge. Les liaisons hydrogène sont symbolisées par des traits pointillés en gris et les traits noirs continus représentent la maille conventionnelle.

et sous compression, la glace VII désordonnée transite sous une forme symétrisée au sein de laquelle les protons sont localisés à mi-chemin des distances oxygène-oxygène. Ainsi, dans la glace X [Fig. 1.7(d)] on ne fait plus la distinction entre une liaison de type covalente, O-H, et une liaison hydrogène, H $\cdots$ O. Cette transition de phase isostructurale a été détectée par A. F. Goncharov *et al.* [86] en mesurant la fréquence de vibration du mode d'élongation de la liaison O-H en fonction de la pression. Les auteurs ont utilisé la spectroscopie Raman pour mesurer la fréquence de vibration du mode en question. À la pression de transition, ce mode perd en énergie de vibration causée par la symétrisation des protons dans la glace X. Ceci traduit une diminution significative de la fréquence de vibration du mode d'élongation O-H.

La prise en compte des effets de désordre notamment orientationnels en simulation doit généralement se faire par l'utilisation d'une boîte de simulation suffisamment grande afin de recréer une fraction du désordre qui soit aussi proche que possible du désordre inhérent à l'échantillon expérimental. On utilise alors une super-maille au sein de laquelle les orientations des liaisons covalentes sont initialement aléatoires. Deux procédures peuvent être appliquées afin de générer un désordre orientationnel au sein de la boîte. D'une part, un système initialement ordonné est chauffé à très haute température pour que l'activité thermique désordonne celui-ci. La configuration d'équilibre est ensuite utilisée pour réaliser une simulation à la température souhaitée. D'autre part, il est possible d'écrire un programme qui oriente aléatoirement les liaisons X-H.

Les propriétés de désordre seront largement étudiées dans le cadre de cette thèse, nous aurons ainsi l'occasion d'y revenir dans les chapitres suivants et notamment dans le chapitre 3 où un nouveau type de désordre sera introduit.

### 1.6.3 Fonction de distribution radiale

Une fonction de distribution radiale est un histogramme normalisé qui recense le nombre de particules à l'intérieur de couches de particules voisines. En pratique, l'histogramme est incrémenté en comptant le nombre moyen de voisins de type  $Y$  dans la coquille sphérique d'épaisseur  $\delta r$  et située à la distance  $r$  de l'atome de référence  $X$ . Le calcul d'une fonction de distribution radiale se fait en plusieurs étapes énumérées ci-dessous :

- choix d'un atome de référence  $X$  localisé en  $\mathbf{r}_X$ .
- choix de l'épaisseur  $\Delta r$  de la coquille sphérique de rayon  $r$ ,  $\Delta r$  étant choisi suffisamment petit.
- un atome  $Y$  est contenu dans la sphère à condition que  $r - \Delta r < r_{XY} < r$ , avec  $r_{XY} = |\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y|$ .
- si l'atome  $Y$  appartient à cette couronne sphérique alors on incrémente un compteur d'histogramme noté  $h^Y(r, \Delta r)$ .
- on divise  $h^Y(r, \Delta r)$  par le volume de la couronne sphérique,  $4\pi r^2 \Delta r$ .

À ce stade du calcul, la fonction de distribution radiale admet pour expression :

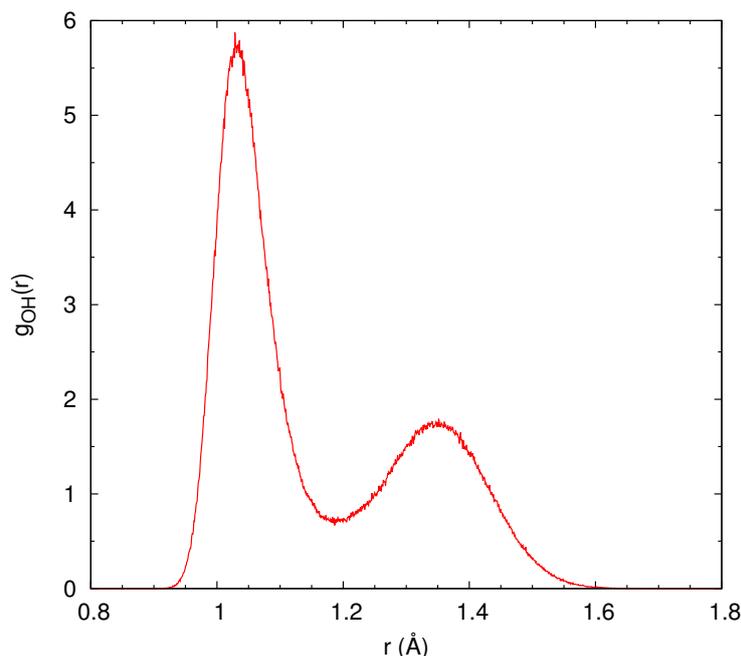
$$g_{XY}(r) = \sum_{i=1}^{N_Y} \frac{h_i^Y(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1.95)$$

Ce comptage se fait pour tous les atomes de type  $X$  du système et pour toutes les configurations de la simulation. Il faut donc diviser le résultat (1.95) par le nombre d'atomes de type  $X$ ,  $N_X$  et par  $N_t$ , le nombre de pas de temps de la simulation. Enfin, le résultat final est normalisé par la densité du milieu,  $\rho_Y = N_Y/V$  :

$$g_{XY}(r) = \frac{1}{\rho_Y N_t N_X} \sum_{i=1}^{N_Y} \frac{h_i^Y(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1.96)$$

La fonction de distribution radiale mesure la corrélation statistique qui existe entre les positions des atomes. C'est une mesure moyenne qui reflète l'ensemble de la dynamique et l'ensemble des atomes. Une telle fonction est composée de pics qui représentent les couches d'atomes voisins. Le premier pic est associé à la première couche d'atomes voisins, le second pic à la seconde couche d'atomes voisins, ..., etc. Dans un liquide, il n'existe pas d'ordre à grande distance mais les premiers pics de la fonction de distribution radiale révèlent un ordre à courte distance qui constitue la structure du liquide. En revanche, dans un solide cristallin les pics successifs correspondent aux premiers, seconds, troisièmes voisins, ..., d'un atome de référence. Par exemple, dans un solide cubique à faces centrées (de paramètre de maille  $a$ ) le pic des premiers voisins est centré en  $r = a/\sqrt{2}$ , celui des seconds voisins en  $r = a$  et le pic des troisièmes voisins en  $r = \sqrt{3/2}a$ .

Un exemple de  $g(r)$  calculée à partir de trajectoires issues d'une simulation de DMAI à (50 GPa / 300 K) est présenté sur la Fig. 1.8. Le premier pic associé à la couche de premiers voisins de type H est localisé à  $\sim 1,025 \text{ \AA}$ , ce qui correspond aux liaisons covalentes O-H formées entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Le deuxième pic centré à  $\sim 1,350 \text{ \AA}$  est associé à la couche des seconds voisins également de type H, ce qui correspond aux liaisons hydrogène  $\text{H} \cdots \text{O}$ .



**Figure 1.8** – Fonction de distribution radiale oxygène-hydrogène ( $g_{OH}(r)$ ).

#### 1.6.4 Densité spectrale vibrationnelle

La densité spectrale vibrationnelle (ou *Vibrational Density Of State*, *VDOS* en anglais) d'un système est calculée en effectuant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses :

$$VDOS(\omega) = \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{v}_i(t+t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1.97)$$

où d'une manière générale la somme est effectuée sur l'ensemble des  $N$  atomes qui composent la super-maille. La densité spectrale vibrationnelle peut être décomposée en composantes atomiques individuelles en restreignant la sommation de l'Éq. (1.97) à des indices d'atomes prédéfinis. On extrait ainsi la contribution d'un atome ou d'un groupe d'atomes particulier des pics vibrationnels. Cette décomposition est utilisée pour interpréter la densité spectrale totale afin d'attribuer chaque pic vibrationnel à des mouvements atomiques spécifiques.

Des profils de densité spectrale seront présentés dans le chapitre 3 lorsque nous aborderons les propriétés vibrationnelles d'un cristal désordonné à la fois moléculaire ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) et ionique ( $OH^-$ ,  $NH_4^+$ ). Nous verrons que la connaissance de la densité spectrale pour les espèces moléculaires et ioniques citées précédemment s'avèrera être une information utile pour définir des domaines de vibration propres à chaque espèce.

### 1.7 Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Au cours de ce travail, nous avons confronté nos résultats théoriques avec les résultats des expériences. Les expériences réalisées sur  $NH_4F$  (chapitre 2) ont été menées par C. Bellin et A. Shukla. Les expériences visant à étudier le comportement du mélange de l'eau et de l'ammoniac en proportion équimolaire (chapitre 3) ont été dirigées par S. Ninet et F. Datchi.

### 1.7.1 Principe général de la cellule à enclumes de diamant

Inventée en 1959 par Weir *et al.* [87], la cellule à enclumes de diamant (CED) est l'un des outils les plus populaires pour générer en laboratoire de hautes pressions statiques. Les pressions courantes atteintes avec les CED sont de l'ordre de la centaine de gigapascal (GPa) et le record de pression est d'environ 400 GPa sur des métaux.

La partie essentielle de la CED consiste en l'utilisation de deux monocristaux de diamants taillés en forme de pointe tronquée. L'un d'eux est fixé sur une partie mobile (le piston) de l'enclume et l'autre sur une partie fixe (le corps). Ces deux diamants sont placés tête bêche, l'un en regard de l'autre, et l'échantillon est placé dans le trou d'une feuille de métal percée (appelée joint). Les CED reposent sur un principe physique simple : en appliquant une force "modérée" sur une surface très petite de l'échantillon, on peut espérer atteindre des pressions gigantesques. Typiquement, une force de 500 N sur un disque de 80  $\mu\text{m}$  de diamètre équivaut à une pression  $P = F/S$  de l'ordre de 100 GPa. Il existe donc un compromis à trouver entre les dimensions du volume expérimental et les pressions souhaitées (par exemple,  $10^{-2}$   $\text{mm}^3$  pour 10 GPa et  $10^{-4}$   $\text{mm}^3$  pour 100 GPa).

Le choix des diamants en guise d'enclume s'est imposé à Weir *et al.* pour les raisons suivantes :

- Matériau le plus dur (module de rigidité égal à 440 GPa et module de cisaillement de 478 GPa), le diamant est le candidat idéal pour résister à la compression.
- Matériau optiquement transparent dans une grande gamme de longueur d'onde (seulement opaque à l'UV et aux rayons X), le diamant est bien adapté aux expériences de spectroscopie et permet de visualiser l'échantillon sous pression.
- C'est un matériau stable dans un domaine de pression exploré et inerte chimiquement avec la plupart des échantillons expérimentaux.

Bien que la géométrie de la CED implique une compression uniaxiale, l'utilisation d'un joint métallique pour le confinement transversal de l'échantillon permet de se rapprocher de conditions de pression hydrostatique. Les joints utilisés sont en rhénium, métal à la fois très dur et très ductile. L'hydrostaticité de la pression sur l'échantillon est en général assurée par un milieu transmetteur de pression (He, Ne, Ar, ...) qui entoure l'échantillon. Ce milieu permet de réduire les gradients de pression à l'intérieur de l'échantillon.

La mesure précise de la pression dans le volume expérimental est l'un des points les plus délicats. Bien qu'il soit possible de l'estimer à partir de la connaissance de la force appliquée, cette méthode n'est pas précise du fait de la friction entre les différentes pièces de la cellule et de l'utilisation d'un joint métallique. La solution la mieux adaptée est d'introduire avec l'échantillon un matériau dont l'une des propriétés physiques (luminescence, volume, ...) variable avec la pression est utilisée comme calibrant. Le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$ ) possède deux raies intenses de photoluminescence. Une augmentation de la pression provoque un déplacement de ces raies vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage des raies en fonction de la pression a été déterminé dès 1973 jusqu'à 19,5 GPa par Barnett *et al.* [88] et mesuré par Mao *et al.* [89] jusqu'à 80 GPa dans l'argon. En 2003, la loi établie par Mao *et al.* a été corrigée par Holzapfel [90].

### 1.7.2 Techniques d'analyse structurales et vibrationnelles

#### Diffraction des rayons X et des neutrons

Les techniques destinées aux analyses des propriétés structurales sont la diffraction des rayons X et des neutrons. La diffraction des rayons X, qui résulte de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique X et les électrons des atomes, est une technique extrêmement sensible à la densité électronique. L'amplitude ou facteur de forme de l'onde diffractée par les rayons X augmente avec le carré du nombre d'électrons  $Z$  de chaque atome et diminue avec l'angle de diffusion. À l'inverse,

la diffraction neutronique, est une technique sensible à la densité nucléaire. Pour les neutrons, les amplitudes de la diffusion cohérente varient irrégulièrement d'un élément à l'autre, contrairement à celles des rayons X, et sont indépendantes de l'angle de diffusion. En particulier, la diffraction neutronique est beaucoup plus sensible aux atomes d'hydrogène (ou de deutérium) que la diffraction des rayons X. Néanmoins, pour éviter la forte diffusion incohérente due aux atomes d'hydrogène, il est préférable d'utiliser des échantillons deutérés.

La diffraction des rayons X et des neutrons sont des techniques qui permettent de déterminer la structure cristalline et les positions atomiques. La longueur d'onde associée aux rayons X et aux neutrons étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, l'interaction entre l'onde incidente et la densité électronique (ou nucléaire) du cristal va donner lieu à une onde diffractée. Si elles sont en phase, les ondes diffractées interfèrent selon une interférence constructive. On obtient alors la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta_d) = n\lambda \quad (1.98)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire des plans  $(hkl)$ ,  $n$  un entier et  $\theta_d$  l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Ainsi, un diffractogramme de rayons X ou de neutrons représente l'intensité diffractée en fonction de  $d_{hkl}$  ou  $\theta_d$ .

Généralement, le diffractogramme expérimental fait l'objet d'un ajustement à partir d'un modèle cristallographique en utilisant la méthode de Rietveld [91]. Le principe consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres (paramètres de maille, positions atomiques, ...) de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du spectre mesuré. Il existe des logiciels, comme FullProf [92], qui permettent de réaliser des ajustements de diffractogrammes expérimentaux à partir de modèles théoriques tout en minimisant l'écart  $\chi^2$  entre les deux spectres.

### Spectroscopies de vibration infrarouge et Raman

Les analyses de l'absorption d'un rayonnement dans l'infrarouge et de la diffusion de la lumière permettaient d'obtenir des informations sur les vibrations moléculaires et cristallines en centre de zone de Brillouin. Les mécanismes d'interaction matière rayonnement sont très différents pour ces deux techniques et une des conséquences les plus directes de ces différences se traduit par les règles de sélection.

En effet, toutes les vibrations d'une molécule ne pourront être observées selon la technique considérée. Pour un mécanisme d'absorption du rayonnement, le champ électrique externe ne peut entrer en résonance qu'avec un mode de vibration qui lui-même engendre un moment dipolaire pouvant se coupler à l'excitation. En d'autres termes la polarisation atomique s'écrira :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i} \right) q_i \quad (1.99)$$

où les termes  $\left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i} \right) q_i$  représentent la variation du vecteur moment dipolaire induite par la coordonnée normale  $q_i$  associée à chaque vibration  $i$ . De toute évidence si  $\boldsymbol{\mu}_0$  est nul, nous n'observons pas de vibration dans le domaine des micro-ondes et si  $\left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i} \right) q_i$  est nul, le mode de vibration n'engendrera pas d'absorption dans l'infrarouge.

En revanche, une vibration pourra moduler la polarisation électronique si elle engendre une variation de la polarisabilité. En d'autres termes, la polarisation électronique s'écrira :

$$T_r = T_{r,0} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial T_r}{\partial q_i} \right) q_i \quad (1.100)$$

ou  $T_{r,0}$  est le tenseur polarisabilité permanente et les termes  $\left(\frac{\partial T_r}{\partial q_i}\right) q_i$  représentent la variation du tenseur de polarisabilité induite par chaque vibration  $i$ . De toute évidence  $T_{r,0}$  n'est jamais nul (il y aura toujours de la diffusion Rayleigh) et  $\left(\frac{\partial T_r}{\partial q_i}\right) q_i$  doit être différent de zéro pour conduire à une diffusion Raman. On peut se rendre compte, à travers l'exemple de la molécule d'eau, que la géométrie du milieu (molécule, cristal) et donc les propriétés de symétrie du système vont jouer un rôle déterminant dans ces mécanismes d'absorption et de diffusion.

Les spectroscopies infrarouge et Raman impliquent les phonons optiques :  $3N-3$  modes pour un échantillon composé de  $N$  atomes par maille. La spectroscopie Raman permet de caractériser certains modes de vibration moléculaire, qu'il n'est pas possible de détecter en spectroscopie infrarouge. D'après les équations (1.99) et (1.100) l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman est observée lorsque le mouvement de vibration étudié entraîne une variation de la polarisabilité moléculaire. Ces deux techniques permettent donc de révéler des niveaux énergétiques de vibration par des mécanismes différents et apportent bien souvent des informations tout à fait complémentaires.

# Désordre protonique et transition ordre-désordre de $\text{NH}_4\text{F}$

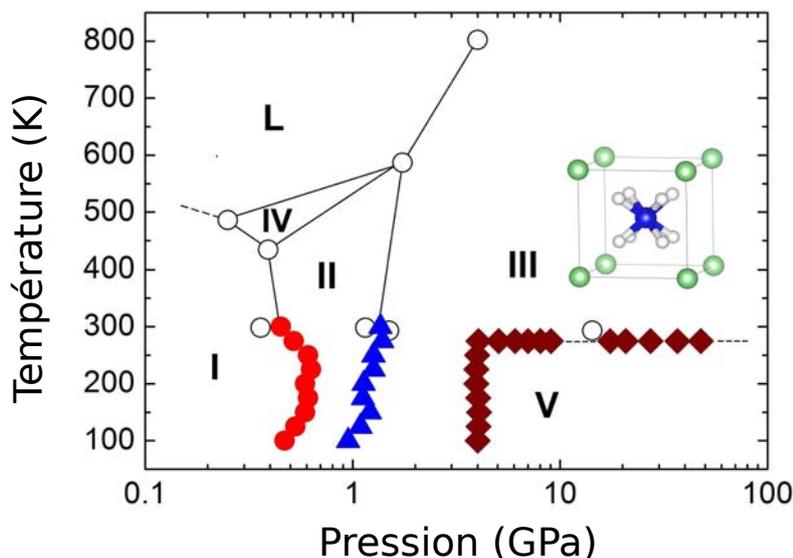
## 2.1 Le cristal ionique $\text{NH}_4\text{F}$ : un système peu étudié

### 2.1.1 Diagramme de phases

Le diagramme de phases de  $\text{H}_2\text{O}$  (et  $\text{D}_2\text{O}$ ) a fait l'objet de nombreuses études, et aujourd'hui on compte pas moins de seize phases cristallines qui ont été identifiées [78, 80, 81, 85, 93–102]. L'eau a la particularité de présenter une transition ordre-désordre entre les glaces VIII et VII à 2 GPa et à 273 K (278 K pour  $\text{D}_2\text{O}$ ) [82, 83]. La différence essentielle entre ces deux glaces est que, dans la glace VIII quadratique, le proton a une position déterminée alors que la glace VII cubique est désordonnée du point de vue des sites protoniques. À plus haute pression, (60 GPa pour  $\text{H}_2\text{O}$  et 72 GPa pour  $\text{D}_2\text{O}$ ) une transition moléculaire-symétrique [86, 103–108] est observée entre la glace VII et la glace X cubique, symétrique et ordonnée.

Contrairement à l'eau, le diagramme de phases (Fig. 2.1) du fluorure d'ammonium (FAM) a fait l'objet d'un nombre restreint d'études expérimentales sous haute pression. On trouve un petit nombre de publications concernant l'étude des propriétés structurales de  $\text{NH}_4\text{F}$  (et  $\text{ND}_4\text{F}$ ) et le nombre de publications concernant la simulation du matériau est beaucoup plus limité. À la différence de l'eau, dont le diagramme de phases est fait de cristaux "exotiques" que nous avons évoqués ci-dessus, le diagramme de phases de  $\text{NH}_4\text{F}$  se compose de quelques polymorphes ioniques, à basse pression, dont la plupart ont été découverts dans les années 1960. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux propriétés du FAM sous haute pression par des méthodes *ab initio* tout en collaborant avec des expérimentateurs de l'IMPMC.

Les premières études réalisées sur  $\text{NH}_4\text{F}$  ont utilisé la diffraction des rayons X, des neutrons ainsi que la spectroscopie Raman afin de révéler les phases cristallines stables entre 0 et 16 GPa; pour des températures inférieures à 800 K. Par diffraction des rayons X, Morosin *et al.* [70] ont révélé la structure cristallographique de la phase I ( $\text{NH}_4\text{F}$  I) à pression et température ambiante. Leurs travaux ont été confirmés, quelques années plus tard, par ceux de Adrian *et al.* [71] par diffraction des neutrons à 77 et 118 K. Pour la détermination de la structure cristallographique de la phase I, les auteurs des deux références citées précédemment se sont appuyés sur la première étude réalisée sur  $\text{NH}_4\text{F}$  par Zachariasen [109] en 1927. Enfin, Morosin publia un dernier article portant sur la compressibilité de la phase I en 1970 [110]. Après la découverte de cette phase, Beek *et al.* [111] ont proposé une analyse comparative entre la structure de la phase I de  $\text{NH}_4\text{F}$  et la structure de la glace Ih de  $\text{H}_2\text{O}$ . On trouve également dans la littérature un certain nombre de publications, datant des années 1950 jusqu'en 2001,



**Figure 2.1** – Diagramme de phases de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Nous avons découvert une nouvelle phase tétragonale ( $\text{NH}_4\text{F}$  V) à basse température. Les traits pointillés représente une possible ligne de transition ordre-désordre entre les phases III et V. Les symboles en couleur indiquent des régions du diagramme de phases qui ont été explorées par l'équipe expérimentale en utilisant deux techniques : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Les cercles vides ainsi que les lignes en traits continus représentent des régions qui ont été étudiées par des études antérieures à la notre. Une image de la maille élémentaire de la phase III cubique est montrée sur la figure. Cette phase est désordonnée du point de vue des sites protoniques.

portant sur l'étude des modes de vibration de la phase I [112–116].

Plusieurs travaux ont d'abord tenté de révéler la structure cristallographique de la phase II de  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{NH}_4\text{F}$  II). Une première étude menée par Stevenson [117] a mis en évidence un abaissement de 28 % du volume molaire de la phase I à une pression de 0,3 GPa et à température ambiante. Cet effondrement du volume molaire a été interprété comme le signe d'une transition de phase du premier ordre entre la phase I et une nouvelle phase de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Quelques années plus tard, Swenson *et al.* [118] ont tenté d'explorer le diagramme de phases entre 0,2 et 1,6 GPa pour des températures allant de 200 à 400 K. Les auteurs ont constaté une succession de deux transitions de phase à température ambiante aux pressions de 0,3 et 1 GPa. À 0,3 GPa, la phase I transiterait en une phase cubique à faces centrées de type NaCl et à 1 GPa une phase cubique centrée de type CsCl serait thermodynamiquement stable. Dans l'étude de Morosin *et al.* [70], il est également fait mention d'une transition de phase opérant entre la phase I et une phase tétragonale à 0,3 GPa (300 K). En 1969, Nabar *et al.* [119] ont obtenu un cliché de diffraction des rayons X d'une hypothétique phase II sans toutefois réussir à l'interpréter mais leurs données furent suffisantes afin de rejeter les structures cristallographiques proposées dans les références [70, 118]. Wong *et al.* [120] ont mesuré le spectre basse fréquence de la phase II sans pour autant mentionner des informations sur la structure. Une expérience de diffraction des neutrons à 0,4 GPa (300 K) par Lawson *et al.* [121] a finalement permis de déterminer la structure de  $\text{ND}_4\text{F}$  II. Il s'agit d'une structure rhomboédrique ( $R3c$ ) contenant 24 formules unitaires (fu)  $\text{ND}_4\text{F}$  par maille hexagonale.

Une petite région du diagramme de phases au-delà de 400 K, et  $P < 1$  GPa, est caractérisée par une phase tétragonale ( $\text{NH}_4\text{F}$  IV) présentant un désordre orientationnel [122] et par la phase liquide du mélange ( $\text{NH}_4\text{F}$  L) [122, 123]. Pour une pression supérieure à 1 GPa (300 K), l'étude de Nabar *et*

*al.* [119] a permis la découverte d’une phase cubique ( $\text{NH}_4\text{F}$  III). La stabilité thermodynamique de cette phase a été confirmée jusqu’à 16 GPa par Suh *et al.* [124] en spectroscopie Raman. Ainsi,  $\text{NH}_4\text{F}$  III demeure la phase cristalline connue aux plus hautes pressions explorées.

Une étude des modes de vibration des phases I, II et III fut réalisée par Glazkov *et al.* [125] par diffusion inélastique des neutrons. Enfin, un article a été publié dans le journal *Phys. Rev. B* [126] en 2009. Les travaux de Barbiellini *et al.* se sont concentrés sur l’analyse de la nature des liaisons hydrogène dans  $\text{NH}_4\text{F}$  à partir d’une expérience de diffusion Compton couplée à des calculs *ab initio*.

### 2.1.2 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ : une possible similarité structurale

La proximité des deux composés a été évoquée dans la référence [111]. En comparant la structure de la phase I de  $\text{NH}_4\text{F}$  à la structure de la glace Ih de  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 2.2), on trouve qu’il existe des similarités structurales remarquables.  $\text{NH}_4\text{F}$  I, dont la maille est hexagonale (2 fu  $\text{NH}_4\text{F}$ ), est caractérisé par le groupe d’espace  $P6_3mc$ . La glace Ih contient 4 molécules d’eau au sein d’une maille également hexagonale et le groupe d’espace associé est  $P6_3/mmc$ . Les deux structures contiennent chacune deux atomes d’hydrogène cristallographiquement distincts, à savoir ceux appartenant aux liaisons covalentes N-H/O-H orientées le long de l’axe  $c$  et ceux qui sont répartis dans un arrangement tétraédrique par rapport au même axe. On donne les positions atomiques et les paramètres de maille des deux structures dans le Tab. 2.1. Les distances interatomiques et les angles sont répertoriés dans le Tab. 2.2.

Nous remarquons qu’il est d’ailleurs possible de construire “à la main” la structure de la phase I du FAM à partir de la glace Ih. En effet, si un atome d’oxygène sur deux est remplacé par un atome d’azote, puis les atomes d’oxygène restants sont remplacés par des atomes de fluor (les atomes d’hydrogène étant supprimés autour des dits atomes), on se ramène à la structure de  $\text{NH}_4\text{F}$  I.<sup>1</sup> Cependant, la glace Ih est désordonnée alors que la structure de  $\text{NH}_4\text{F}$  I est ordonnée du point de vue des sites protoniques. La glace Ih est un cristal moléculaire alors que  $\text{NH}_4\text{F}$  I est qualifié de cristal ionique ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$ ). De plus, la force de la liaison hydrogène entre les deux cristaux ( $\text{H}\cdots\text{F}$  et  $\text{H}\cdots\text{O}$ ) est différente. En effet, cette force diminue lorsqu’on passe de  $\text{NH}_4\text{F}$  à  $\text{H}_2\text{O}$ .

Si les deux cristaux présentent quelques différences mentionnées ci-dessus, le FAM présente à basse pression une intéressante propriété de similarité structurale avec la glace Ih de l’eau. Qu’en est-il de la comparaison entre les autres phases cristallines du FAM découvertes expérimentalement et les phases connues de  $\text{H}_2\text{O}$  à plus haute pression ?

Au sein de la maille de la phase II chaque ion ammonium est également lié à quatre ions fluorure dans un arrangement tétraédrique : quatre liaisons pour lesquelles l’atome d’azote est donneur. La principale différence entre les phases I et II du FAM réside dans la nature des tétraèdres formés entre un ion  $\text{ND}_4^+$  et ses quatre ions  $\text{F}^-$  premiers voisins. Dans leur article, Lawson *et al.* [121] font la distinction entre des tétraèdres symétriques, similaires aux arrangements tétraédriques adoptés par les ions ammonium au sein de la phase I, des tétraèdres non-symétriques. Ces derniers sont qualifiés de non-symétriques à cause de la distortion du tétraèdre formé par les 4 ions  $\text{F}^-$  autour de l’ion  $\text{ND}_4^+$ . Pour davantage de détails sur la structure de la phase II, nous invitons le lecteur à lire la référence [121]. On donne une image de la structure de  $\text{ND}_4\text{F}$  II sur la Fig. 2.3 et les positions atomiques sont données dans le Tab. 2.8.

Par sa structure complexe, il est plus difficile de comparer la phase II du FAM à la glace II de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [93]. Mais les deux structures présentent tout de même quelques similarités qu’il est intéressant de notifier. La glace II possède également une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}$ ) qui peut être décrite par une maille hexagonale telle que  $a = 12,935 \text{ \AA}$  et  $c = 6,233 \text{ \AA}$  ( $c/a = 0,481$ ) à 0,2 GPa [127]. Par une description de la maille rhomboédrique en une maille hexagonale, la structure contient au total 36 molécules d’eau. La glace II peut être synthétisée à partir de la glace Ih à 0,3 GPa et à 198 K ; à plus

1. Après avoir réalisé un calcul d’optimisation de géométrie.

basse température que la température de transition entre les phases I et II du FAM.

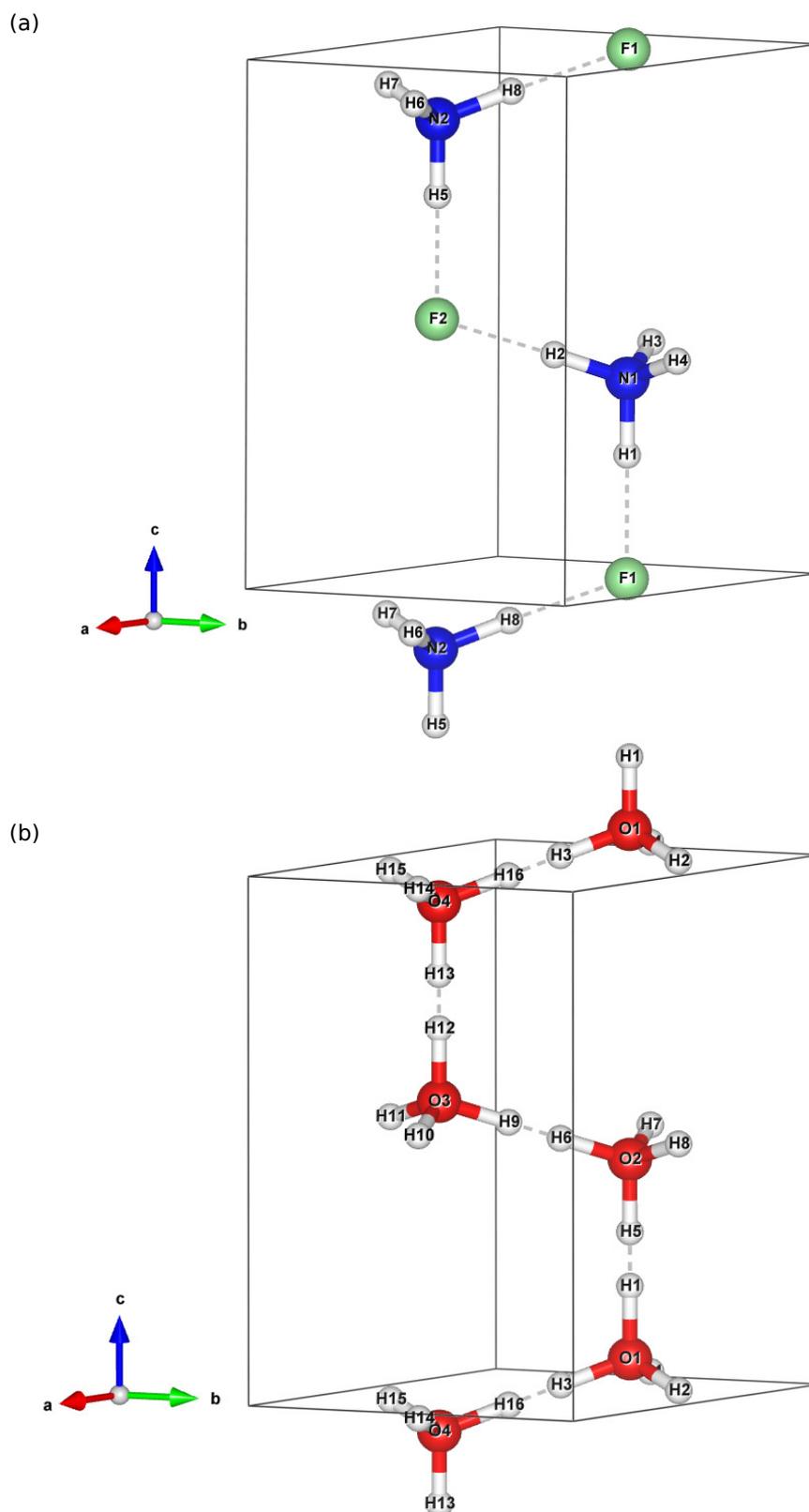
La structure de la phase III n'a été que partiellement déterminée [119]. Par l'utilisation de la diffraction des rayons X, Nabar *et al.* n'ont pas pu déterminer les positions des atomes d'hydrogène au sein de la maille cubique ( $a = 3,286 \text{ \AA}$ ). Cependant, la structure serait de type CsCl avec, un atome d'azote et des ions fluorure respectivement positionnés au centre et aux sommets du cube. Ainsi, le groupe d'espace le plus probable serait  $P43m$  et la maille contiendrait 1 fu  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Malgré une structure partiellement connue, la phase III de  $\text{NH}_4\text{F}$  peut être apparentée à la glace VII ou à la glace X (Fig. 1.6) de  $\text{H}_2\text{O}$ . En effet, ces deux formes de glace sont cubiques mais leur structure diffère de part la position des protons. Sans connaître la position des atomes d'hydrogène dans la phase III du FAM, il est tout de même possible de trouver un analogue de cette phase entre les glaces VII et X. Bien que la propriété de symétrisation de  $\text{NH}_4\text{F}$  n'a pas été vérifiée expérimentalement, il est peu probable que le matériau subisse une transition de type ionique-symétrique à cause du caractère hétéronucléaire de la liaison  $\text{N-H} \cdots \text{F}$ , contrairement à l'eau où la liaison est homonucléaire ( $\text{O-H} \cdots \text{O}$ ). Ainsi il se peut que l'analogue structural de la phase III soit la glace VII. Nous aurons l'opportunité de confirmer cette hypothèse lorsque nous présenterons les résultats issus de nos simulations.

Étant donné que certains des polymorphes de  $\text{NH}_4\text{F}$  semblent présenter des similarités structurales tout à fait remarquables avec certaines phases cristallines de la glace d'eau, nous nous sommes demandés si cette proximité (modérée)<sup>2</sup> des diagrammes de phases ne persistait pas à plus haute pression. Notre étude est également motivée par le fait que le FAM présente une phase cubique et la question de la possibilité d'une transition ordre-désordre au sein du matériau devra être soulevée. Sur la base des travaux précédents, nous présentons dans ce chapitre nos résultats sur l'étude *ab initio*, appuyée par des expériences, du FAM sous haute pression. La majorité de ces résultats font l'objet d'un article en cours de préparation [128].

---

2. En effet, si l'eau peut exister sous la forme de glaces amorphes, l'amorphisation du FAM n'a pas été confirmée à ce jour.



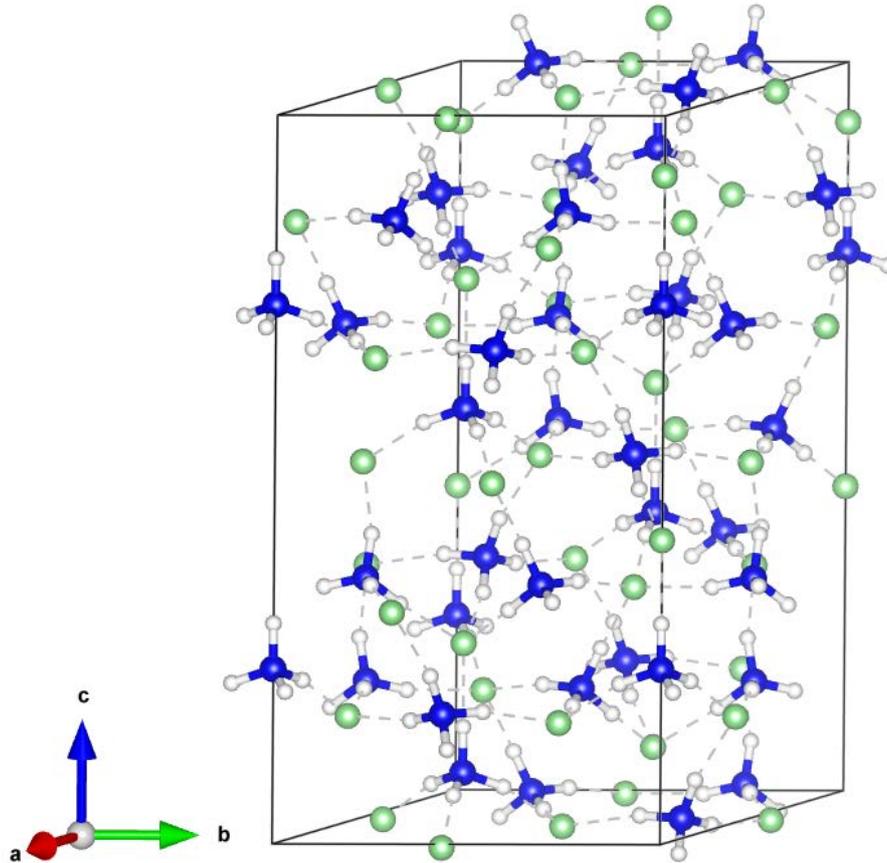
**Figure 2.2** – Structure de la phase I de  $\text{NH}_4\text{F}$  (a) et de la glace Ih de  $\text{H}_2\text{O}$  (b). Les atomes d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de fluor sont respectivement représentés en blanc, bleu, rouge et vert. Les traits pointillés en gris symbolisent les liaisons hydrogène et les traits noirs continus représentent la maille conventionnelle. L'orientation des axes cristallographiques est indiquée en bas à gauche de chaque figure.

**Tableau 2.1** – Paramètres de maille et positions atomiques de  $\text{NH}_4\text{F}$  I et de la glace Ih. Pour la phase I du FAM et la glace Ih les données sont respectivement extraites des références [71] et [79].

(NH <sub>4</sub> F I) $P6_3mc$				
$(a; c; c/a; \gamma)$ 4,436 Å; 7,167 Å; 1,615; 120°				
H1	2b	0,3333	0,6666	0,2337
H2	6c	0,4614	0,5386	0,4270
N1	2b	0,3333	0,6666	0,3777
F1	2b	0,3333	0,6666	0,0000
(Glace Ih) $P6_3/mmc$				
$(a; c; c/a; \gamma)$ 4,495 Å; 7,317 Å; 1,627; 120°				
H1	4f	0,3333	0,6666	0,1988
H2	12k	0,4545	0,9090	0,0170
O1	4f	0,3333	0,6666	0,0617

**Tableau 2.2** – Tableau récapitulatif des distances interatomiques (Å) et angles (°). Les données sont issues des références [71] et [79].

NH <sub>4</sub> F I		Glace Ih	
N1...F1	2,707	O1...O2	2,755
N1...F2	2,707	O2...O3	2,748
N1-H1	1,032	O2-H5	1,003
N1-H2	1,045	O2-H6	0,999
F1...N1...F2	108,89	O1...O2...O3	109,18
N1...F1...N2	109,00	O2...O1...O4	109,18
H1-N1-H2	109,74	H5-O2-H6	109,11
H2-N1-H3	109,18	H6-O2-H7	109,80
N1-H2...F2	178,59	O2-H6...O3	179,89



**Figure 2.3** – Structure de la phase II de  $\text{ND}_4\text{F}$ . Les atomes de deutérium sont colorés en blanc.

**Tableau 2.3** – Paramètres de maille et positions atomiques de la phase II du FAM. Les données sont issues de l'article de Lawson *et al.* [121].

ND <sub>4</sub> F II ( <i>R3c</i> ) à 0,4 GPa				
$(a; c; c/a; \gamma)$ 8,508 Å; 16,337 Å; 1,920; 120°				
D	6a	0,7444	0,7753	0,5699
D	18b	0,6666	0,3333	0,6362
D	18b	0,5777	0,3672	0,5517
D	18b	0,6425	0,8632	0,5137
D	18b	0,6130	0,6628	0,4992
D	18b	0,8155	0,8532	0,4744
N	6a	0,7013	0,7863	0,5143
N	18b	0,6666	0,3333	0,5738
F	6a	0,4521	0,4249	0,4934
F	18b	0,6666	0,3333	0,7512

## 2.2 Paramètres des calculs et techniques expérimentales

Dans cette partie, nous donnons les paramètres des calculs *ab initio* effectués pour cette étude. Après avoir explicité ces derniers, nous présenterons très brièvement les techniques expérimentales utilisées.

### 2.2.1 Paramètres des calculs

Ce projet a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes *ab initio* afin d'interpréter et de comprendre les résultats obtenus *via* des expériences sous enclumes de diamant. Les électrons de coeur ont été remplacés par des pseudo-potentiels de type ultra-mou [26]. Les fonctionnelles d'échange et corrélation PZ [15], PBE [20] et PBEsol [21] ont été choisies.

La méthode AIRSS [58] a été employée pour les calculs de prédiction de structures. La procédure de prédiction est similaire à celle présentée dans la section 1.5 du chapitre 1 et des détails supplémentaires seront donnés ultérieurement. Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués avec une énergie de coupure de 1090 eV et une énergie de coupure sur la densité de charge égale à 4350 eV. Des grilles de MP [23], contenant de 4 à 156 points, ont été adoptées afin de discrétiser la 1ZB. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du code PW de Quantum Espresso [30].

Nous avons également réalisé des calculs de phonons et de spectres Raman. Les positions atomiques et les paramètres de maille d'une structure cristalline donnée ont fait l'objet d'une optimisation de géométrie par l'algorithme BFGS [29], puis les modes de vibration et le spectre Raman ont été calculés en utilisant la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité [31–33]. Cette théorie est implémentée dans le code PH de Quantum Espresso. La valeur de l'énergie de coupure est la même que celle utilisée pour les calculs d'optimisation de géométrie et les modes propres de vibration sont calculés au point  $\Gamma$  de la 1ZB.

### 2.2.2 Études expérimentales

Une expérience de diffraction des rayons X sur poudre a été menée sur la ligne PSICHE du synchrotron SOLEIL, la longueur d'onde du faisceau incident est de 0,3738 Å. Le diagramme de phases de  $\text{NH}_4\text{F}$  a été exploré par cette technique de 5 à 26 GPa à 292 K. L'affinement et la simulation des diffractogrammes ont été effectués avec le logiciel FullProf [92]. En complément de cette première étude, une expérience de spectroscopie Raman a été menée entre 0,3 et 42 GPa à 300 K. Le comportement des modes de vibration avec la température a été étudié à 300, 275 et 100 K jusqu'à une pression de 31 GPa. Ces études vibrationnelles se sont déroulées dans les locaux de l'IMPMC.

## 2.3 Prédiction de structures

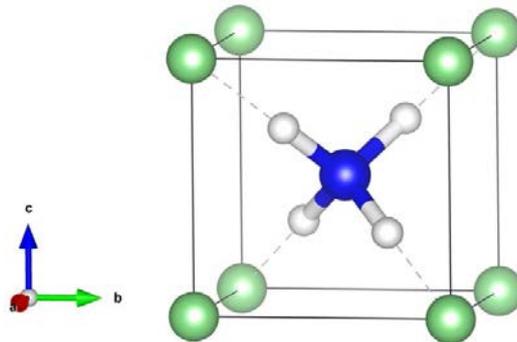
La plupart des travaux présentés dans ce chapitre n'auraient pu aboutir sans l'utilisation de la méthode AIRSS. Or, l'approche que nous avons choisie d'entreprendre est de coupler les résultats de la prédiction de structures aux résultats expérimentaux. On trouve beaucoup d'articles qui utilisent ces méthodes dans un cadre purement théorique mais la structure de l'échantillon expérimental est, le plus souvent, beaucoup plus complexe que la structure d'un cristal prédit sur des considérations théoriques. Il convient par ailleurs d'être vigilant quant à l'utilisation de cette méthode et s'assurer que certaines des phases cristallines déjà connues (au moins une) puissent être prédites. On vérifie que l'algorithme de recherche renvoie des résultats cohérents et on peut ensuite effectuer des calculs de prédiction dans des domaines de pression jamais atteints expérimentalement.

### 2.3.1 Résultats

L'expérience de diffraction des rayons X menée par nos collaborateurs a exploré le diagramme de phases du FAM jusqu'à 26 GPa. Ainsi, nous avons effectué des calculs de prédiction de structures à 0, 9, 13 et 30 GPa. Aux pressions de 9, 13 et 30 GPa, les recherches ont été initialisées avec 1, 2, 3, 4 et 5 fu  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les structures ont été générées en réalisant une répartition aléatoire au sein de leur maille des ions ammonium et fluorure préalablement construits (voir section 1.5.3). Au total, plus de 15 000 structures ont été générées.

Comme nous l'avons présenté dans la section 1.5.3 et en très bon accord avec le diagramme de phases (Fig. 2.1), à une pression de 0 GPa c'est la phase I qui a été prédite. Nous n'avons pas réalisé un calcul de prédiction à une pression où la phase II est thermodynamiquement stable car celle-ci contient 144 atomes au sein d'une maille hexagonale. Le calcul devrait être initialisé avec un nombre trop élevé de fu  $\text{NH}_4\text{F}$  et une telle structure cristalline est actuellement hors de portée pour la méthode AIRSS.

En revanche, aux pressions de 9, 13 et 30 GPa c'est une structure cubique qui est prédite comme étant la plus stable sur le plan thermodynamique. Le groupe d'espace est  $P\bar{4}3m$  (Fig. 2.4) ce qui correspond à la structure découverte par Nabar *et al.* par diffraction des rayons X à 1 GPa. Cette dernière a d'ailleurs été trouvée environ 150 fois en traitant uniquement les dix structures de plus basse enthalpie de chaque recherche. Très peu de structures métastables ont été obtenues et ces dernières étaient caractérisées par des enthalpies beaucoup trop élevées (par rapport à l'enthalpie de la structure cubique) et sont négligées dans la suite. Les positions atomiques et les paramètres de maille de la structure  $P\bar{4}3m$  sont donnés dans le Tab. 2.4.



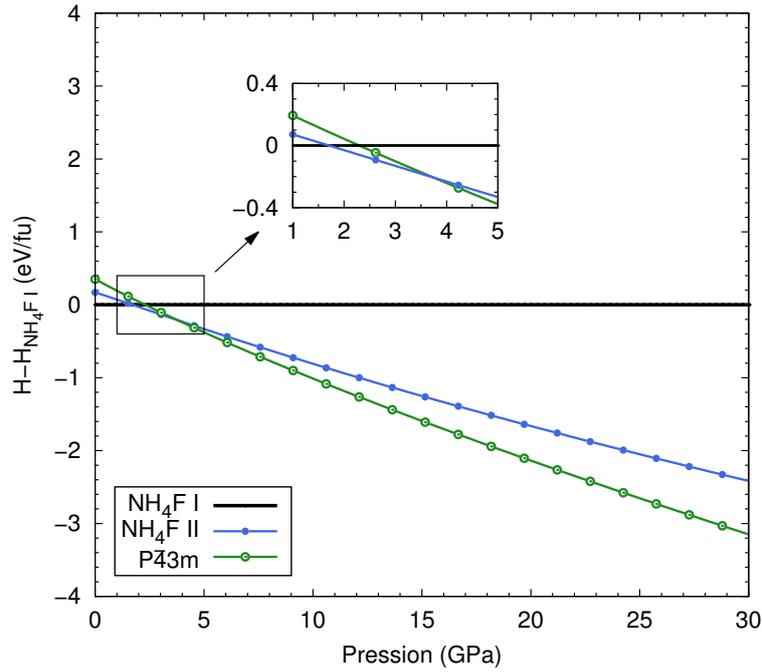
**Figure 2.4** – Image de la structure  $P\bar{4}3m$  prédite par la méthode AIRSS à 9, 13 et 30 GPa. À 30 GPa, les distances N-H et  $\text{H}\cdots\text{F}$  sont respectivement égales à 1,036 et 1,552 Å. Les liaisons N-H sont orientées suivant les quatre directions suivantes :  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  et  $[1\bar{1}1]$ . L'ion ammonium au centre de la maille est en coordinence 8 avec des ions fluorure et quatre liaisons hydrogène N-H $\cdots$ F sont formées.

**Tableau 2.4** – Paramètres de maille et positions atomiques de la structure  $P\bar{4}3m$  prédite par la méthode AIRSS.

$P\bar{4}3m$ à 30 GPa				
(a) 2,989 Å				
H	4e	0,2998	0,2998	0,2998
N	1b	0,5000	0,5000	0,5000
F	1a	0,0000	0,0000	0,0000

Nous avons calculé le domaine de stabilité thermodynamique  $[H(P)]$  de la structure  $P\bar{4}3m$  en

vue de le comparer au domaine de stabilité des phases I et II. Les trois structures ont fait l'objet de calculs d'optimisation de géométrie entre 0 et 30 GPa afin d'évaluer leur énergie et leur volume à différentes pressions. Les valeurs de l'énergie en fonction du volume ont été ajustées à partir du modèle d'équation d'état de F. D. Murnaghan [129] afin d'extraire le module d'incompressibilité  $B_0$ , sa dérivée première par rapport à la pression,  $B'_0$  ainsi que l'énergie  $E_0$  et le volume  $V_0$  à 0 GPa. Le modèle d'équation d'état utilisé est présenté dans l'annexe A. Lorsque les quatre paramètres  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $E_0$  et  $V_0$  sont connus, il suffit de tracer l'évolution de l'enthalpie  $H$  en fonction de la pression  $P$  pour évaluer la stabilité thermodynamique des trois structures comme montré sur la Fig. 2.5. Les valeurs des paramètres  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $E_0$  et  $V_0$  sont données dans le Tab. 2.5.



**Figure 2.5** – Enthalpies par fu  $\text{NH}_4\text{F}$  des phases I, II et  $P\bar{4}3m$  en fonction de la pression à 0 K. Les courbes sont relatives à l'enthalpie de la phase I. Encadré : visualisation du domaine de stabilité de la phase II qui s'établit entre  $\sim 1,5$  et  $\sim 3,5$  GPa.

**Tableau 2.5** – Le module d'incompressibilité ( $B_0$ ), la dérivée première du module d'incompressibilité ( $B'_0$ ), l'énergie ( $E_0$ ) et le volume ( $V_0$ ) par fu  $\text{NH}_4\text{F}$  à 0 GPa. Ces paramètres sont issus d'un ajustement des données de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases par l'équation d'état de Murnaghan.

Structure	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_0$ (eV.fu $^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ .fu $^{-1}$ )
$\text{NH}_4\text{F}$ I	30,37	4,34	-1001,01	62,16
$\text{NH}_4\text{F}$ II	14,36	6,44	-1000,84	46,83
$P\bar{4}3m$	47,15	4,30	-1000,66	36,49

On trouve trois transitions de phase dans l'intervalle 0-30 GPa. À basse pression, la phase I possède l'enthalpie la plus basse, ce qui est en bon accord avec le diagramme de phases expérimental (Fig. 2.1), bien qu'à 0 K la phase I semble être stable sur un domaine de pression plus large : de 0 à 1,5 GPa. À une pression de 1,5 GPa, c'est la phase II qui devient la phase stable jusqu'à une pression

de 3,5 GPa. Enfin, la structure cubique ( $P\bar{4}3m$ ) est celle dont l'enthalpie est la plus basse jusqu'à 30 GPa. Pour résumer, nous obtenons les transitions de phase suivantes :



où dans l'Éq. (2.1), les valeurs indiquées sur les flèches sont les pressions de transition entre les différentes phases.

### 2.3.2 Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur la stabilité thermodynamique

Nous avons testé l'effet de deux autres fonctionnelles d'échange et corrélation sur les pressions de transition entre les différentes phases. Les deux fonctionnelles choisies sont la fonctionnelle PZ de type LDA et la fonctionnelle PBEsol de type GGA. Dans le Tab. 2.6, nous avons reporté les valeurs des pressions de transition calculées avec ces deux fonctionnelles, ces valeurs sont comparées à celles obtenues précédemment en ayant utilisé la fonctionnelle PBE.

**Tableau 2.6** – Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur les valeurs des pressions (en GPa) de transition théoriques.

	PBE	PBEsol	PZ
$\text{NH}_4\text{F I} \rightarrow \text{NH}_4\text{F II}$	1,5	1,0	0,8
$\text{NH}_4\text{F II} \rightarrow P\bar{4}3m$	3,5	3,1	2,6

D'une part nous constatons qu'indépendamment du type de fonctionnelle utilisé, la pression de transition est systématiquement surestimée par les calculs. Cette surestimation reste cependant faible si on compare nos résultats avec les pressions de transition expérimentales. La pression de transition entre la phase I et la phase II est de 0.3 GPa (300 K) et celle entre la phase II et la phase III vaut environ 1 GPa. Ainsi, ces écarts suggèrent que les calculs donnent une valeur de la pression de transition à quelques GPa près. D'autre part, une fonctionnelle de type GGA donne une valeur plus élevée de la pression de transition qu'une fonctionnelle de type LDA. Généralement, une fonctionnelle de type GGA surestime la pression de transition par rapport à une fonctionnelle de type LDA qui tend à la sous-estimer. Ces effets ont notamment été mentionnés dans l'étude de Ninet *et al.* [130].

Ce résultat permet d'enrichir le diagramme de phases de  $\text{NH}_4\text{F}$  à plus haute pression. Sur la base de ce premier travail, nous allons désormais présenter les résultats de la diffraction des rayons X. Nous verrons que le résultat apporté par la prédiction de structures ne permettra pas d'expliquer en intégralité les données expérimentales, ceci étant l'objet de la section suivante.

## 2.4 Mise en évidence du désordre au sein de la phase III

### Résultats de la diffraction : structure de l'échantillon

Sur la Fig. 2.6(a), nous présentons un diffractogramme expérimental de rayons X mesuré à 6 GPa et à une température de 292 K. Sur ce spectre, quatre réflexions sont visibles dont une qui est due au joint utilisé pour maintenir l'échantillon entre les deux diamants de la cellule. Les réflexions propres à l'échantillon sont les réflexions (110), (200) et (211). Un affinement de Rietveld des données a été réalisé à partir de la structure  $P\bar{4}3m$  prédite. Un bon accord est observé entre le diffractogramme

affiné et expérimental, mettant en évidence le fait que la maille cristalline de l'échantillon est cubique.

### Équations d'état

Sur la Fig. 2.6(b), nous présentons l'équation d'état expérimentale avec l'équation d'état calculée de la structure  $P\bar{4}3m$ . Les courbes ont été normalisées à la valeur du paramètre de maille  $a_0$  à 0 GPa. Il est important de noter que l'équation d'état de la structure prédite par la méthode AIRSS n'est pas en bon accord avec l'équation d'état expérimentale. En effet, le paramètre d'incompressibilité de la structure  $P\bar{4}3m$  a été calculé en utilisant deux fonctionnelles d'échange et corrélation : avec la fonctionnelle PBE (PBEsol), le module d'incompressibilité est égal à 47,15 (56,34) GPa. Un ajustement des données expérimentales du paramètre de maille  $a$  en fonction de la pression donne un module d'incompressibilité égal à 33,85 GPa. De plus, une déviation progressive entre les points expérimentaux et le modèle théorique est observée. L'adéquation entre le modèle d'équation d'état et les calculs *ab initio* montre que la déviation observée à 22 GPa est intrinsèque à l'échantillon de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Ainsi, il est envisageable que le changement de compressibilité observé soit la signature d'une transition de phase à 22 GPa. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

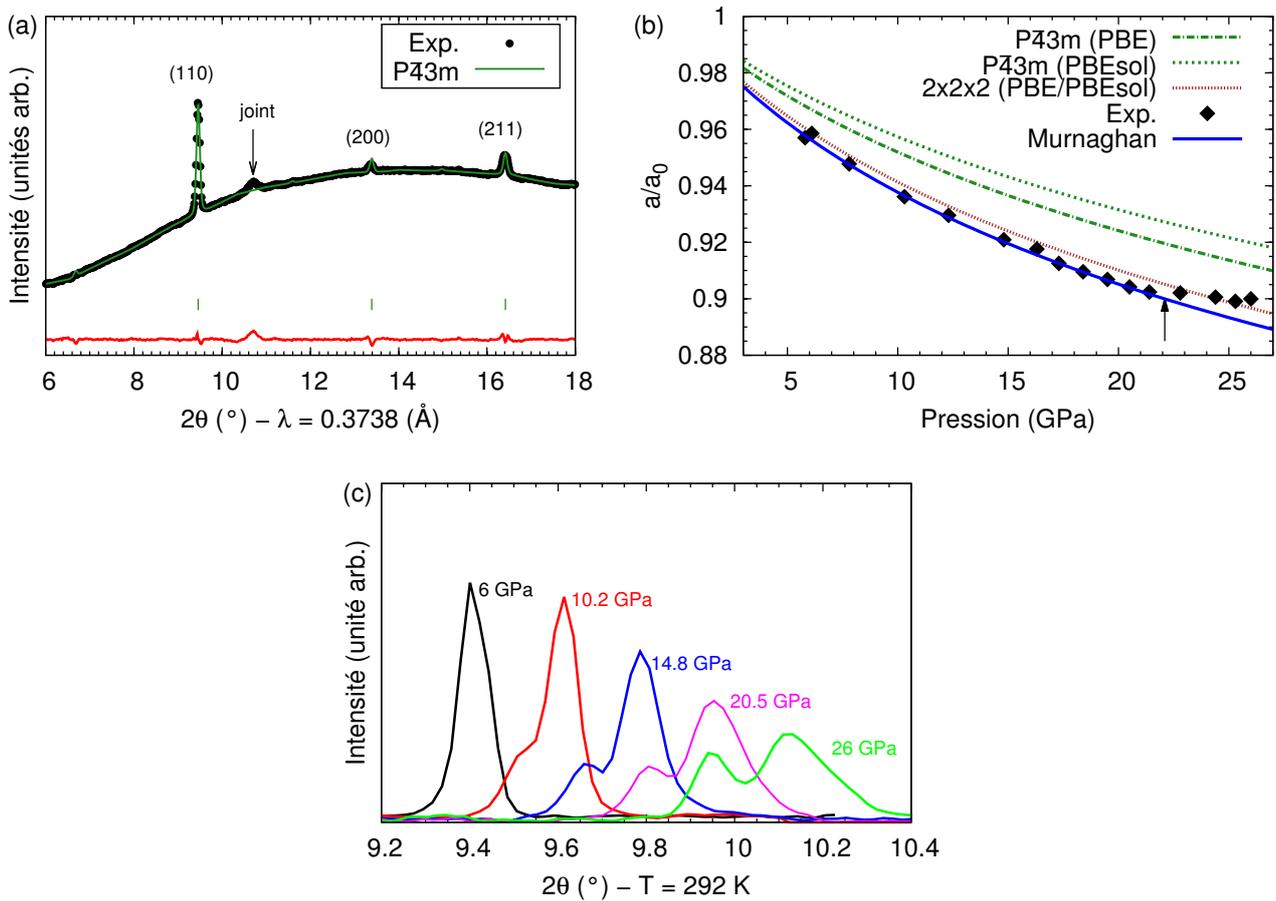
Pour reproduire correctement l'équation d'état expérimentale, il faut revenir au résultat principal apporté par les calculs de prédiction. La structure  $P\bar{4}3m$  est en effet très simple, d'autant plus qu'elle a été prédite dans l'approximation du cristal parfait. Au sein de la maille cubique, l'ion  $\text{NH}_4^+$  positionné au centre se trouve être en configuration tétraédrique au sens où les liaisons N-H sont orientées suivant les quatre directions suivantes :  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$  et  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Ainsi, la maille élémentaire de la structure  $P\bar{4}3m$  suppose donc un ordre orientationnel des liaisons N-H, ce qui n'est pas forcément réalisé à température non nulle. L'idée nous est donc venue de construire plusieurs modèles structuraux approximant le désordre orientationnel afin de tester l'influence de ce désordre sur l'allure de l'équation d'état théorique.

**Tableau 2.7** – Paramètres de maille et positions atomiques de la super-maille de multiplicité 2x2x2.

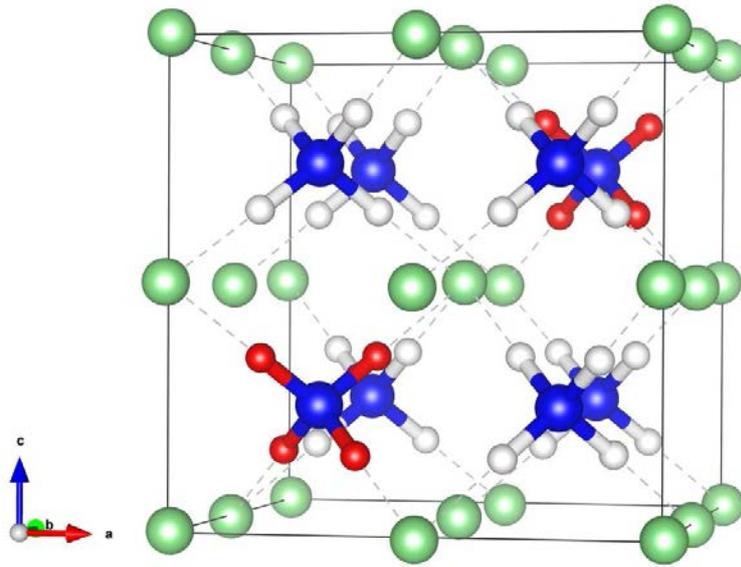
2x2x2 ( $\bar{I}\bar{4}3m$ ) à 30 GPa				
(a) 5,985 Å				
H	8c	0,4010	0,4010	0,4010
H	24g	0,8993	0,8993	0,8993
N	2a	0,0000	0,0000	0,0000
N	6b	0,0000	0,5000	0,5000
F	8c	0,2459	0,2459	0,2459

Nous avons construit une super-maille de multiplicité 2x2x2 à partir de la structure cubique prédite. Au sein de la super-maille (Fig. 2.7), deux ions ammonium sont en configuration anti-tétraédrique. Les liaisons N-H des deux ions en question sont orientées suivant les directions  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$  et les atomes d'azote sont positionnés en (0,25;0,25;0,25) et (0,75;0,75;0,75). Les positions atomiques et les paramètres de maille de la super-maille sont donnés dans le Tab. 2.7. Le choix de cette super-maille s'est fait en considérant d'autres modèles structuraux; ils sont présentés dans la section B.1 l'annexe B. Le modèle présenté ici est celui qui reproduit au mieux l'évolution du paramètre de maille expérimental en fonction de la pression, comme montré sur la Fig. 2.6(b).

La valeur du module d'incompressibilité calculé avec la fonctionnelle PBE est de 36,57 GPa et de 35,22 GPa avec la fonctionnelle PBEsol. Ces nouvelles valeurs sont en bien meilleur accord avec la valeur expérimentale (33,85 GPa), ce qui implique que l'échantillon expérimental peut effectivement présenter une structure cubique et désordonnée du point de vue des sites protoniques à 292 K. Au



**Figure 2.6** – (a) Diffractogramme de rayons X expérimental. En noir : expérience à 6 GPa et 292 K, courbe verte : affinement de Rietveld à partir de la structure  $P\bar{4}3m$ . Les traits verticaux indiquent la position des différentes réflexions. La différence entre le spectre calculé et observé est donnée par la courbe en rouge. (b) Évolution des rapports  $a/a_0$  en fonction de la pression ajustés à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Les données expérimentales sont représentées par des symboles noirs en forme de losange. La flèche indique une déviation de ces données à 22 GPa par rapport au modèle. Les quatre points entre 22 et 27 GPa n'ont pas été pris en compte pour cet ajustement. Les valeurs de  $a_0$  pour la structure  $P\bar{4}3m$  sont 3,31 Å (PBE), et 3,24 Å (PBEsol). Pour la super-maille de multiplicité 2x2x2, nous avons obtenu 3,37 Å.fu<sup>-1</sup> (PBE) et 3,33 Å.fu<sup>-1</sup> (PBEsol). Expérience :  $a_0 = 3,35$  Å. (c) Évolution expérimentale de la raie (110) en fonction de la pression à 292 K.



**Figure 2.7** – Modèle structural de multiplicité  $2 \times 2 \times 2$  utilisé pour approcher l'équation d'état expérimentale. Deux ions ammonium sont en configuration anti-tétraédrique (liaisons N-H suivant  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$  et  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ), les atomes d'hydrogène de ces deux ions sont colorés en rouge. Six ions ammonium sont en configuration tétraédrique (liaisons N-H suivant  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  et  $[1\bar{1}1]$ ), pour ces ions les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc.

sein de la super-maille  $2 \times 2 \times 2$ , le désordre a pour effet d'augmenter le volume et de diminuer la valeur du module d'incompressibilité par rapport à la structure faite d'une seule  $\text{NH}_4\text{F}$  et complètement ordonnée.

### Effet de la pression sur l'allure des pics de diffraction

L'évolution du profil de la raie (110) en fonction de la pression est montrée sur la Fig. 2.6(c). Alors qu'à basse pression un seul pic de diffraction est détecté, à plus haute pression la raie en question se dédouble, ce qui suggère une possible transition de phase structurale. L'évolution avec la pression de l'intégralité du diffractogramme n'est pas présentée pour plusieurs raisons. Pour la diffraction des rayons X, l'échantillon utilisé est une poudre qui cristallise sous la forme de gros grains, ce qui est mal adapté pour une étude précise de l'ensemble du cliché de diffraction.<sup>3</sup> La cristallisation sous pression a conduit à la formation d'un faible nombre de cristaux, présentant de surcroît des orientations préférentielles. De plus, le FAM présente la particularité d'être soluble dans l'eau ; ainsi, la moindre trace d'humidité dans l'air ambiant peut polluer l'échantillon. Ces contraintes expérimentales ont donc limité la qualité de l'échantillon et rendu difficile l'obtention de diffractogrammes, qui se limitent à une raie pour  $P > 6$  GPa. Cependant, le dédoublement de la raie (110) suggère que le système transiterait d'une phase cubique désordonnée vers une phase de plus basse symétrie.

L'analyse des données de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence le fait que  $\text{NH}_4\text{F}$  présente vraisemblablement une structure cubique et désordonnée ( $\text{NH}_4\text{F}$  III). Ce résultat apparaît comme nouveau puisque les études précédentes n'avaient pas mis en évidence la propriété de

3. Pour contourner cette difficulté, les mesures peuvent être effectuées sur un échantillon monocristallin. L'utilisation d'un monocristal présente les avantages indispensables à une étude fine : d'une part, l'indexation des pics de diffraction est univoque *via* ce qu'on appelle la matrice d'orientation, d'autre part, au lieu d'avoir des petits cristaux, on dispose d'un monocristal de "grande" taille.

désordre du composé dans ces conditions thermodynamiques. La diffraction des rayons X a révélé une possible transition de phase structurale à 292 K. Le dédoublement de la raie (110) pourrait notamment expliquer le changement de compressibilité observé à 22 GPa sur la Fig. 2.6(b). Afin d'éclaircir et d'enrichir ces premières constatations, nous présentons dans la section suivante une étude des modes de vibration de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

## 2.5 Étude des modes de vibration par spectroscopie Raman

Les résultats présentés dans la section précédente se doivent d'être confirmés par une analyse qui ne se trouve pas limitée par des contraintes liées à la nature de l'échantillon ou au fait que les rayons X sont insensibles à la présence d'hydrogène dans le matériau. Dans cette partie, nous présenterons les résultats apportés par la spectroscopie Raman à différentes pressions et à 300 K. Les résultats théoriques seront toujours présentés et appuyés par les résultats issus des expériences. Sur la Fig. 2.8 nous montrons trois régions des spectres Raman théoriques et expérimentaux, à savoir les modes de réseau ( $50\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ), les modes de flexion ( $1600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ) et les modes d'élongation ( $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) d'une pression de 0,3 à 32 GPa. Sur cette figure, nous avons reporté les spectres de la phase I à 0,3 GPa. Entre 5 et 32 GPa, nous montrons les spectres simulés de la structure cubique  $P\bar{4}3m$  avec les spectres expérimentaux de la phase III. À une pression de 0,6 GPa, les modes de vibration de la phase II ont été détectés mais à cause du nombre élevé d'atomes au sein de la maille ces derniers n'ont pas été calculés.

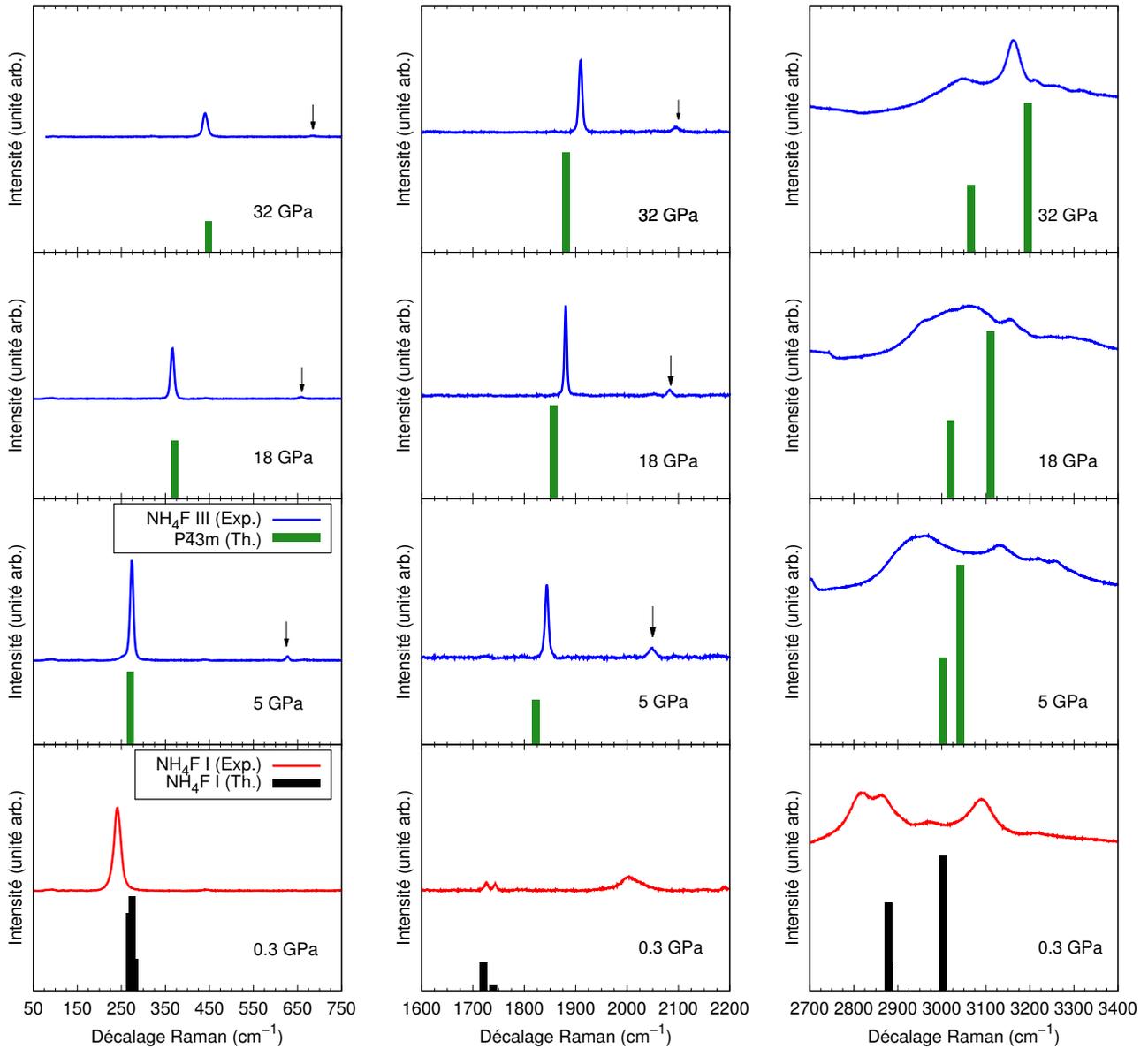
### Spectres de la phase I

Entre 50 et  $750\text{ cm}^{-1}$ , le spectre expérimental se limite à un mode de réseau dont la fréquence de vibration est environ égale à  $240\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre théorique comporte trois modes très proches les uns des autres, à  $\sim 267$ ,  $273$  et  $279\text{ cm}^{-1}$  qui semblent correspondre, avec un décalage fréquentiel acceptable, au mode mesuré. Le calcul prédit deux pics à  $\sim 1720$  et  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  en bon accord avec les deux fréquences détectées à  $\sim 1725$  et  $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, aucun mode théorique ne peut être associé au signal dont la fréquence de vibration est environ égale à  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Entre 2700 et  $3400\text{ cm}^{-1}$ , le spectre expérimental de la phase I comporte deux bandes centrées à  $\sim 2800$  et  $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ . Le pic présent autour de  $2800\text{ cm}^{-1}$  peut être interprété comme la présence de deux modes à  $2820$  et  $2865\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre calculé comporte deux signaux qui témoignent d'une élongation anti-symétrique des liaisons N-H aux fréquences de  $2880$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

### Comparaison des spectres de la structure $P\bar{4}3m$ avec les données expérimentales

À 5 GPa, le spectre expérimental se compose de deux modes de réseau, dont un premier très intense à  $\sim 275\text{ cm}^{-1}$  et un second moins intense à  $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ . À plus haute fréquence, un signal est observé à  $\sim 1845\text{ cm}^{-1}$  et un deuxième moins intense que le premier à  $\sim 2050\text{ cm}^{-1}$ . La région des hautes fréquences est caractérisée par une bande vibrationnelle très large, ce qui est typique des modes d'élongation N-H, comme nous l'avons montré dans une étude spectroscopique de l'ammoniac sous haute pression [130]. Le spectre Raman associé à la structure cubique  $P\bar{4}3m$  est en bon accord avec le spectre mesuré. Le calcul prédit un mode de réseau à  $270\text{ cm}^{-1}$  et un mode de flexion à  $1820\text{ cm}^{-1}$ . À haute fréquence, la théorie prédit deux modes d'élongation anti-symétriques à  $\sim 3000$  et  $\sim 3040\text{ cm}^{-1}$  alors qu'un signal est centré autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

En revanche, les modes de vibration détectés à  $\sim 630$  et  $\sim 2050\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas reproduits par le calcul du tenseur Raman de premier ordre. Une première possibilité serait d'envisager que la présence de tels signaux au sein du spectre expérimental soit dû à des effets à deux phonons. Une deuxième piste serait un effet de Raman résonnant, un cas particulier de l'effet Raman conventionnel qui intervient



**Figure 2.8** – Évolution des spectres Raman théoriques (0 K) et expérimentaux (300 K) à 0,3 ; 5 ; 18 et 32 GPa. Les spectres théoriques sont représentés par des barres et les courbes en traits continus représentent les spectres expérimentaux. De gauche à droite : modes de réseau, modes de flexion des ions  $\text{NH}_4^+$  et modes d'élongation des liaisons N-H. Les flèches indiquent la diminution de l'intensité de deux modes.

lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche de celle d'une transition électronique du composé étudié. D'une part, il n'y a aucune indication sur les spectres qui puisse être en lien avec cet effet. En général s'il y a un phénomène de résonance, on doit voir un changement notable des raies et des intensités. D'autre part, le laser qui a été utilisé pour l'expérience émet une lumière monochromatique verte et si un phénomène de résonance Raman avait eu lieu alors une transition électronique se serait produite dans le cristal et ce dernier absorberait fortement la lumière incidente. Le matériau aurait changé de couleur, ce qui n'a pas été observé. Enfin, le fluorure d'ammonium est connu pour être un fort isolant. Il est possible qu'il puisse s'agir d'un effet à deux phonons mais une autre explication peut être donnée.  $\text{NH}_4\text{F}$  est un composé hydrophile et malgré les traitements thermiques qui ont été effectués sur l'échantillon il est probable que du fluorure d'ammonium hydraté se soit piégé au sein de la structure ce qui donnerait lieu à des vibrations secondaires. L'intensité de ces vibrations étant très faible, la proportion d'une phase hydratée est cependant très faible devant la proportion de  $\text{NH}_4\text{F}$  pur.

Aux pressions de 18 et 32 GPa, on conserve un bon accord entre le calcul et l'expérience. Le spectre simulé se compose d'un pic à  $\sim 371 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$ ) à 18 GPa (32 GPa). Expérimentalement, un signal intense est détecté à  $\sim 362 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ) et un second dont l'intensité diminue avec la pression à  $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre de la structure cubique  $P\bar{4}3m$  prévoit un mode de flexion à  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1881 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre expérimental comporte un signal intense dont la fréquence de vibration est égale à  $\sim 1880 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1910 \text{ cm}^{-1}$ ) et un second est détecté à  $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2095 \text{ cm}^{-1}$ ). L'intensité de ce dernier diminue également avec l'augmentation de la pression. À 18 GPa (32 GPa) on prédit deux fréquences à  $\sim 3020$  (3067) et  $\sim 3110$  (3196)  $\text{cm}^{-1}$ . Expérimentalement, un mode d'élongation à environ  $3160 \text{ cm}^{-1}$  se démarque de la large bande mesurée à 32 GPa et pourrait correspondre au pic théorique obtenu à  $\sim 3196 \text{ cm}^{-1}$ .

Les modes de vibration de la structure  $P\bar{4}3m$  sont donc en bon accord avec les modes de vibration expérimentaux de la phase III. Revenons un instant sur la transition observée entre les glaces VII et VIII puisque le FAM présente une phase cubique désordonnée. La glace VIII est obtenue en refroidissant la glace VII et la température de transition entre les deux cristaux en fonction de la pression a été mesurée par Pruzan *et al.* [82, 83]. Avant  $\sim 7$  GPa, cette température est proche de 273 K et elle avoisine le zéro Kelvin à une pression de  $\sim 62$  GPa. Entre ces deux points, la température est plus ou moins une fonction linéaire de la pression. En s'appuyant sur les arguments avancés précédemment, on peut conjecturer qu'une transition similaire a lieu au sein de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

## 2.6 Transition ordre ( $\text{NH}_4\text{F V}$ ) - désordre ( $\text{NH}_4\text{F III}$ )

### 2.6.1 Étude par la spectroscopie Raman

Afin de répondre à la question d'une possible transition ordre-désordre, nous présentons dans cette partie les résultats d'une analyse des spectres Raman expérimentaux en fonction de la température. Avec l'appui de nos calculs, nous verrons que le FAM présente effectivement une transition de type ordre-désordre d'autant plus visible lorsque la température est abaissée.

#### Détection de la transition

Sur la Fig. 2.9(a) nous montrons l'évolution des modes de réseau et de flexion à 300 et 275 K pour différentes pressions : 2, 4 et 31 GPa. Il faut préciser que ces modes de vibration sont les modes intenses qui sont observés sur les spectres de la Fig. 2.8 dans les intervalles de fréquences compris entre 50-750 et 1600-2200  $\text{cm}^{-1}$ . L'évolution avec la température des modes de vibration d'élongation n'est pas montrée sur cette figure puisque leur allure générale demeure inchangée. En diminuant  $T$ ,

les Largeurs à Mi-Hauteur (LMH) [ou *full width at half maximum* (FWHM) en anglais] du mode de réseau et de flexion ont été mesurées et les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tab. 2.8.

**Tableau 2.8** – Évolution expérimentale de la LMH des modes de réseau et de flexion en fonction de la température.

Mode	$P$ (GPa)	LMH à 300 K ( $\text{cm}^{-1}$ )	LMH à 275 K ( $\text{cm}^{-1}$ )
Réseau	2	8,8	9,6
	4	8,4	17,4
	31	11,0	26,0
Flexion	2	5,1	4,7
	4	7,5	8,5
	31	7,4	16,0

À 2 GPa, les LMH des deux modes restent plus ou moins identiques à 300 et 275 K. En revanche, à une pression de 4 GPa, on remarque que la bande spectrale du mode de réseau s'élargit à basse température. L'élargissement du signal associé au mode de flexion est quant à lui plus difficile à quantifier mais la LMH à 300 K est légèrement plus faible qu'à 275 K. À 31 GPa, la LMH a augmenté pour les deux modes à 275 K et cet élargissement persiste jusqu'à 100 K. La diminution de la température s'accompagne donc d'un élargissement du signal spectral des deux modes de vibration à 4 et 31 GPa. De plus, on remarque que l'effet est davantage marqué sur le mode de réseau que sur le mode de flexion.

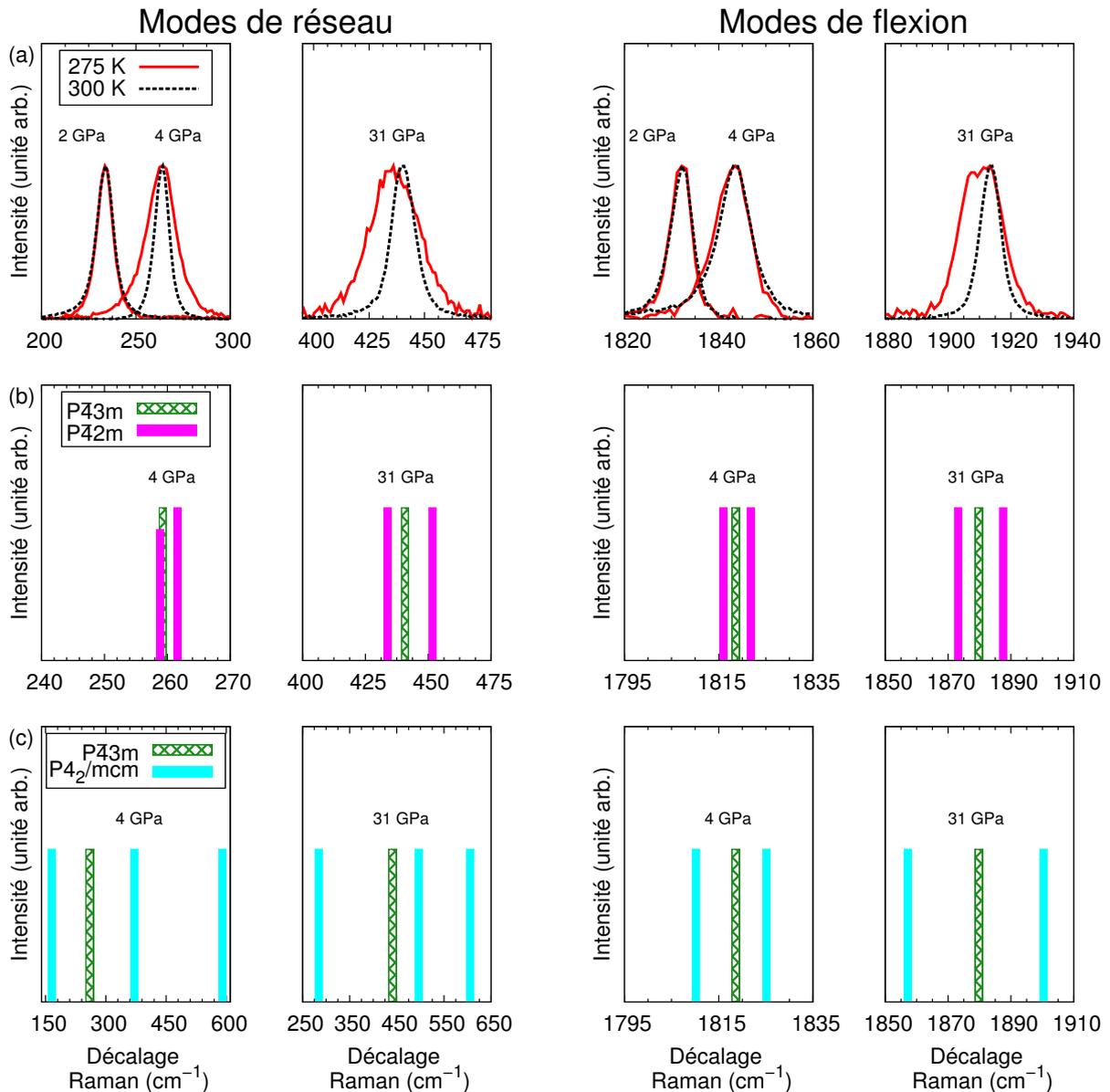
L'augmentation de la LMH des deux modes précédents confirme une transition de phase de la phase III cubique et désordonnée vers une phase de plus basse symétrie. De plus, l'augmentation vers les basses fréquences de la LMH du mode de flexion traduit un allongement de la maille cubique suivant un des trois axes. Ainsi, la phase III semble transiter vers une phase tétragonale entre 300 et 275 K. Nous nommons cette hypothétique nouvelle phase  $\text{NH}_4\text{F V}$ .

### Élaboration d'un modèle structural de la phase V : $P\bar{4}2m$

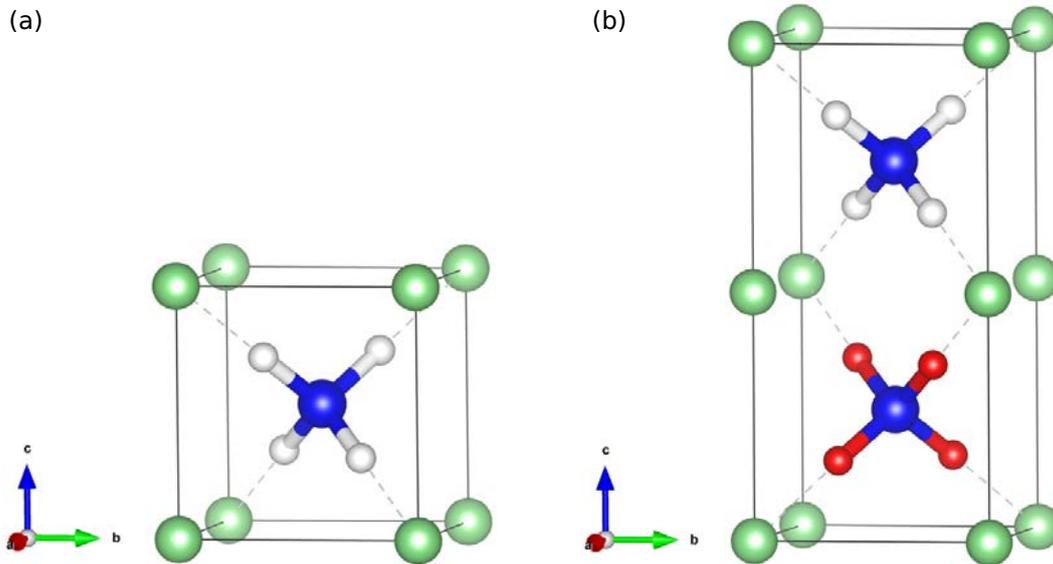
Afin de vérifier l'hypothèse précédente, nos collaborateurs ont réalisé une extrapolation d'un rapport  $c/a$ , notamment à partir des pics de diffraction de la Fig. 2.6(c). De 4 à 26 GPa, le rapport  $c/a$  évolue de 1,016 à 1,039, ce qui atteste le fait le système transite progressivement vers une phase quadratique avec la pression.<sup>4</sup> Par conséquent, la première idée a été de construire une structure quadratique à partir de la structure cubique prédite par la méthode AIRSS, tout en imposant à cette structure quadratique la loi d'évolution du rapport  $c/a$  en fonction de  $P$ . Cette structure tétragonale est faite d'une fu  $\text{NH}_4\text{F}$  et le groupe d'espace associé est  $P\bar{4}2m$  [Fig. 2.10(a)].

Sur la Fig. 2.9(b), nous montrons le spectre Raman théorique associé à cette structure et le résultat du calcul est intéressant. En effet, à 4 et 31 GPa nous obtenons une levée de la dégénérescence des modes de réseau et de flexion de la structure cubique  $P\bar{4}3m$ . Cette levée de la dégénérescence est compatible avec l'augmentation de la LMH des modes expérimentaux à 275 K. À une pression de 4 GPa, le mode de réseau associé à la structure cubique à une fréquence de vibration égale à  $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ . La simulation du spectre Raman du modèle quadratique révèle l'apparition de deux modes à 258 et  $261 \text{ cm}^{-1}$ . Le même effet est constaté pour le mode de flexion, l'abaissement de la symétrie de la maille cubique entraîne également l'apparition de deux modes de vibration dont les fréquences sont égales

4. Entre ces deux pressions, nous avons supposé que le rapport  $c/a$  évoluait linéairement en fonction de  $P$ .



**Figure 2.9** – (a) Spectres Raman expérimentaux des modes de réseau et de flexion. À 2 GPa, on ne voit pas de différence, dans la limite de précision expérimentale, entre les LMH des deux signaux à 300 K (ligne pointillée noire) et 275 K (ligne rouge continue). À 4 GPa et au-delà, les modes de vibration sont significativement plus larges à 275 K qu'à 300 K (l'effet reste cependant plus visible sur le mode de réseau), ce qui est la conséquence d'une baisse de la symétrie cristalline entre la température ambiante et 275 K. (b) Spectres Raman théoriques des structures  $P43m$  et  $P42m$ . La levée de dégénérescence des modes de réseau et de flexion observée dans le spectre du modèle quadratique explique l'élargissement des modes expérimentaux obtenu par une diminution de la température. (c) Spectres Raman théoriques des structures  $P43m$  et  $P42/mcm$ . Sur les spectres théoriques, toutes les intensités Raman ont été normalisées.



**Figure 2.10** – Images des structures  $P\bar{4}2m$  (a) et  $P4_2/mcm$  (b). La maille conventionnelle de la structure  $P\bar{4}2m$  contient un ion  $\text{NH}_4^+$  en configuration tétraédrique (pour cet ion, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc). La structure  $P4_2/mcm$  est faite d'un ion  $\text{NH}_4^+$  en configuration tétraédrique et d'un deuxième ion en configuration anti-tétraédrique (les atomes d'hydrogène sont colorés en rouge).

**Tableau 2.9** – Paramètres de maille et positions atomiques des structures  $P\bar{4}2m$  et  $P4_2/mcm$ .

$P\bar{4}2m$ à 30 GPa				
$(a; c; c/a)$ 2,942 Å ; 3,080 Å ; 1,047				
H	4n	0,2984	0,2984	0,6976
N	1b	0,5000	0,5000	0,5000
F	1a	0,0000	0,0000	0,0000
$P4_2/mcm$ à 30 GPa				
$(a; c; c/a)$ 2,942 Å ; 6,160 Å ; 2,094				
H	8o	0,7024	0,7024	0,6528
N	2d	0,5000	0,5000	0,2500
F	2a	0,0000	0,0000	0,0000

à  $\sim 1815$  et  $\sim 1825 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>5</sup> À 31 GPa, la levée de dégénérescence est plus marquée pour les deux modes.

### Proposition d'un second modèle structural : $P4_2/mcm$

Grâce aux calculs de spectres Raman de la structure tétragonale  $P\bar{4}2m$ , on comprend davantage l'origine de l'élargissement des signaux expérimentaux observés à 275 K. Cependant, on peut se demander si ce modèle quadratique reproduit correctement la transition. En effet, la structure du modèle est relativement simple et, en l'absence de données expérimentales de diffraction à basse température, un autre modèle quadratique a été élaboré. Ce deuxième modèle a été construit [Fig. 2.10(b)] afin d'envisager un autre scénario de la transition détectée expérimentalement. La structure candidate est faite de deux fu  $\text{NH}_4\text{F}$  au sein de la maille, et le long de l'axe  $c$ , deux ions  $\text{NH}_4^+$  sont disposés respectivement dans une configuration tétraédrique et anti-tétraédrique. Le modèle ainsi construit a comme groupe d'espace  $P4_2/mcm$ . Les positions atomiques et les paramètres de maille des deux modèles tétragonaux sont donnés dans le Tab. 2.9.

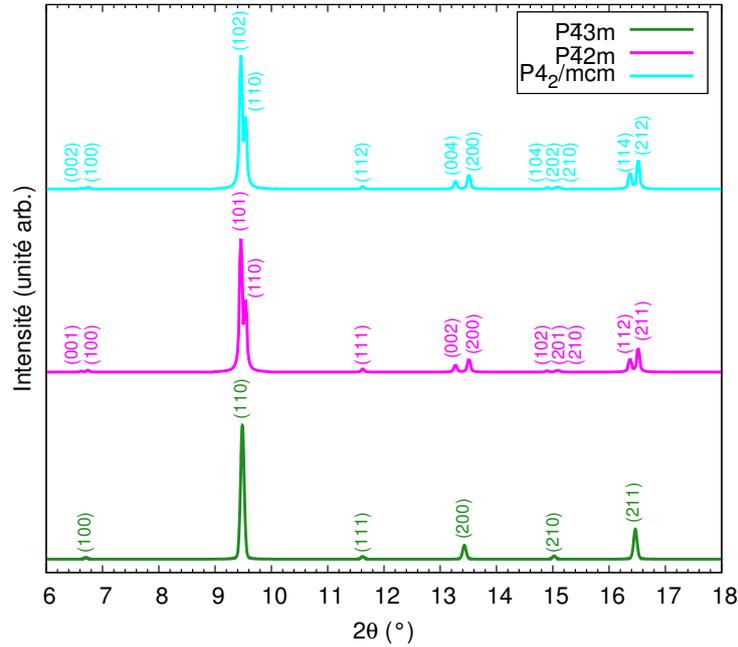
Le spectre Raman de ce second modèle quadratique a été calculé et il est présenté sur la Fig. 2.9(c). Il se compose de deux modes de flexion à 4 (31) GPa dont les fréquences de vibration sont égales à  $\sim 1810$  (1857) et  $\sim 1825$  (1900)  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, une levée de dégénérescence du mode de réseau de la structure cubique  $P\bar{4}3m$  n'est pas observée et il faut agrandir la fenêtre fréquentielle pour constater notamment l'apparition de trois modes aux fréquences de  $\sim 165$ , 370 et 590  $\text{cm}^{-1}$  à 4 GPa et  $\sim 285$ , 495 et 605  $\text{cm}^{-1}$  à 31 GPa. Si ce modèle prédit deux modes de flexion à 4 et 31 GPa, à basse fréquence le spectre s'enrichit de modes de réseau qui n'ont pas été détectés. Les modes à  $\sim 165$  et  $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$  à 4 GPa et les modes à  $\sim 285$  et  $\sim 605 \text{ cm}^{-1}$  à 31 GPa sont absents des spectres expérimentaux. L'apparition de trois modes de réseau à basse fréquence rend les spectres Raman théoriques incompatibles avec les spectres expérimentaux. De plus, nous verrons que le modèle quadratique construit avec 1 fu  $\text{NH}_4\text{F}$  est thermodynamiquement plus stable que le modèle prenant en compte les deux arrangements possibles des ions  $\text{NH}_4^+$ . Ce résultat est présenté dans la section 2.7.

### 2.6.2 Simulations de diffractogrammes des rayons X

Sur la Fig. 2.11, nous avons simulé le diffractogramme des trois structures suivantes :  $P\bar{4}3m$ ,  $P\bar{4}2m$  et  $P4_2/mcm$  pour comparer ces spectres à ceux présentés sur les Fig. 2.6(a) et 2.6(c). On remarque que l'allure des deux diffractogrammes des modèles tétragonaux est identique. D'une part, ceci s'explique par le fait que les rayons X sont insensibles à la présence d'atomes d'hydrogène. D'autre part, les deux modèles sont structurellement similaires puisque les atomes d'azote et de fluor sont positionnés sur les noeuds d'un réseau quadratique de type P.

Les diffractogrammes simulés des deux modèles tétragonaux présentent un faible dédoublement de la raie (110) présente sur le spectre de la structure cubique et qui correspond aux dédoublements observés sur la Fig. 2.6(c) lorsque la pression est supérieure à 6 GPa. Ainsi, l'augmentation des LMH à basse température est compatible avec la baisse de la symétrie cristalline observée à 292 K.

5. Au sein de la structure cubique ( $P\bar{4}3m$ ), le mode de réseau est 3 fois dégénéré et le mode de flexion est 2 fois dégénéré. L'allongement de l'axe  $c$  provoque une levée de la dégénérescence des deux modes. Au sein de la structure tétragonale ( $P\bar{4}2m$ ), il y a un mode de réseau qui est 2 fois dégénéré, il s'agit du mode dont la fréquence est la plus basse, et un mode à plus haute fréquence qui est 1 fois dégénéré. Enfin, chaque mode de flexion est 1 fois dégénéré.



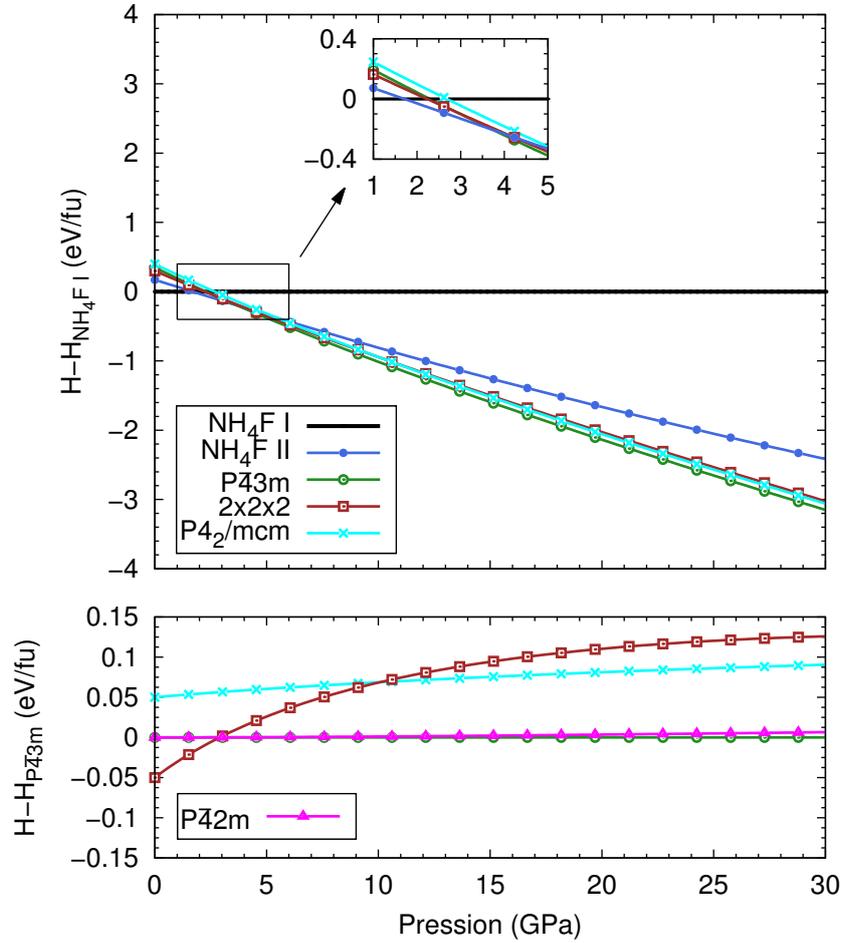
**Figure 2.11** – Diffractogrammes de rayons X simulés des structures  $P\bar{4}3m$ ,  $P\bar{4}2m$  et  $P4_2/mcm$  à 6 GPa. Les spectres des modèles quadratiques présentent un dédoublement de la plupart des pics de diffraction observés sur le diffractogramme de la structure  $P\bar{4}3m$ . Ce dédoublement des pics est caractéristique de la baisse de symétrie entre une structure cubique et une structure quadratique.

## 2.7 Stabilité thermodynamique

Dans les sections précédentes, nous avons construit une série de modèles structuraux afin d'être en mesure de comprendre les résultats de la diffraction des rayons X ainsi que ceux de la spectroscopie Raman. Ces modèles ont tous été élaborés à partir de la structure  $P\bar{4}3m$  et il est primordial d'analyser l'évolution de leur stabilité thermodynamique. La Fig. 2.12 montre l'évolution de leur enthalpie en fonction de la pression. Les valeurs de  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $E_0$  et  $V_0$  obtenues pour les deux modèles quadratiques et la super-maille ( $2 \times 2 \times 2$ ) ont été reportées dans le Tab. 2.10.

À basse pression, on vérifie de nouveau [Fig. 2.12(Figure du haut)] que les phases I et II ont successivement les enthalpies les plus basses. D'après la Fig. 2.12(Figure du bas), l'enthalpie de la structure tétragonale  $P\bar{4}2m$  se superpose à l'enthalpie de la structure cubique jusqu'à  $\sim 15$  GPa. La différence entre les deux courbes augmente faiblement à partir de 15 GPa et à 30 GPa elle vaut environ  $6 \text{ meV.fu}^{-1}$ . Cette légère hausse est manifestement causée par l'effet de la distortion tétragonale. Dans la section 2.6, un deuxième modèle tétragonal avait été construit afin d'envisager un autre scénario transitoire. On remarque que l'enthalpie de ce modèle, il s'agit de la courbe en cyan, s'avère être beaucoup plus élevée (environ  $\sim 50 \text{ meV.fu}^{-1}$ ) par rapport à l'enthalpie du modèle quadratique comportant une seule fu  $\text{NH}_4\text{F}$ . Il est possible d'invoquer une origine permettant d'expliquer cette hausse significative de  $H$ . La maille conventionnelle contient deux ions  $\text{NH}_4^+$  disposés le long de l'axe  $c$ , dont l'un est en configuration tétraédrique et l'autre ion est en configuration anti-tétraédrique. Un tel arrangement des deux ions au sein de la structure détruit la coordinence optimale autour des ions  $\text{F}^-$ . La courbe de  $H(P)$  associée à la structure  $P4_2/mcm$  permet non seulement de quantifier l'effet de la distortion tétragonale, mais donne également une estimation du coût énergétique associé à la rotation d'un ion ammonium au sein de la structure.

Enfin, si on s'intéresse à la stabilité thermodynamique de la super-maille de multiplicité  $2 \times 2 \times 2$ ,



**Figure 2.12** – Enthalpies par fu  $\text{NH}_4\text{F}$  des différentes phases du FAM en fonction de la pression. (Figure du haut) : Les enthalpies sont relatives à l’enthalpie de la phase I. Encadré : visualisation du domaine de stabilité de la phase II. (Figure du bas) : Les enthalpies sont relatives à l’enthalpie de la structure cubique  $P\bar{4}3m$ . Les courbes associées aux phases I et II ont été omises.

**Tableau 2.10** – Le module d’incompressibilité ( $B_0$ ), la dérivée première du module d’incompressibilité ( $B'_0$ ), l’énergie ( $E_0$ ) et le volume ( $V_0$ ) par fu  $\text{NH}_4\text{F}$  à 0 GPa. Les quatre paramètres ont été obtenus à partir d’un ajustement de l’énergie en fonction du volume suivant le modèle d’équation d’état de Murnaghan. Pour les phases I et II de  $\text{NH}_4\text{F}$  ainsi que pour la structure  $P\bar{4}3m$ , les résultats de l’ajustement sont donnés dans le Tab. 2.5.

Structure	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_0$ (eV.fu $^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ .fu $^{-1}$ )
$2 \times 2 \times 2$	36,57	4,25	-1001,71	38,27
$P\bar{4}2m$	46,52	4,32	-1000,66	36,49
$P4_2/mcm$	45,28	4,23	-1000,61	36,88

nous remarquons que le système est le moins stable à partir de  $\sim 11$  GPa. On note cependant que pour un petit intervalle de pression, compris entre 0 et 3 GPa, l'enthalpie de la super-maille est plus basse que l'enthalpie de la structure cubique. D'une part, ceci est dû au fait que le volume par fu de la super-maille est plus grand que le volume de la structure  $P\bar{4}3m$ . En conséquence, l'énergie de la super-maille se trouve être grandement diminuée et l'enthalpie est plus basse que l'enthalpie de référence. Lorsque la pression augmente et à partir de  $\sim 11$  GPa, on assiste à une hausse significative de  $H$ . Cette hausse est également causée par une modification, au sein de la super-maille, de la coordinence optimale des ions fluorure. L'augmentation du potentiel thermodynamique avec la pression est peu surprenante. Il s'agit d'un modèle structural prenant en compte un désordre orientationnel à température nulle ce qui représente une approximation du désordre de l'échantillon expérimental.

## 2.8 Prédiction à très haute pression : une analogie $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ conservée

Dans cette partie du chapitre, nous exposons les résultats apportés par des calculs de prédiction de structures effectués à plus haute pression que ceux qui ont été présentés dans la section 2.3. Ces résultats pourront être utilisés afin de guider les futures études expérimentales sur le FAM. Les calculs ont été réalisés aux pressions de 60, 100 et 200 GPa avec, au sein de la maille des structures générées aléatoirement, un total de 2 et 4 fu  $\text{NH}_4\text{F}$ .<sup>6</sup> Au total, 7120 structures ont été générées représentant un temps de calcul de 13 800 h. À une pression de 60 GPa, la structure cubique  $P\bar{4}3m$  est de nouveau la structure prédite comme étant la plus stable sur le plan thermodynamique. À 100 et 200 GPa, une structure quadratique est prédite dont le groupe d'espace est  $I4_1/amd$ . Cette structure apparaît comme une des structures métastables dans les résultats de la recherche effectuée à 60 GPa. La maille conventionnelle, qui est montrée sur la Fig. 2.13(a), contient 4 fu  $\text{NH}_4\text{F}$  et nous nommons cette nouvelle phase  $\text{NH}_4\text{F VI}$ .

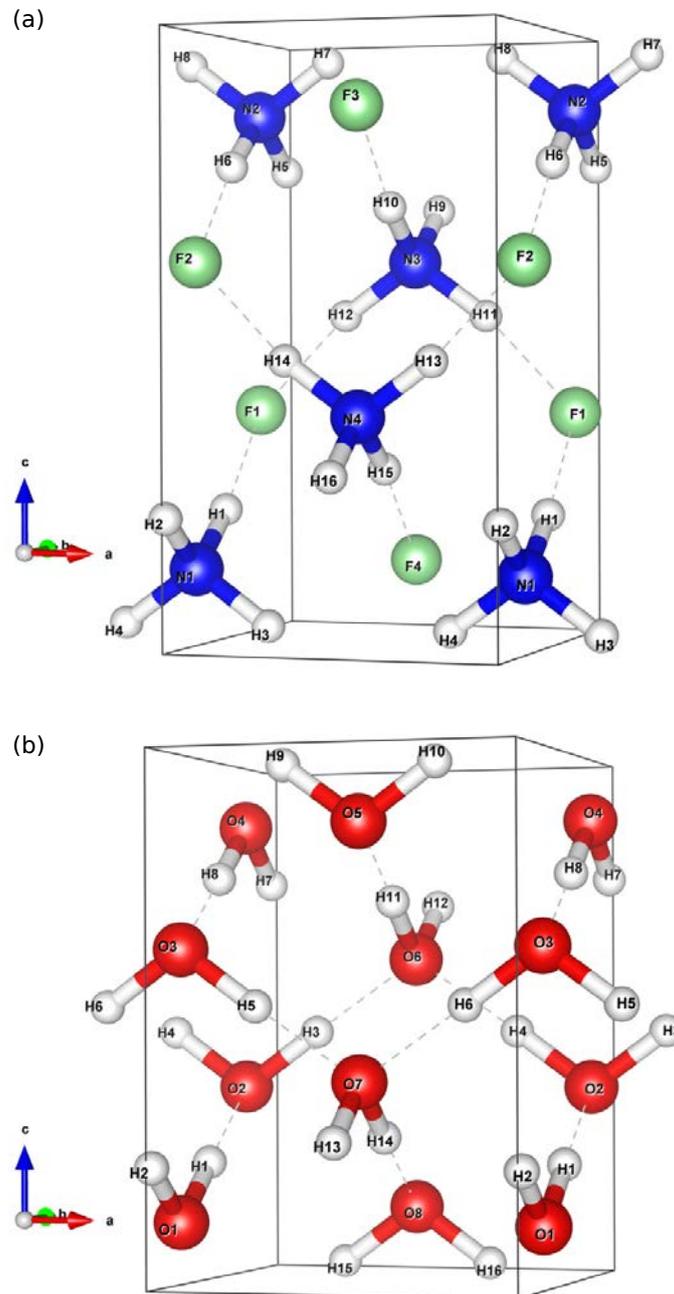
Cette structure est remarquablement intéressante puisque le groupe d'espace de la glace VIII [Fig. 2.13(b)] est également  $I4_1/amd$  et la maille conventionnelle est aussi quadratique. Les positions atomiques et les paramètres de maille des deux phases sont donnés dans le Tab. 2.11. Les distances interatomiques et les angles sont répertoriés dans le Tab. 2.12. La glace VIII est stable entre  $\sim 2$  et  $\sim 60$  GPa alors que la phase VI de  $\text{NH}_4\text{F}$  s'avère être thermodynamiquement favorable à plus haute pression, mais cette nouvelle structure prédite pointe de nouveau une proximité des diagrammes de phase de  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons évoqué la question de la symétrisation du FAM. En effet, si  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  présentent une transition ordre-désordre et, si un analogue structural de la glace VIII est prédit au sein de  $\text{NH}_4\text{F}$  alors il faut effectivement se poser la question de la possible symétrisation du composé. La seule possibilité d'obtenir un état symétrique du FAM serait de soumettre le matériau à des pressions colossales. Notre curiosité nous a poussé à donner une estimation de la pression à partir de laquelle  $\text{NH}_4\text{F}$  symétrise et nous avons réalisé des calculs d'optimisation de géométrie avec la structure  $P\bar{4}3m$  entre 300 et 900 GPa. En visualisant simplement la structure optimisée à  $\sim 850$  GPa, nous avons remarqué que les atomes d'hydrogène étaient positionnés au milieu des distances  $\text{N}\cdots\text{F}$ . Cependant, une telle pression ne peut pas être atteinte expérimentalement.

## 2.9 Discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'étude du FAM sous haute pression en vue d'en explorer le diagramme de phases par l'utilisation de différentes méthodes *ab initio* en parallèles

6. De nouveau, les structures candidates ont fait l'objet d'une répartition aléatoire, au sein de leur maille, des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{F}^-$  préalablement construits.



**Figure 2.13** – (a) : Structure de la phase VI de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Chaque ion  $\text{NH}_4^+$  est en coordination 4 avec des ions  $\text{F}^-$ . Tout comme la construction de la phase I de  $\text{NH}_4\text{F}$  qui est possible à partir de la structure de la glace Ih, il est également possible de construire “à la main” la phase VI à partir de la glace VIII. Pour ce faire, on remplace un atome d’oxygène sur deux par un atome d’azote, les atomes d’oxygène restants sont remplacés par des atomes de fluor. Enfin, on finalise la construction des ions ammonium en positionnant des atomes d’hydrogène autour des atomes d’azote dans le but de former les liaisons hydrogène  $\text{N-H} \cdots \text{F}$ . (b) : Structure de la glace VIII de  $\text{H}_2\text{O}$ . Chaque molécule d’eau reçoit et donne deux liaisons hydrogène.

**Tableau 2.11** – Paramètres de maille et positions atomiques de  $\text{NH}_4\text{F}$  VI et de la glace VIII.

(NH <sub>4</sub> F VI) $I4_1/amd$ à 50 GPa				
$(a; c; c/a)$ 3,754 Å ; 6,739 Å ; 1,795				
H1	16h	0,0000	0,4728	0,2147
N1	4a	0,0000	0,2500	0,1250
F1	4b	0,0000	0,7500	0,3750
(Glace VIII) $I4_1/amd$ à 50 GPa				
$(a; c; c/a)$ 3,986 Å ; 5,671 Å ; 1,422				
H1	16h	0,0000	0,4597	0,2256
O1	8e	0,0000	0,2500	0,1171

**Tableau 2.12** – Tableau récapitulatif des distances interatomiques (Å) et angles (°) à 50 GPa.

NH <sub>4</sub> F VI		Glace VIII	
N1... F1	2,522	O1... O2	2,445
N1-H1	1,032	O1-H1	1,036
F1... N3... F1	96,17	O2... O6... O2	109,15
N1... F1... N3	116,49	O1... O2... O6	109,63
H1-N1-H2	108,29	H1-O1-H2	107,56
H2-N1-H3	109,18	H6-O2-H7	109,80
N1-H1... F1	169,78	O1-H1... O2	178,62

d'expériences conduites par une équipe de l'IMPIC. Les résultats présentés auparavant ont pointé une similarité du diagramme de phases du FAM et celui de la glace d'eau.

Premièrement (section 2.4), les calculs de prédiction de structures ont systématiquement prédit, entre 9 et 30 GPa, une structure de type CsCl avec au sein de la maille cubique 1 fu  $\text{NH}_4\text{F}$ . Une comparaison [Fig. 2.6(a)] entre un diffractogramme expérimental à 6 GPa (292 K) et le diffractogramme simulé de cette structure théorique a permis de confirmer que la maille élémentaire de l'échantillon était cubique à cette pression.

L'équation d'état expérimentale a été comparée à l'équation d'état calculée de la structure  $P\bar{4}3m$  [Fig. 2.6(b)]. Cette étude a permis de montrer qu'il était impossible de reproduire l'évolution du rapport expérimental  $a/a_0$  en fonction de  $P$  à partir d'une structure ordonnée. Pour reproduire l'équation d'état expérimentale, il a été nécessaire de construire un modèle de super-maille approximant le désordre orientationnel. L'équation d'état de la structure désordonnée a reproduit, en bon accord, les données des expériences. Ainsi, la phase III découverte partiellement par Nabar *et al.* [119] est en réalité une phase désordonnée du point de vue des sites protoniques.

Une analyse plus approfondie mais tout de même limitée de l'évolution des diffractogrammes en fonction de la hausse de pression a dévoilé une transition de phase structurale [Fig. 2.6(c)]. Cette analyse a révélé un dédoublement de la raie (110) lorsque la pression augmente à 292 K et expliquant ainsi le décalage observé à 22 GPa entre les données expérimentales et le modèle d'équation d'état théorique.

Deuxièmement (section 2.5), une étude comparative entre des spectres Raman expérimentaux (300 K) et théoriques a été réalisée. Nous avons montré que les spectres calculés étaient en bon accord avec les spectres observés. Notamment, les spectres Raman calculés pour la structure cubique prédite par la méthode AIRSS présentent les deux modes de réseau et de flexion les plus intenses détectés par l'expérience, et ce à 5, 18 et 32 GPa.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la température sur les modes de réseau et de flexion dans la section 2.6. L'augmentation de la LMH des modes en question lorsque la température est diminuée de 300 à 275 K semblait indiquer une transition de phase et plus particulièrement une baisse de la symétrie cristalline entre les deux températures. En se basant sur la transition ordre-désordre entre les glaces VIII et VII, et sur l'interprétation des pics de diffraction de la Fig. 2.6(c), nous avons calculé le spectre Raman de deux structures tétraogonales. À la différence de  $\text{H}_2\text{O}$  où au sein de la glace VIII le rapport  $c/a$  est inférieur à 1, la phase basse température est également quadratique mais le rapport  $c/a$  est supérieur à 1.

Pour l'un des deux modèles tétraogonaux, nous avons observé une levée de dégénérescence du mode de réseau et du mode de flexion propre à la structure cubique ( $P\bar{4}3m$ ). Cette levée de dégénérescence des modes en question a permis d'expliquer l'augmentation de la LMH des modes à 275 K, entre 4 et 31 GPa. L'augmentation de la largeur des bandes spectrales traduit une transition de phase opérant entre la phase III cubique et désordonnée en une phase tétraogonale ordonnée, la phase V.

La simulation du diffractogramme de la structure tétraogonale  $P\bar{4}2m$  a montré un dédoublement de la raie (110) également constaté sur les diffractogrammes de la Fig. 2.6(c). Ainsi, le changement de compressibilité observé à 292 K sur l'équation d'état expérimentale est causé par la transition entre la phase III et la phase V. En outre, la température de transition entre les phases III et V est, si ce n'est égale, visiblement proche de 292 K.

## 2.10 Conclusions et perspectives

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier un système cristallin ionique  $\text{NH}_4\text{F}$ , par plusieurs méthodes *ab initio* couplées à une expérience de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman. La synergie

théorie-expérience a permis d'apporter une plus-value par rapport aux précédents travaux de recherche. Une transition de type ordre-désordre a été révélée et une nouvelle phase tétragonale a été découverte, il s'agit de la phase V.

Suite à cette étude, il serait particulièrement intéressant de réaliser une seconde expérience de diffraction des rayons X au-delà de 292 K, ceci permettrait de révéler par la diffraction, et non par la spectroscopie Raman si la phase III est effectivement stable à une température légèrement supérieure à 292 K. Une étude fine en température sera entreprise afin de déterminer précisément la ligne de transition entre les phases III et V. Par la présence d'atomes d'hydrogène au sein du matériau et en guise de perspective, il apparaît comme capital de préparer une expérience de diffraction des neutrons avec des échantillons deutérés. La diffraction des neutrons permettrait notamment d'attester nos dires concernant le désordre de position des protons dans la phase III.

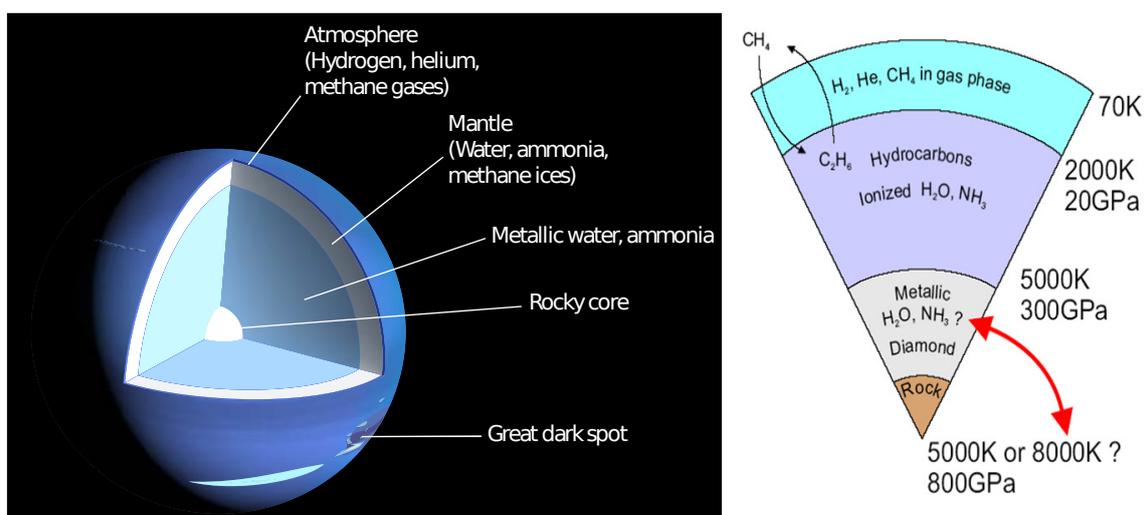
Enfin, sur la base des derniers calculs de prédiction dont il a été question dans la section 2.8, il serait intéressant d'explorer le diagramme de phases jusqu'à des pressions de l'ordre de la centaine de gigapascal afin de révéler si oui ou non, un analogue structural de la glace VIII peut être découvert.

# Propriétés exotiques du mélange $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous pression

## 3.1 Introduction

### 3.1.1 Planétologie des glaces moléculaires

Le manteau des planètes géantes telles que Neptune, Uranus, Saturne et Jupiter est riche en composés moléculaires tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , He,  $\text{CH}_4$  et  $\text{NH}_3$  [131–133]. En particulier, une couche constituée de glaces d’ammoniac (8 %), d’eau (56 %) et de méthane (36 %) est présente dans le manteau de ces astres. Dans cette couche, les composés seraient soumis à des pressions comprises entre 20 et 800 GPa et des températures entre 2000 et 5000 K. La Fig. 3.1 ci-dessous est une coupe du manteau de Neptune indiquant les conditions thermodynamiques extrêmes auxquelles les composés sont soumis. La planète est caractérisée par une épaisse atmosphère d’hydrogène et d’hélium. La couche supérieure du manteau serait riche en eau, ammoniac et méthane gelés. D’après une étude de Eggert *et al.* [134], la basse couche pourrait héberger des océans d’hydrocarbures où flotteraient des sortes d’icebergs faits de diamant. Enfin, Neptune posséderait un noyau solide de silicates et de fer.

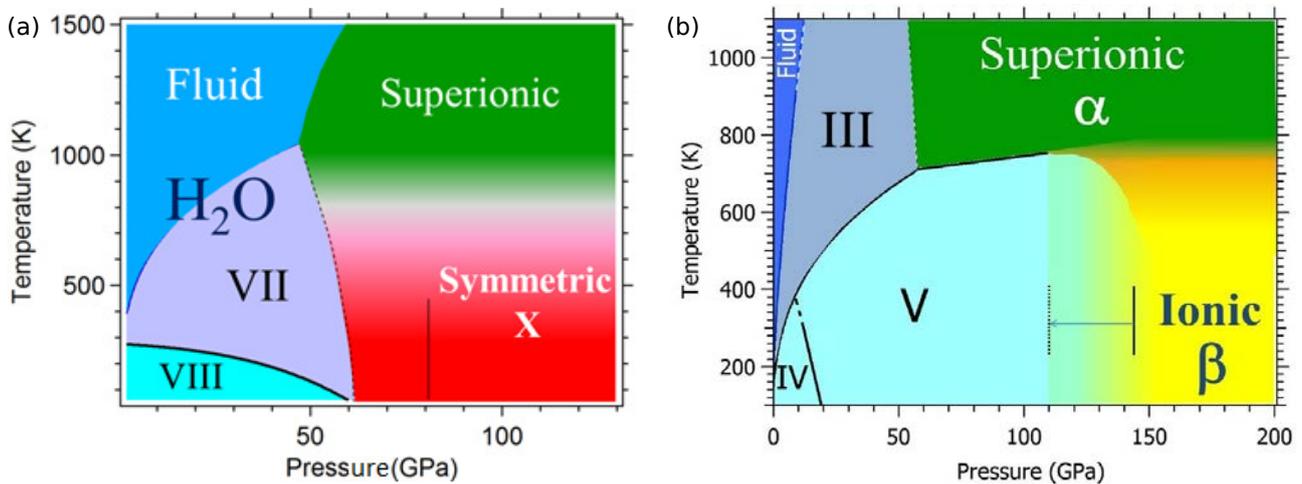


**Figure 3.1** – Coupe (gauche, lien de l'image : <http://solarstory.net/planets/neptune>) et composition chimique détaillée (droite, figure de C. Cavazzoni [135]) du manteau de Neptune.

Ces géantes gazeuses sont entourées d'une multitude de satellites naturels dont, par exemple, Europe et Ganymède qui sont des lunes de Jupiter. Titan est le plus grand des satellites de Saturne avec une atmosphère riche en diazote et en méthane. L'activité météorologique est estimée comme étant similaire (pluies, vents, *etc.*, ...) à celle sur Terre [136], la température moyenne est de 94 K avec une pression de 1,4 atm. La sonde Huygens, envoyée en 2004, a révélé la présence de lacs d'hydrocarbures [137] et d'un océan liquide 45 ( $\pm 15$ ) km sous la surface [138]. L'océan serait majoritairement composé de sels inorganiques, comme le sulfate d'ammonium  $[(\text{NH}_4^+)_2, \text{SO}_4^{2-}]$ , mélangés à de l'ammoniac et de l'eau ce qui, pour certains auteurs, ferait de ce mélange un milieu potentiel pour le développement de la vie [139–141]. À cette profondeur, les conditions thermodynamiques sont relativement douces puisque la pression serait comprise entre 0,1 et 0,5 GPa et  $262 < T < 270$  K. Sous cet océan interne, on suppose la présence d'une fine couche de glace composée d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) [142, 143] ( $0,5 < P < 1,3$  GPa et  $270 < T < 320$  K). Ainsi, le manteau de Titan est différencié en plusieurs couches avec un noyau rocheux de 3400 km de diamètre.

### 3.1.2 Les glaces denses d'eau, ammoniac et méthane : état de l'art

La connaissance des propriétés de composés moléculaires dans des conditions extrêmes de température et de pression pourrait permettre de mieux appréhender la dynamique des corps célestes et apparaît clairement comme indispensable à une meilleure appréhension de notre univers. La découverte de la présence de molécules a motivé toute une communauté de chercheurs quant à l'étude de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$  sous haute pression et haute température. Or, l'étude expérimentale de tels composés est rendue difficile dans ces conditions thermodynamiques, et il s'avère utile de coupler les expériences à des simulations. Dans ce qui suit, nous allons présenter l'état des connaissances sur les différentes formes de glace de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . Les diagrammes de phase des deux composés, à très haute pression et très haute température, sont respectivement présentés sur les Fig. 3.2(a) et (b).



**Figure 3.2** – Diagramme de phases de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  à haute pression et haute température. (a) : L'eau existe sous trois états exotiques dénommés moléculaire (phases VII, VIII), symétrique (X) et superionique. Figure de S. Ninet. (b) : L'ammoniac est caractérisé par les phases moléculaire (III, IV et V), ionique ( $\beta$ ) et superionique ( $\alpha$ ). Les traits verticaux à  $\sim 110$  et  $\sim 140$  GPa indiquent respectivement les transitions de type ionique-moléculaire puis moléculaire-ionique détectées en décompression et compression à 300 K. Figure de Ninet *et al.* [130].

## H<sub>2</sub>O : états moléculaire, symétrique et superionique

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction du chapitre 2, l'eau existe sous une quinzaine<sup>1</sup> de formes moléculaires différentes qui ont fait l'objet d'un grand nombre d'études depuis des décennies [78, 80, 81, 93–102] notamment, la phase VIII qui est stable à basse température et ordonnée alors que la glace VII, stable à haute température, est désordonnée. La ligne de transition VII-VIII fut déterminée par Pruzan *et al.* [82, 83], qui démontra l'instabilité de la phase VIII au-delà de 62 GPa (resp. 72) dans H<sub>2</sub>O (resp. D<sub>2</sub>O).

Outre le fait que la glace d'eau a la particularité de présenter une transition ordre-désordre, elle présente également une transition d'un état moléculaire vers un état symétrique au sein duquel il n'est plus possible de différencier une liaison covalente d'une liaison hydrogène. Au sein de cette phase symétrique, les protons sont localisés au milieu des liaisons O···O. Cette transition de phase structurale, opérant entre la glace VII désordonnée et la glace X<sup>2</sup>, fut initialement prédite par Holzapfel en 1972 [103]. Des expériences de spectroscopie infrarouge [104–108] et Raman [86] ont confirmé que cette transition se produit à ~65 GPa et à température ambiante. Ces expériences ont toutes montré une diminution significative de la fréquence de vibration du mode d'élongation O-H à la transition.

En parallèle de travaux expérimentaux, des études théoriques ont été réalisées afin de reproduire cette transition par des simulations. Dans une étude *ab initio* de Bernasconi *et al.* [144], la pression de symétrisation est estimée à ~100 GPa à 300 K. Cette surestimation de la pression de transition de transition dans leurs calculs est due à un traitement classique des protons par la méthode de la dynamique moléculaire *ab initio*. Les calculs de Benoit *et al.* [145], plus sophistiqués, ont cependant permis de reproduire cette transition vers 72 ou 102 GPa selon que le proton est traité d'une façon quantique ou classique. Enfin, une étude récente [146] a confirmé les résultats de Benoit *et al.* quant à une symétrisation vers 65 GPa si le proton est traité quantiquement.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* réalisées par Cavazzoni *et al.* [147] ont prédit une phase superionique de l'eau à  $P \gtrsim 20$  GPa et  $T \gtrsim 2000$  K. Dans cet état de la matière, les protons diffusent au sein d'un réseau d'atomes d'oxygène selon un mécanisme de Grotthuss [148]. Cette forme de glace est souvent qualifiée comme un état liquide, du point de vue des protons, et solide car les positions des atomes d'oxygène demeurent figées autour des noeuds du réseau cristallin, hormis les vibrations autour de leur position d'équilibre.

Ces résultats ont suscité un vif intérêt de la communauté autour de cette phase superionique. On trouve dans la littérature une étude réalisée par Goncharov *et al.* [149] dont les expériences ont été assistées par des calculs de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello. Les auteurs ont confirmé la présence d'une phase superionique de l'eau pour  $P \gtrsim 47$  GPa et  $T \gtrsim 1000$  K, ce qui bien plus bas que la température prédite par Cavazzoni *et al.* Une analyse du mode de vibration d'élongation des liaisons O-H a été effectuée en spectroscopie Raman. Un élargissement et une diminution de l'intensité du mode en question ont été observés. Cet élargissement est directement relié à la durée de vie des liaisons covalentes O-H qui diminue lorsque le système transite vers un état superionique. Enfin, on trouve dans la littérature des travaux théoriques plus récents qui ont été réalisés afin d'étudier cet état exotique de l'eau [150–153].

## NH<sub>3</sub> : états moléculaire, ionique et superionique

Le diagramme de phases de l'ammoniac (Fig. 3.2(b)) a également été sujet à plusieurs travaux de recherche. La phase I correspond au solide stable à pression ambiante pour des températures in-

1. La phase X n'est pas considérée comme une phase moléculaire.

2. Il est à noter que la glace X est isosymétrique de la glace VII.

féériques à 220 K. Sa structure a été étudiée par diffraction des neutrons [154, 155], elle possède une symétrie cubique ordonnée avec quatre molécules par maille. En comprimant le liquide à  $\sim 260$  K, une nouvelle phase est formée, nommée phase III [156], dont la structure est cubique et désordonnée du point de vue des sites protoniques. En comprimant la phase III à plus haute pression (3,6 GPa à 300 K), on forme la phase IV ordonnée dont la maille est orthorhombique [157]. Enfin, une transition de phase isostructurale a lieu à 12 GPa (18 GPa pour  $\text{ND}_3$ ) entre la phase IV et la phase V [158].

En 2008, Pickard et Needs ont réalisé des calculs de prédiction de structures avec la méthode AIRSS entre 10 et 1000 GPa [159]. Ces calculs ont prédit des structures cristallines ioniques avec, au sein de la maille des cations  $\text{NH}_4^+$  et des anions  $\text{NH}_2^-$ . Ainsi, l'ammoniac moléculaire devient instable sous l'effet de l'augmentation de la pression et le système s'ionise par un mécanisme de transfert de proton. En évaluant l'enthalpie des différentes phases prédites en comparaison de l'enthalpie des formes moléculaires connues de l'ammoniac, Pickard *et al.* proposent une transition de type moléculaire-ionique à 90 GPa.

L'ionisation de  $\text{NH}_3$  a été confirmée quelques années plus tard par une étude expérimentale et théorique à laquelle nous avons participé et qui a fait l'objet d'une publication dans le journal *Phys. Rev. B* [130]. À la différence des prédictions théoriques de 2008, la transition a été détectée en spectroscopie Raman et infrarouge à  $\sim 140$  GPa (300 K). La présence d'une phase ionique, nommée phase  $\beta$  sur la Fig. 3.2(b), a été confirmée jusqu'à 200 GPa en compression et 110 GPa en décompression. D'après les données de la diffraction des rayons X, la phase  $\beta$  est composée de deux phases cristallines ioniques de groupe d'espace  $Pma2$  et  $Pca2_1$ . Nos calculs *ab initio* ont montré que ces structures étaient thermodynamiquement stables à partir de 100 GPa. La formation de cristaux ioniques au sein de l'ammoniac a également été l'objet d'une autre publication [160].

Si l'existence d'une phase ionique de l'ammoniac a été confirmée sur le plan expérimental, il faut noter que pour l'eau, aucune phase ionique n'a été découverte. Le coût enthalpique de formation d'un complexe  $\text{NH}_4^+.\text{NH}_2^-$ , à partir de 2 molécules de  $\text{NH}_3$ , est de 0,9 eV d'après la référence [161]. En revanche, l'enthalpie de formation d'une paire ionique de type  $\text{H}_3\text{O}^+.\text{OH}^-$  est égale à 1,5 eV par fu.<sup>3</sup> La création de paires ioniques au sein de la glace d'eau n'est possible que si la pression atteinte est suffisamment élevée afin de diminuer la barrière énergétique, et ainsi permettre un transfert de charge entre deux molécules. Wang *et al.* [162] ont proposé plusieurs phases ioniques de l'eau stables à partir de 1400 GPa grâce à des calculs de prédiction de structures.

Un état de la matière que l'eau et l'ammoniac ont en commun est l'état superionique. En effet, l'étude de Ninet *et al.* [163] est une preuve expérimentale et théorique qui montre que l'ammoniac est un solide superionique pour  $P \gtrsim 57$  GPa et  $T \gtrsim 700$  K. Sur la Fig. 3.2(b), il s'agit de la phase  $\alpha$ . La présence d'une telle phase au sein de l'ammoniac se tiend à plus basse température que dans l'eau ( $P \gtrsim 47$  GPa et  $T \gtrsim 1000$  K). En revanche, aucune étude ne fait mention de l'existence d'une phase symétrique dans  $\text{NH}_3$ .

### **$\text{CH}_4$ : vers une dissociation sous haute pression et haute température**

L'eau et l'ammoniac sont présents dans les couches externes du manteau de Neptune alors que les couches plus profondes et proches du noyau seraient composées de méthane. Tout comme l'eau et l'ammoniac,  $\text{CH}_4$  a fait l'objet de travaux de recherche en conditions thermodynamiques extrêmes qu'il convient de notifier, même si ce dernier n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse. En 1997, une étude théorique de Ancilotto *et al.* [164] prédit une dissociation du méthane à partir de 100 GPa et 4000 K en un mélange d'hydrocarbures ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et d'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ). Deux années après l'étude de Ancilotto *et al.*, des expériences [165] conduites sous haute pression ( $10 < P < 50$

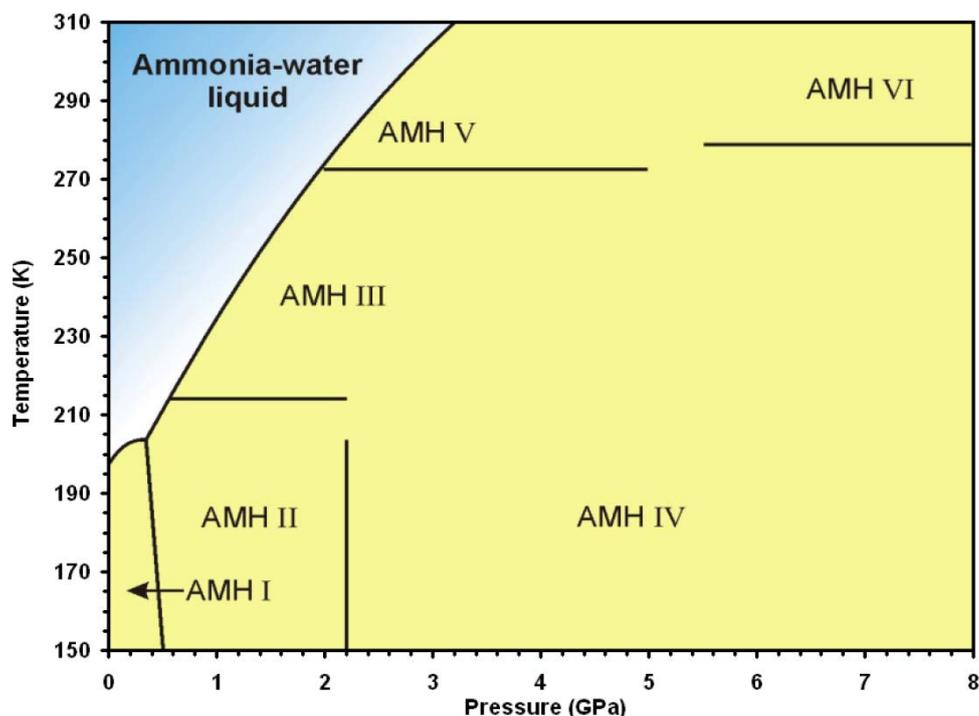
---

3. Estimations à pression ambiante.

GPa) et haute température ( $2000 < T < 5000$  K) ont révélé que le méthane se dissociait pour former des complexes polymériques et une structure de type diamant. En 2011, les travaux de Lee *et al.* [166] ont eu pour objet l'étude du mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire de type Car-Parrinello.

Les diagrammes de phase de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  étant bien connus jusqu'à des pressions de plusieurs centaines de gigapascals et des températures de plusieurs milliers de degrés Kelvin, nous nous sommes donc intéressés aux propriétés du mélange cristallin, en proportion équimolaire (1:1), de l'eau et de l'ammoniac. La question est de savoir si les différents états exotiques des glaces pures persistent dans le mélange et si oui, dans quelles conditions thermodynamiques ? Avant de présenter nos résultats sur l'étude de l'ammoniac monohydraté (AMH), nous présentons dans la section suivante les différents travaux théoriques et expérimentaux qui ont été réalisés sur le sujet.

### 3.1.3 Diagramme de phases de l'AMH



**Figure 3.3** – Diagramme de phases du mélange  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en proportion 1:1. Figure de A. D. Fortes [77].

Le diagramme de phases de l'AMH connu au début de ce travail est présenté sur la Fig. 3.3. Il se compose de six phases cristallines notées de I à VI et de la phase fluide. En 1959, Olovson et Templeton [167] ont synthétisé la phase I (AMH I) à une température de 194 K et à pression ambiante. Cette phase possède une symétrie orthorhombique de groupe d'espace  $P2_12_12_1$ , la structure est ordonnée avec 4 molécules d'eau et 4 molécules d'ammoniac soit 4 fu  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  par maille. En 2000, les travaux de Loveday *et al.* [168] ont confirmé la symétrie cristalline de la phase I en utilisant la diffraction des neutrons et des études de spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin d'en étudier les modes de vibration [169, 170]. La courbe de fusion de l'AMH a été déterminée par Koumvakalis *et al.* [171, 172] ainsi que par Boone *et al.* [173] entre 0 et 6 GPa et pour  $T$  allant de 120 à 450 K. La découverte de la phase II (AMH II) a été attribuée à Hogenboom *et al.* [174, 175]. Sa structure complexe a été confir-

mée dans deux articles récents de Fortes *et al.* [176,177] en alliant la diffraction des neutrons avec des calculs de prédiction de structures par la méthode AIRSS. À 0,5 GPa et à 180 K, la maille est orthorhombique ( $Pbca$ ) et contient 16 fu  $\text{ND}_3\cdot\text{D}_2\text{O}$ . Bien que le domaine de stabilité thermodynamique des phases III (AMH III) et IV (AMH IV) ait été établi [178], les structures cristallographiques des deux phases demeurent inconnues. Récemment, l'étude par diffraction des neutrons de Wilson *et al.* [179] a permis de révéler la structure de la phase V (AMH V) par une compression du liquide jusqu'à 3,5 GPa (300 K). La phase V est un mélange de glace VII et d'une structure monoclinique ( $P2_1/c$ ) dont la concentration au sein de la maille est de deux molécules d'ammoniac pour une molécule d'eau.

### AMH VI : un cristal moléculaire avec deux types de désordre

La phase VI (AMH VI) demeure la phase cristalline stable aux plus hautes pressions du diagramme de phases de la Fig. 3.3. Cette phase a été découverte par Loveday *et al.* [180] au cours d'une expérience de diffraction des neutrons à 6,5 GPa. Ils ont montré que la phase VI cubique est non seulement désordonnée du point de vue des sites protoniques, mais présente également un désordre substitutionnel (désordre de position des atomes d'oxygène et d'azote). Afin d'ajuster les données issues de la diffraction, Loveday et ses collaborateurs ont élaboré un modèle structural de la phase VI. Ce modèle est présenté sur la Fig. 3.4, les positions atomiques et les paramètres de maille correspondants sont donnés dans le Tab. 3.1.

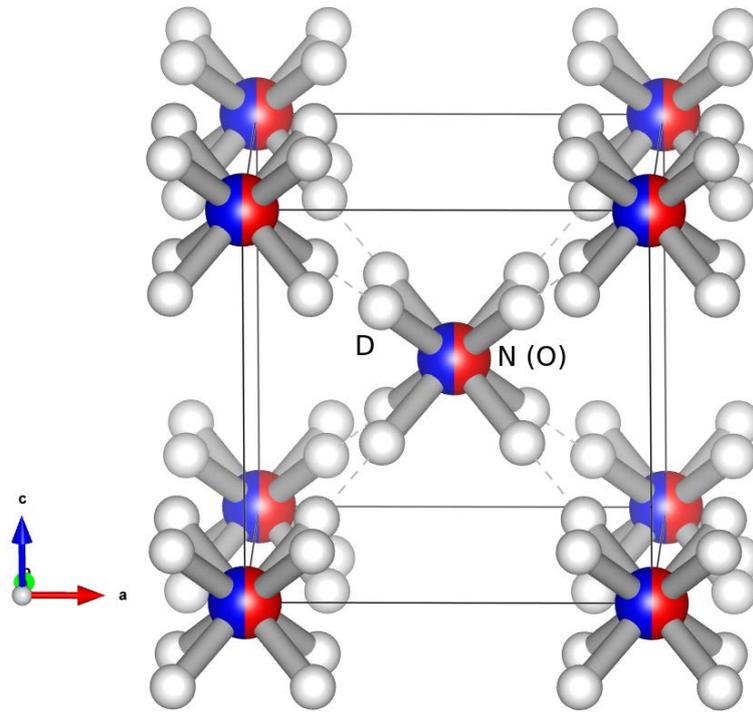
D'une part, pour justifier le désordre substitutionnel au sein du modèle, les auteurs ont supposé que les atomes d'azote et d'oxygène puissent occuper le centre (0,5;0,5;0,5) et les sommets (0,0,0) d'une boîte cubique dont le paramètre de maille  $a$  est égal à 3,272 Å. La probabilité de présence des deux atomes est égale à 50 % au centre de la maille cubique et elle vaut 50 % sur les sommets. D'autre part, les atomes de deutérium sont positionnés sur deux sites cristallographiques. Premièrement, ces atomes peuvent occuper les sites 16f ( $x, x, x$ ) avec  $x = L/\sqrt{3}a$  et  $L$  qui correspond à la distance N(O)-D égale à 0,972 Å. Ainsi, les liaisons N(O)-D correspondantes sont orientées suivant des arrangements tétraédrique ( $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}1]$  et  $[\bar{1}11]$ ) et anti-tétraédrique ( $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) autour des atomes d'azote et d'oxygène. Deuxièmement, d'autres atomes de deutérium occupent les sites 24h ( $x', x', 0$ ) avec  $x' = L/(\sqrt{2}a)$ . Les liaisons N(O)-D associées sont orientées suivant les directions  $\langle 110 \rangle$ . Le modèle structural élaboré peut être décrit par le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ .

Cette forme de glace moléculaire est donc un alliage doublement désordonné que Loveday *et al.* supposent stable jusqu'à très haute pression. La découverte de la phase VI de l'AMH pointe donc un diagramme de phases du mélange qui s'avère complexe dans des conditions thermodynamiques relativement basses. En effet, aucune des phases cristallines découvertes au sein des glaces pures n'est désordonnée du point de vue des atomes d'azote ou d'oxygène.

### Une possible ionisation de l'AMH sous l'effet de la pression

L'ionisation de l'AMH a d'abord été mentionnée par Fortes *et al.* [181] en 2001. Leurs calculs *ab initio* ont prédit une ionisation ( $\text{NH}_4^+, \text{OH}^-$ ) isostructurale de la phase I à une pression de  $\sim 5$  GPa, *via* une réaction de transfert de proton entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . La question a ensuite été reprise par Griffiths et ses collaborateurs [73] en 2012. Dans cette étude, les auteurs ont effectué des calculs de prédiction de structures en utilisant la méthode AIRSS dans l'intervalle 0-5 GPa. Les résultats de leurs calculs sont très intéressants puisqu'une structure quadratique (groupe d'espace :  $P4/nmm$ ) est prédite avec, au sein de la maille élémentaire, 2 ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et 2 ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ). En réalisant des calculs d'optimisation de géométrie, ils ont démontré que cette nouvelle structure ionique était thermodynamiquement favorable, par rapport à la phase I, à partir de  $\sim 3$  GPa.

L'étude la plus récente sur l'AMH (et qui s'avère être de nouveau une étude théorique) est celle réalisée par Benthkenhagen *et al.* [182] en 2015. Les auteurs ont effectué des calculs de prédiction de



**Figure 3.4** – Structure cubique centrée de la phase VI de l’AMH découverte par Loveday *et al.* [180]. Pour une meilleure visualisation, seuls les atomes de deutérium positionnés sur les sites 16f (directions du type  $\langle 111 \rangle$ ) sont représentés. Les atomes de deutérium occupant les sites 24h (directions du type  $\langle 110 \rangle$ ) ont été omis. Les atomes de deutérium, d’azote et d’oxygène sont respectivement colorés en blanc, bleu et rouge. Les traits noirs symbolisent la maille élémentaire, les liaisons covalentes sont représentées par des traits épais gris et les liaisons hydrogène sont symbolisées par des traits pointillés gris. Le désordre substitutionnel est représenté par des atomes bicolorés.

**Tableau 3.1** – Paramètres de maille et positions atomiques de la phase VI de l’AMH. Données de Loveday *et al.* [180].

AMH VI ( $Im\bar{3}m$ ) à 6,5 GPa				
(a) 3,272 Å				
D	24h	0,2109	0,2109	0,0000
D	16f	0,1722	0,1722	0,1722
N	2a	0,0000	0,0000	0,0000
N	2a	0,5000	0,5000	0,5000
O	2a	0,0000	0,0000	0,0000
O	2a	0,5000	0,5000	0,5000

structures en utilisant une méthode basée sur un algorithme de recherche génétique, méthode nommée XtalOpt [183]. En plus de confirmer les calculs de Griffiths *et al.*, ils ont prédit trois nouvelles structures ioniques entre 50 et 800 GPa. Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* ont été entrepris afin d'étudier le comportement superionique du mélange, à partir des phases prédites, entre 1000 et 6000 K. Ces analyses théoriques n'ont, à ce jour, pas été confirmées par des expériences.

En partant de l'état actuel des connaissances sur le sujet, nous présentons dans ce chapitre nos résultats portant sur l'étude du mélange cristallin de l'eau et de l'ammoniac sous pression. Nous commencerons par présenter les paramètres des calculs et nous évoquerons succinctement les méthodes expérimentales dans la section 3.2. Dans la section 3.3, nous présenterons nos résultats issus des calculs de prédiction de structures. Enfin, l'ionisation de l'AMH sera confirmée par des expériences réalisées par nos collaborateurs (section 3.4) et le mécanisme complexe de l'ionisation sera étudié par des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (section 3.5). Les résultats présentés dans ce chapitre font l'objet de deux articles [184, 185], dont un en cours d'évaluation dans *Nature Communications*.

## 3.2 Paramètres des simulations et méthodes expérimentales

### 3.2.1 Paramètres des simulations

Le type de pseudo-potential et la fonctionnelle utilisés pour tous les calculs *ab initio* sont les mêmes qu'auparavant : fonctionnelle PBE [20] et pseudo-potential de type ultra-mous [26]. Les calculs de prédiction de structures ont été réalisés à partir de la méthode AIRSS [58]. La méthode et la procédure de traitement des données issues de ces calculs sont détaillées dans la section 1.5. Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués avec une énergie de coupure de 1360 eV et une énergie de coupure sur la densité de charge égale à 10 880 eV. Des grilles de MP [23], contenant 4 à 18 points, ont été utilisées afin de discrétiser la 1ZB. Ces calculs ont été réalisés avec le code PW de Quantum Espresso [30]. Le code PH a été employé pour calculer les modes propres de vibration ainsi que les spectres Raman et infrarouge.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été effectuées selon une dynamique de type Born-Oppenheimer. Les différentes simulations ont été réalisées dans deux ensembles : l'ensemble  $(N, V, T)$  et l'ensemble  $(N, V, E)$ . Dans l'ensemble canonique, le contrôle de la température a été assuré par un thermostat de Berendsen [41]. Pour ces simulations, la valeur du pas de temps est égale à 0,38 fs. Les conditions de pression et de température seront précisées au cours du chapitre.

Des simulations de dynamique moléculaire classique ont été réalisées à partir du code GROMACS [47–52] dans l'ensemble  $(N, V, T)$ . Le temps total de ces simulations est de 5 ns avec un pas de temps égal à 0,5 fs. Le contrôle de la température a également été assuré par un thermostat de Berendsen. Le modèle de potentiel utilisé sera présenté ultérieurement.

### 3.2.2 Techniques expérimentales

Tous les échantillons expérimentaux ont été préparés en suivant un chemin thermodynamique précis sur le diagramme de phases de l'AMH (Fig. 3.3). Un mélange d'eau et d'ammoniac, liquide à pression et température ambiante, est préparé en proportion équimolaire. Le liquide est refroidi à basse température afin de synthétiser la phase I. Une compression de l'échantillon est ensuite effectuée jusqu'à 30 GPa puis la température est augmentée jusqu'à atteindre la température ambiante (300 K). Enfin, une décompression de 30 à 0 GPa est réalisée à température fixe. Les études structurales et vibrationnelles ont été menées pendant l'étape de décompression.

La diffraction des rayons X a été effectuée au synchrotron de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) sur la ligne de lumière ID27 dont la longueur d'onde du faisceau est de 0,3738 Å.

L'expérience de diffraction sur poudre de  $\text{ND}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  a été réalisée sur la source de neutrons à spallation d'ISIS (*Rutherford Appleton Laboratory, UK*) sur la ligne PEARL. L'utilisation d'un échantillon deutéré à la place d'un échantillon hydrogéné est motivée par le fort bruit de fond dû à la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène.

L'expérience de spectroscopie infrarouge a été effectuée sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL et l'étude des modes de vibration par spectroscopie Raman a été réalisée dans les locaux de l'IMPMC.

### 3.3 Prédiction de structures

#### 3.3.1 Résultats

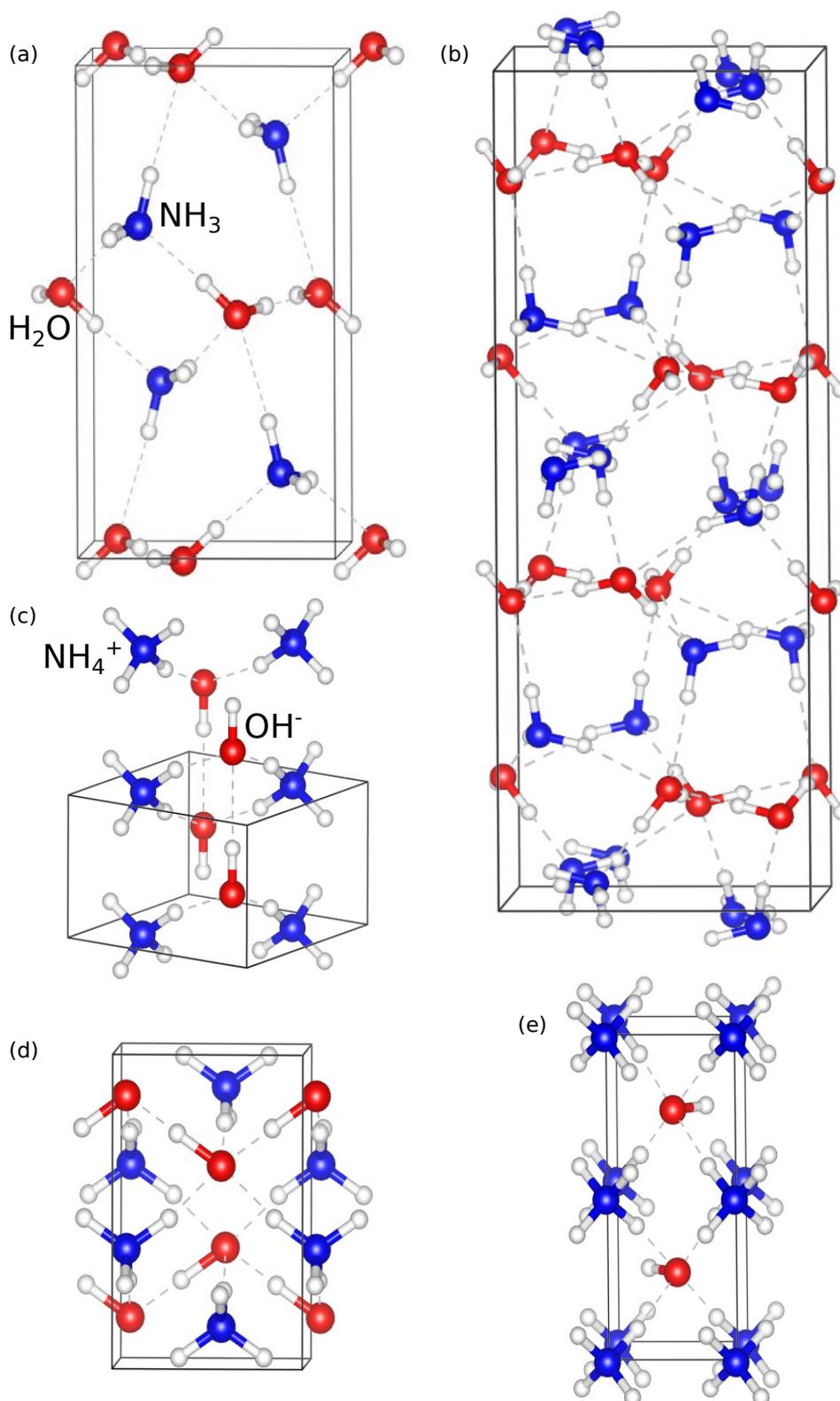
La démarche de travail adoptée dans ce chapitre aura pour base les résultats issus des calculs de prédiction de structures. Ainsi, nous avons utilisé la méthode AIRSS pour prédire la ou les phases cristallines thermodynamiquement favorables au sein du mélange aux pressions de 5, 10, 20, 30 et 70 GPa. Les structures générées par le code ont toutes fait l'objet d'une répartition aléatoire de 2 et 4 fu du type  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  au sein de leur maille. Au total, plus de 7000 structures ont été générées.

Aux pressions de 5, 10, 20 et 30 GPa la structure obtenue plusieurs fois et dont l'enthalpie est la plus basse, parmi les autres structures prédites, est une structure quadratique dont le groupe d'espace est  $P4/nmm$ . D'une part, nos calculs de prédiction confirment la stabilité de la structure  $P4/nmm$  à 5 GPa, conformément aux résultats de Griffiths *et al.* D'autre part, nos résultats montrent que cette structure est thermodynamiquement favorable au-delà de 5 GPa. À 70 GPa, deux nouvelles structures ioniques sont prédites. Les deux structures en question ont comme groupe d'espace :  $Ima2$  (orthorhombique, 4 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ ) et  $Pma2$  (quadratique, 2 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ ). À cette pression, la structure orthorhombique est la plus stable et la différence d'enthalpie entre les deux structures est de l'ordre de  $10 \text{ meV} \cdot \text{fu}^{-1}$ . La structure des phases I [168] et II [176] de l'AMH ainsi que des trois phases ioniques prédites sont présentées sur la Fig. 3.5. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont donnés dans le Tab. 3.2.

La plupart et autres structures générées sont métastables par rapport aux structures  $P4/nmm$ ,  $Ima2$  et  $Pma2$ . Ces structures ne possèdent pas de symétries particulièrement intéressantes [leur groupe d'espace est le groupe d'espace triclinique ( $P1$ )]. Elles sont de composition mixte, c'est à dire que la maille élémentaire contient des ions ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) et des molécules ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'intervalle 5-70 GPa. Entre 5 et 30 GPa, la structure  $P4/nmm$  a été prédite une quinzaine de fois alors que les structures  $Ima2$  et  $Pma2$  sont apparues quelques fois dans les résultats de la recherche à 70 GPa. Notons que les calculs réalisés par Benthkbenhavn *et al.* [182] ont également prédit ces trois structures ioniques.

Les phases I et II ainsi que les trois structures prédites par la méthode AIRSS ont fait l'objet de calculs d'optimisation de géométrie entre 0 et 100 GPa. Les valeurs de l'énergie et du volume ont été ajustées à partir du modèle d'équation d'état de Murnaghan,  $E(V)$ , dont l'expression est donnée par l'Éq. (A.2). L'ajustement des données théoriques nous a permis d'obtenir les quatre paramètres  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $E_0$  et  $V_0$  dont les valeurs sont indiquées dans le Tab. 3.3. À partir de la connaissance des valeurs des paramètres précédents et de l'expression de  $H(P)$  [Éq. (A.9)], nous avons tracé sur la Fig. 3.6 l'évolution des enthalpies en fonction de la pression.

Les phases I et II sont successivement les phases stables à basse pression. À 3,3 GPa, la structure ionique  $P4/nmm$  possède l'enthalpie la plus basse et ce jusqu'à 42 GPa. À 42 GPa, nous observons une quatrième transition entre les structures  $P4/nmm$  et  $Ima2$ . Ce résultat est en accord avec l'étude de Benthkbenhavn *et al.* [182] où la transition entre ces deux structures a été obtenue autour de 38 GPa. La structure  $Ima2$  demeure la structure la plus favorable sur le plan thermodynamique jusqu'à 100



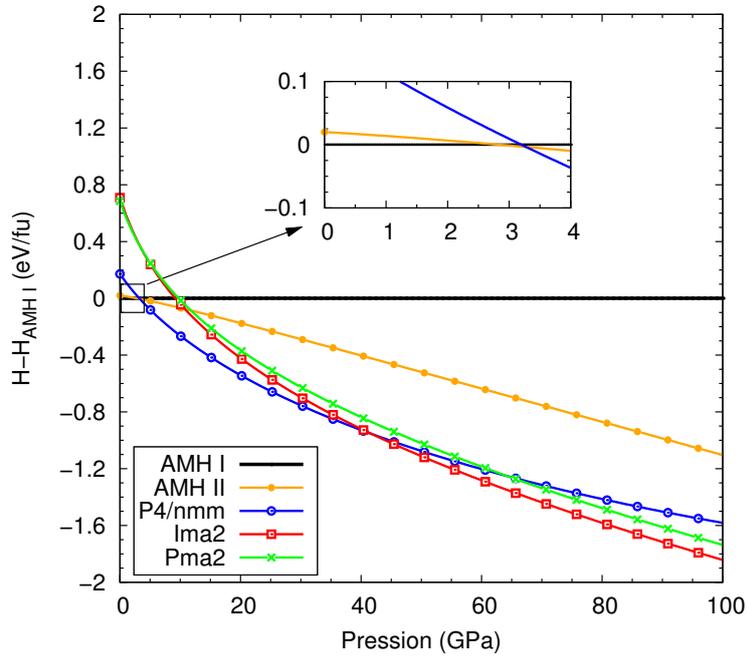
**Figure 3.5** – Mailles élémentaires des phases moléculaires I (a) et II (b) de l'AMH ainsi que des structures ioniques  $P4/nmm$  (c),  $Im2$  (d) et  $Pma2$  (e) prédites par la méthode AIRSS. Au sein des phases I et II, chaque molécule d'eau forme une liaison hydrogène homonucléaire du type  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  et une liaison hydrogène hétéronucléaire du type  $\text{O-H} \cdots \text{N}$ . Au sein de la maille unitaire des structures ioniques, les atomes d'oxygène appartenant aux ions hydroxyde reçoivent 4 liaisons hydrogène de type  $\text{O} \cdots \text{H-N}$ . Les atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène sont respectivement représentés en blanc, bleu et rouge. Les traits noirs continus symbolisent la maille élémentaire et les liaisons hydrogène sont symbolisées par des traits pointillés gris. Les différentes mailles élémentaires ne sont pas données avec la même échelle.

**Tableau 3.2** – Paramètres de maille et positions atomiques des phases I [168] et II [176] de l'AMH et des structures ioniques prédites par la méthode AIRSS.

AMH I ( $P2_12_12_1$ ) à 0 GPa				
$(a, b, c, b/a, c/a)$ 4,511 Å, 5,586 Å, 9,714 Å, 1,238, 2,153				
H	4a	0,4172	0,3758	0,3542
H	4a	0,0713	0,3731	0,3542
H	4a	0,2378	0,2287	0,2313
H	4a	0,4348	0,2047	0,0021
H	4a	0,2422	0,0219	0,4490
N	4a	0,2437	0,2740	0,3336
O	4a	0,2475	0,1065	0,0136
AMH II ( $Pbca$ ) à 0,5 GPa				
$(a; b; c; b/a; c/a)$ 18,868 Å; 6,947 Å; 6,858 Å; 0,369; 0,363				
H	8c	0,0172	0,6700	-0,0184
H	8c	0,0433	0,8397	0,1324
H	8c	-0,0163	0,6735	0,2035
H	8c	0,1270	0,4395	0,3925
H	8c	0,0975	0,5529	0,2026
H	8c	0,1944	0,5737	0,9790
H	8c	0,2529	0,5910	0,7972
H	8c	0,1881	0,7550	0,8193
H	8c	0,1209	0,2604	0,6594
H	8c	0,1453	0,4781	0,7066
N	4a	0,2437	0,2740	0,3336
N	8c	0,2003	0,6107	0,8343
O	8c	0,1094	0,3978	0,6261
O	8c	0,1381	0,4671	0,2505
$P4/nmm$ à 12 GPa				
$(a; c; c/a)$ 4,837 Å; 3,001 Å; 0,620				
H	8i	0,2500	0,5687	0,8029
H	2c	0,2500	0,2500	0,2775
N	2a	0,7500	0,2500	0,0000
O	2c	0,2500	0,2500	0,6013
$Ima2$ à 70 GPa				
$(a; b; c; b/a; c/a)$ 4,231 Å; 5,859 Å; 3,896 Å; 1,384; 0,920				
H	8c	0,0554	0,7667	0,4349
H	4b	0,2500	0,5293	0,7131
H	4b	0,2500	-0,0289	0,6584
H	4b	0,2500	0,2416	0,1704
N	4b	0,2500	0,6262	-0,0630
O	4b	0,2500	0,3613	0,4391
$Pma2$ à 50 GPa				
$(a; b; c; b/a; c/a)$ 6,541 Å; 2,831 Å; 2,820 Å; 0,432; 0,431				
H	4d	0,0912	0,7817	-0,0733
H	4d	0,4053	0,2094	0,3550
H	2c	0,2500	0,7264	0,4113
N	2a	0,0000	0,0000	0,0000
O	2c	0,2500	0,4886	0,6546

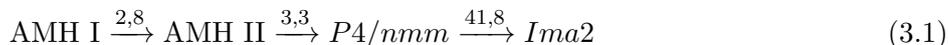
**Tableau 3.3** – Le module d’incompressibilité ( $B_0$ ), la dérivée première du module d’incompressibilité ( $B'_0$ ), l’énergie ( $E_0$ ) et le volume ( $V_0$ ) par fu  $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4.\text{OH}$  à 0 GPa. Ces paramètres sont issus d’un ajustement des données théoriques de l’énergie en fonction du volume par l’équation d’état de Murnaghan. Intervalles d’ajustement : AMH I 0-8 GPa, AMH II 0-8 GPa,  $P4/nmm$ ,  $Ima2$  et  $Pma2$  0-100 GPa.

Structure	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_0$ (eV.fu $^{-1}$ )	$V_0$ (Å $^3$ .fu $^{-1}$ )
AMH I	10,61	3,94	-789,18	61,57
AMH II	10,07	3,66	-789,16	60,67
$P4/nmm$	11,14	4,74	-789,00	51,51
$Ima2$	45,46	4,01	-788,47	39,73
$Pma2$	40,03	3,97	-788,49	41,03



**Figure 3.6** – Enthalpies par fu  $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4.\text{OH}$  de différentes structures de l’AMH en fonction de la pression à 0 K. Les courbes sont relatives à l’enthalpie de la phase I. Encadré : visualisation du domaine de stabilité des phases I (0-2,8 GPa) et II (2,8-3,3 GPa).

GPa. En revanche, la structure  $Pma2$  est métastable entre 0 et 100 GPa. D'après la référence [182], la pression de transition entre les phases  $Ima2$  et  $Pma2$  est égale à 149 GPa. Pour résumer, à 0 K nous obtenons les transitions de phase suivantes :



où dans l'Éq. (3.1), les valeurs indiquées au-dessus des flèches sont les pressions de transition entre les différentes structures.

Ce premier travail basé sur les calculs de prédiction met en évidence la propriété d'ionisation de l'AMH sous pression modérée, tout en confirmant les résultats des références [73, 181, 182]. D'après la Fig. 3.6, la structure ionique  $P4/nmm$  est thermodynamiquement favorable à partir de 3,3 GPa, suggérant la possibilité d'une transition de type moléculaire-ionique autour de cette pression. Avant de présenter nos résultats portant sur la mise en évidence expérimentale d'une ionisation du mélange, nous présentons dans la section suivante une analyse structurale de l'une des phases prédites.

### 3.3.2 Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur la stabilité thermodynamique

Afin d'étudier les limites de précisions des calculs, nous avons réalisé des calculs d'optimisation de géométrie en utilisant d'autres fonctionnelles d'échange et corrélation. Dans le Tab. 3.4, nous avons reporté les valeurs des pressions de transition calculées avec quatre fonctionnelles différentes.

**Tableau 3.4** – Effet des fonctionnelles d'échange et corrélation sur les valeurs des pressions (en GPa) de transition théoriques. Quatre fonctionnelles ont été employées, d'une part des fonctionnelles de type GGA : PBE [20], PBE + correction de van der Waals [186] et BLYP [18, 19] puis d'autre part, une fonctionnelle de type LDA a été utilisée : PZ [15].

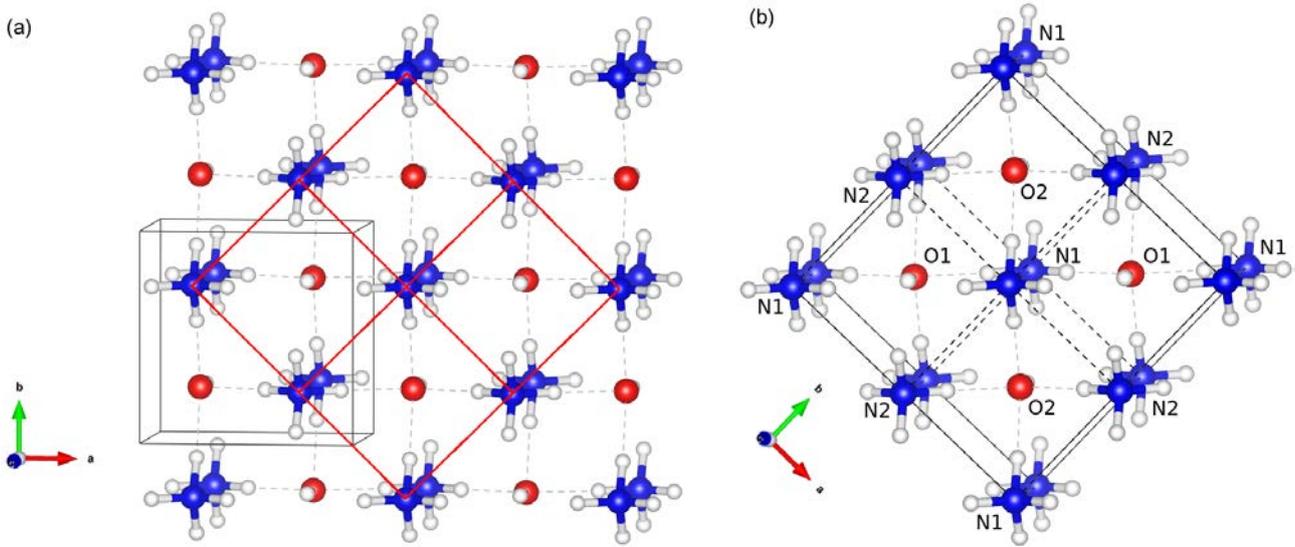
	PBE	PBE-vdW	BLYP	PZ
AMH II $\rightarrow$ $P4/nmm$	3,3	0,9	4,4	1,5
$P4/nmm \rightarrow Ima2$	41,8	33,5	55,4	20,1

Nous remarquons que la fonctionnelle BLYP donne des pressions de transition plus élevées que les autres valeurs renseignées dans le Tab. 3.4. Pour la transition de la phase II moléculaire à la structure  $P4/nmm$  c'est la fonctionnelle PBE-vdW qui tend à sous-estimer la pression de transition. En revanche, pour la transition entre les deux structures ioniques que sont les structures  $Ima2$  et  $Pma2$ , la pression de transition la plus basse est celle calculée à partir de la fonctionnelle PZ.

Dans la section 3.4.1 nous verrons qu'à partir d'une analyse expérimentale des modes de vibration en fonction de la pression, il sera possible d'identifier une transition de type moléculaire-ionique. Dans nos calculs, cette transition entre la phase II et la structure  $P4/nmm$  est comprise entre 0,9 et 4,4 GPa. Sur le plan expérimental, la pression de transition sera nettement supérieure à la pression estimée par la théorie. Nous verrons que le mécanisme expérimental de la transition dépendra du chemin thermodynamique emprunté sur le diagramme de phases.

### 3.3.3 La structure $P4/nmm$ : un cristal équivalent à une phase VI ionique ?

Une des structures prédites semble présenter une analogie structurale avec une des phases connues de l'AMH. Sur la Fig. 3.7(a), nous montrons une représentation éclatée dans le plan ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ) de la structure  $P4/nmm$ . On rappelle que la maille conventionnelle contient 2 fu  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  et chaque atome d'oxygène reçoit 4 liaisons hydrogène de type  $\text{O}\cdots\text{H-N}$ . En visualisant la structure suivant l'axe  $\mathbf{c}$ ,



**Figure 3.7** – Construction d’un modèle de distortion cubique à partir de la structure  $P4/nmm$ . (a) Vue éclatée de la structure  $P4/nmm$  suivant l’axe  $c$ . Les traits noirs continus représentent la maille conventionnelle quadratique. Les traits rouges continus sont les traits de construction utilisés pour élaborer une super-maille de multiplicité  $2 \times 2 \times 1$ . (b) : Image du modèle de distortion cubique. Les atomes d’azote des ions  $\text{NH}_4^+$  dont les liaisons N-H sont orientées suivant les directions du type  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$  ( $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) sont nommés N1 (N2). Les atomes d’oxygène associés aux ions  $\text{OH}^-$  dont les liaisons O-H sont orientées dans la direction  $[001]$  ( $[00\bar{1}]$ ) sont nommés O1 (O2). La distance  $\text{N1} \cdots \text{N2}$  est égale à  $3,487 \text{ \AA}$ .

nous avons remarqué que cette dernière pouvait être décrite par une super-maille de multiplicité  $2 \times 2 \times 1$ , fait de 4 mailles cubiques contenant chacune 1 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ . Afin de construire un modèle cubique et ionique, nous avons utilisé les positions atomiques et les paramètres de maille ( $a = b = 5,005 \text{ \AA}$  et  $c = 3,385 \text{ \AA}$ ) à 3 GPa.

Cette super-maille que nous nommons modèle de distortion cubique est présentée sur la Fig. 3.7(b). Pour élaborer ce modèle, nous avons diminué de 1,5 % la valeur des paramètres  $a$  et  $b$  de la maille quadratique et augmenté de 3 % la valeur du paramètre  $c$ . Ainsi, on conserve un volume par fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  identique entre la structure quadratique et le modèle. En fonction de l’orientation de leur liaison covalente O-H, les ions hydroxyde peuvent être classés en deux catégories. Appelons  $z$  la coordonnée suivant  $c$  d’un atome donné. Les atomes d’oxygène nommés O1 sont associés aux ions hydroxyde orientés parallèlement à l’axe  $c$  ( $z_{\text{O1}} = 0,347$  et  $z_{\text{O1}} < z_{\text{H}}$ ) alors que les atomes d’oxygène nommés O2 sont associés aux ions hydroxyde orientés suivant  $-c$  ( $z_{\text{O2}} = 0,652$  et  $z_{\text{O2}} > z_{\text{H}}$ ). On distingue aussi deux groupes d’ions ammonium : les ions dont les liaisons N-H sont orientées suivant les directions du type  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$  ( $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) sont nommés N1 (N2). Une évaluation de l’énergie des deux structures a révélé que le modèle de distortion cubique présentait une énergie supérieure à  $5 \text{ meV.fu}^{-1}$  par rapport à l’énergie de la structure quadratique. En réalisant la même construction mais en utilisant cette fois-ci les paramètres de maille de la structure quadratique à 10 GPa, la différence d’énergie a été estimée à  $56 \text{ meV.fu}^{-1}$ .

S’il est effectivement possible de décrire la structure  $P4/nmm$  par un modèle de distortion cubique, il faut cependant confronter ce modèle à la structure même de la phase VI telle qu’elle a été établie par Loveday *et al.* La structure complexe, que nous avons exposée en section 3.1.3, est doublement désordonnée puisqu’elle présente un désordre de substitution des atomes d’azote et d’oxygène, et elle est désordonnée du point de vue des sites protoniques. Le modèle que nous avons élaboré suppose quant à lui un ordre de position des atomes lourds (N/O), et celui-ci peut être apparenté à une phase VI ordonnée et ionique au sein de laquelle les ions hydroxyde sont en coordinence 8 avec des ions ammonium. Cette étude préliminaire basée sur la prédiction de structures et une analyse structurale

approfondie amène ainsi un problème intéressant de l'ionisation de l'AMH sous pression. Si les calculs de prédiction sont formels quant à une ionisation du mélange, il faut confronter ces résultats théoriques à des résultats issus des expériences sous enclumes de diamant. L'objet de la section suivante est de présenter, d'une part, les spectres vibrationnels obtenus par la spectroscopie Raman et infrarouge et, d'autre part, d'exposer les diffractogrammes issus des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons.

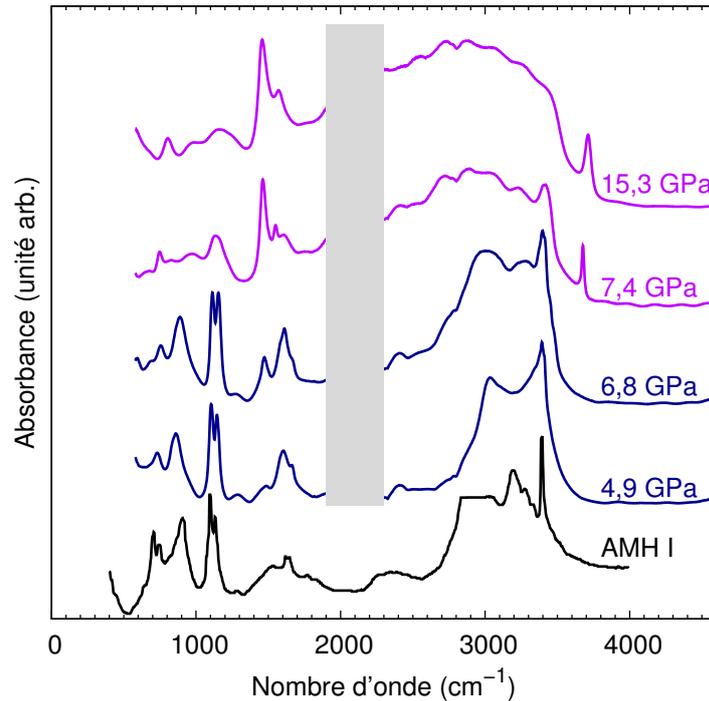
## 3.4 Études vibrationnelles et structurales

### 3.4.1 Preuve de l'ionisation à basse pression

Au total, c'est une trentaine d'expériences qui ont été effectuées. Dans un premier temps, nos collaborateurs ont réalisé des expériences de spectroscopie infrarouge, dont une de 4,9 à 15,3 GPa et à température ambiante. Différents spectres ont été obtenus et certains sont présentés sur la Fig. 3.8 pour un des échantillons étudiés. Sur cette figure, nous avons également reporté un spectre de la phase I de l'AMH obtenu à pression ambiante et à 95 K. Ce spectre est issu de l'étude spectroscopique de Bertie *et al.* [169]. Nous n'observons pas de modifications remarquables sur l'allure générale des deux spectres obtenus à 4,9 et 6,8 GPa. La large bande vibrationnelle comprise entre  $\sim 2600$  et  $\sim 3600$   $\text{cm}^{-1}$  correspond aux modes d'élongation des liaisons N-H et O-H de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette bande vibrationnelle est par ailleurs présente sur le spectre de la phase I. Entre  $\sim 1000$  et  $\sim 2000$   $\text{cm}^{-1}$  et en se fiant de nouveau au spectre de la phase I, la plupart des modes détectés sont des modes de flexion et de torsion des molécules d'ammoniac et des molécules d'eau. À plus basse fréquence ( $\lesssim 1000$   $\text{cm}^{-1}$ ) on trouve les modes de réseau. Si on s'intéresse aux spectres mesurés à 7,4 et 15,3 GPa, on remarque l'apparition d'un mode de vibration autour de  $3700$   $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode est absent des spectres obtenus à plus basse pression et du spectre de la phase I et son attribution reste pour le moment impossible. Cependant, l'apparition de ce mode traduit probablement une transition de phase d'une phase moléculaire vers une autre phase, entre 6,8 et 7,4 GPa. De plus, entre  $\sim 2300$  et  $\sim 2600$   $\text{cm}^{-1}$ , un massif vibrationnel est plus visible à 15,3 GPa qu'à 7,4 GPa. Le double signal centré à  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  voit son intensité considérablement diminuer entre 6,8 et 7,4 GPa. Le même effet est constaté sur le massif vibrationnel centré autour de  $800$   $\text{cm}^{-1}$ . Ces signaux sont des modes de flexion des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  puis  $\text{NH}_3$  et l'effondrement de leur intensité traduit probablement la disparition de certaines liaisons. Enfin, on distingue deux nouveaux modes de vibration aux fréquences de  $\sim 1450$  et  $\sim 1550$   $\text{cm}^{-1}$ .

Nos collaborateurs ont également étudié l'évolution des modes de vibration du mélange par spectroscopie Raman. En conséquence, nous avons calculé les spectres infrarouge et Raman de la structure quadratique qui a été prédite par la méthode AIRSS pour comparer les spectres théoriques aux spectres expérimentaux (Fig. 3.9). Le but de cette analyse comparative est d'assigner les nouveaux modes de vibration présents sur les spectres de la Fig. 3.8 au-delà de 6,8 GPa. D'après la Fig. 3.9, les spectres Raman et infrarouge mesurés à 12 GPa sont caractérisés par la présence d'un mode de vibration vers  $3700$   $\text{cm}^{-1}$ . Grâce aux calculs des spectres associés à la structure  $P4/nmm$  il est possible d'attribuer ce mode<sup>4</sup> : il s'agit du mode d'élongation de la liaison O-H des ions  $\text{OH}^-$  dont la fréquence de vibration est égale à  $\sim 3745$   $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre Raman présente des modes de réseau entre  $\sim 200$  et  $\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$  ainsi que deux modes de flexion des ions  $\text{NH}_4^+$  aux fréquences de  $\sim 1800$  et  $\sim 1900$   $\text{cm}^{-1}$  que l'on retrouve au sein du spectre théorique. À plus haute fréquence, la théorie prédit deux modes d'élongation des liaisons N-H propres aux ions ammonium. Ces modes semblent être présents dans le spectre expérimental. Le spectre infrarouge expérimental et le spectre infrarouge théorique ont également en commun des modes de vibration. En effet, deux modes de flexion des ions  $\text{NH}_4^+$  sont bien visibles sur le spectre expérimental à  $\sim 1450$  et  $\sim 1550$   $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre calculé présente des modes d'élongation des

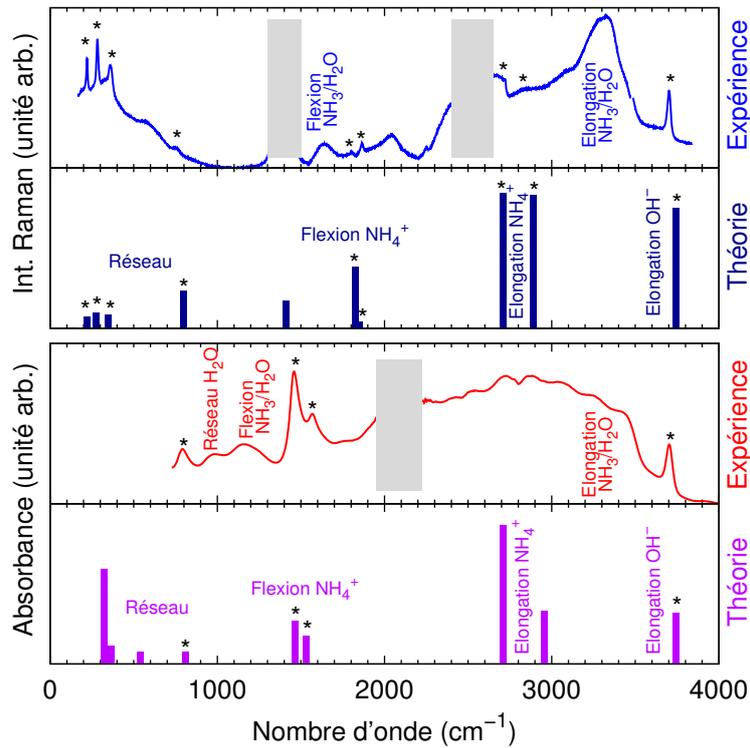
4. Pour l'attribution, une analyse de la matrice dynamique du système a été nécessaire et les modes de vibration ont été visualisés en utilisant le logiciel XCrySDen [187].



**Figure 3.8** – Spectres infrarouge expérimentaux obtenus en décompression à 300 K. Le spectre de la phase I issu de la référence [169] est représenté par la courbe noire. Les spectres de la phase moléculaire sont colorés en bleu foncé. Au-delà de 6,8 GPa, l'apparition d'un pic à  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  suggère une transition entre la phase moléculaire et une nouvelle phase. Aux pressions de 7,4 et 15,3 GPa, les spectres de cette nouvelle phase sont colorés en magenta. La fenêtre fréquentielle entre  $\sim 2000$  et  $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$  est obscurcie par un trait épais gris puisqu'il s'agit de la bande d'absorption des diamants utilisés pour comprimer l'échantillon. Les pressions sont indiquées sur la droite.

liaisons N-H aux fréquences de  $\sim 2710$  et  $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux modes pourraient contribuer au large massif vibrationnel compris entre  $\sim 2300$  et  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ . Aux cours des différentes expériences réalisées, il a été remarqué que les intensités des pics Raman expérimentaux, et plus particulièrement ceux assignés aux espèces ioniques, étaient dépendant de la position du faisceau incident sur la surface des échantillons. Ceci nous indique que la répartition des ions était par conséquent inhomogène.

Nous remarquons que certains des modes de vibration associés aux espèces ioniques de la structure  $P4/nmm$  sont présents dans les spectres expérimentaux infrarouge et Raman des Fig. 3.8 et 3.9. Cependant, certains modes de vibration sont absents des spectres calculés et nous pouvons mentionner les bandes vibrationnelles associées aux molécules d'eau et d'ammoniac [169]. Sur la Fig. 3.9, ces signaux sont centrés autour de  $\sim 1630$ ,  $\sim 2040$ , et  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 980$ ,  $\sim 1150$  et  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre Raman (infrarouge). Ainsi, nos observations spectroscopiques semblent indiquer une ionisation partielle de l'AMH autour de 7,4 GPa. Bien que les modes de vibration calculés pour la structure  $P4/nmm$  sont en bon accord avec certains modes détectés, cette dernière est une structure ionique dont les spectres n'expliquent pas la présence de modes de vibration propres à  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur les spectres expérimentaux. Afin de déterminer la structure d'une phase stable au-delà de 7,4 GPa, des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons ont été réalisées.



**Figure 3.9** – Figure du haut : spectre Raman expérimental (300 K) et spectre calculé (0 K) de la structure  $P4/nmm$  à 12 GPa. La courbe en bleu clair représente le spectre expérimental et le spectre théorique est représenté par des barres colorées en bleu foncé. Les fenêtres fréquentielles à  $\sim 1300-1400\text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 2200-2600\text{ cm}^{-1}$  ont été obscurcies par des traits épais gris puisqu’elles correspondent aux régions de vibration des diamants. Figure du bas : spectre infrarouge expérimental (300 K) et spectre calculé (0 K). La courbe en rouge représente le spectre expérimental et le spectre théorique est représenté par des barres colorées en magenta. La zone grisée entre  $\sim 2000$  et  $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  correspond à l’activité infrarouge des diamants. L’attribution des différents modes de vibration est indiquée sur la figure. Les symboles en forme d’étoile (\*) indiquent les modes de vibration des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{OH}^-$  qui sont communs aux spectres théoriques et expérimentaux.

### 3.4.2 Désordre substitutionnel et orientationnel

Un diffractogramme des rayons X est présenté sur la Fig. 3.10(a) à une pression de 12 GPa et à une température de 300 K. Sur la même figure, nous avons disposé le diffractogramme simulé de la structure  $P4/nmm$  à la même pression. Le spectre observé présente cinq réflexions alors que le spectre de la structure ionique en présente davantage et le pic (110) se trouve être dédoublé sur le cliché de diffraction associé à la structure  $P4/nmm$ . Ceci traduit le fait que la maille cristalline de l’échantillon est de symétrie supérieure. Un ajustement des données expérimentales a été réalisé à partir d’un modèle structural cubique centré dont le paramètre de maille  $a$  est égal à  $3,318\text{ \AA}$ . Ce modèle est celui qui a été proposé par Loveday *et al.* mis à part le fait que les positions des protons n’ont pas été prises en compte pour l’ajustement. Le résultat de l’affinement est présenté sur la Fig. 3.10(a). Un très bon accord est observé entre le spectre affiné et expérimental.

Sur la Fig. 3.10(b), nous présentons un diffractogramme de neutrons réalisé à partir d’un échantillon deutéré à 12 GPa. Le diamant n’étant pas transparent au rayonnement neutronique, le spectre expérimental présente donc des réflexions dues aux diamants de l’enclume utilisée. Les données ont été affinées en considérant le modèle structural de la phase VI (Fig. 3.4), dont le groupe d’espace est  $Im\bar{3}m$ , et la structure cubique face centrée du diamant. Un très bon accord est observé entre le

diffractogramme affiné et expérimental. Il est intéressant de noter que le pic de diffraction associé à la raie (110) présente un léger épaulement, à sa base, autour de 2,45 Å. Nous pouvons évoquer une origine possible à cette observation. Il est possible que la base du pic en question soit entachée d'une seconde réflexion de très faible intensité pouvant être indexée dans la structure quadratique. Le fait que cette seconde réflexion soit difficile à isoler du pic (110) traduit probablement une formation en petite proportion de la structure  $P4/nmm$  au sein de l'échantillon.

Le diagramme de phases de l'AMH a été exploré en utilisant la diffraction des rayons X. En refroidissant les différents échantillons de 300 à 50 K autour de 12 GPa et en augmentant la pression jusqu'à 40 GPa à température ambiante, aucune modification de l'allure des diffractogrammes n'a été constatée et par conséquent aucune transition de phase n'a été détectée. Cependant, une modification du spectre a été observée en réalisant une décompression à partir de 12 GPa (300 K). De 12 à 4 GPa, les diffractogrammes obtenus présentaient les pics propres à une structure cubique centrée. À 4 GPa, la plupart des pics de diffraction obtenus semblaient indiquer qu'un mélange de glace VII avec une structure monoclinique ( $P2_1/c$ ) d'ammoniac hémihydraté a été synthétisé [179] et à plus basse pression, l'allure des spectres montrait que la phase liquide du mélange avait été formée.

### 3.5 AMH VI' : un cristal ionique, moléculaire et désordonné

D'une part, les expériences ont montré que les échantillons étaient composés d'une phase cubique centrée désordonnée, mais aussi des signaux vibrationnels propres à la formation d'espèces ioniques. D'autre part, les prédictions théoriques indiquent que la structure  $P4/nmm$ , complètement ordonnée et ionique, est thermodynamiquement stable entre 3 et 42 GPa. Une hypothèse serait d'envisager que les échantillons expérimentaux sont composés des deux phases. Cependant, la coexistence d'une phase désordonnée et d'une phase ordonnée (ionique) au sein des échantillons est intrigante et des réponses aux questions suivantes doivent être données : premièrement, si la structure  $P4/nmm$  est la structure de plus basse enthalpie dans l'intervalle de pression exploré, pourquoi n'est-elle pas formée ? Deuxièmement, la phase cubique centrée désordonnée est-elle purement moléculaire ?

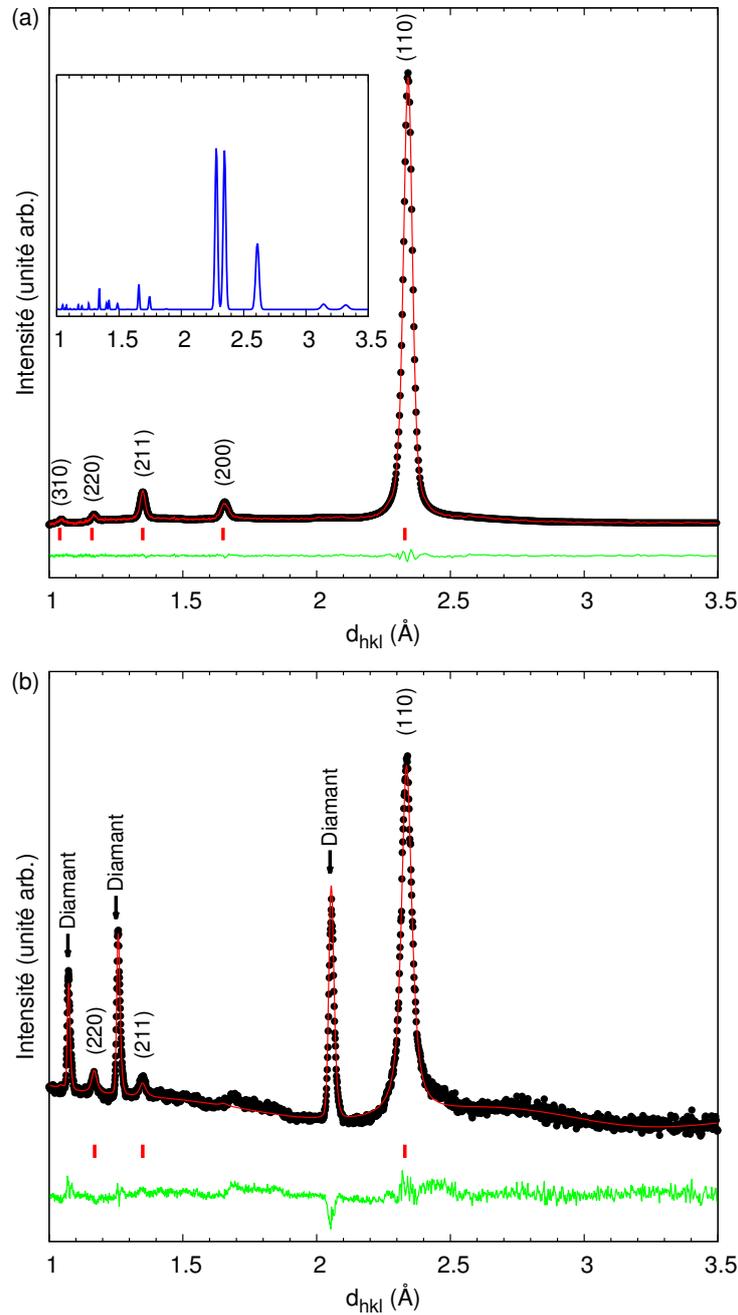
#### 3.5.1 Démarche et paramètres des simulations

Afin d'expliquer et d'interpréter les résultats expérimentaux, l'approche la plus réaliste consiste à utiliser une boîte de simulation contenant un grand nombre d'atomes. Par conséquent, nous avons mis en place et appliqué plusieurs étapes qui sont exposées ci-dessous :

- Construction de super-maillages moléculaires suivant la structure cubique centrée et désordonnée ( $Im\bar{3}m$ ).
- Simulations de dynamique moléculaire classique afin de reproduire une approximation du désordre orientationnel.
- Les positions atomiques au sein des boîtes de simulation ont été optimisées par des calculs *ab initio*.
- Prise en compte de la température par une simulation de dynamique moléculaire *ab initio*.

#### Construction des boîtes de simulation

Le système qu'il s'agit d'étudier est assez complexe puisqu'il s'agit de traiter un cristal présentant deux types de désordre. Pour commencer, nous avons construit dix boîtes cubiques de multiplicité 4x4x4, dont le paramètre de maille  $a$  unitaire est égal à 3,325 Å, ce qui correspond à une pression de  $\sim 10$  GPa. Les boîtes en question sont des super-maillages contenant 64 molécules d'eau et 64 molécules d'ammoniac (448 atomes) pour un paramètre de maille qui vaut 13,300 Å. Nous avons également construit une boîte de multiplicité supérieure, contenant 216 molécules d'eau et 216 molécules d'am-



**Figure 3.10** – (a) : Diffractogramme expérimental de rayons X de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 12 GPa et résultat d'un affinement de Rietveld par le modèle  $Im\bar{3}m$  (sans les atomes d'hydrogène). Encadré : diffractogramme simulé de la structure ionique  $P4/nmm$ . (b) : Diffractogramme de neutrons de  $\text{ND}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$  à 12 GPa. Les flèches indiquent les réflexions dues aux diamants des enclumes. Les données expérimentales sont représentées par les symboles noirs et la courbe rouge représente le diffractogramme calculé. La position des raies est précisée par des traits rouges verticaux. La différence entre le diffractogramme calculé et observé est donnée par la courbe verte.

moniac (1512 atomes). Le paramètre de maille de cette dernière boîte de simulation est égal à 19,950 Å. Ceci nous permettra de discuter d'éventuels effets de taille ultérieurement.

Dans un premier temps, on réalise au sein des super-mailles une répartition aléatoire des atomes d'azote et d'oxygène sur les positions de haute symétrie d'une structure de type cubique centrée. La probabilité d'occupation sur les sites du type (0,0,0) et (0,5;0,5;0,5) est de 50 % pour les deux atomes. Dans un second temps, les atomes d'hydrogène font l'objet d'une répartition autour des atomes d'azote et d'oxygène. Au cours de ce processus, on s'assure que la géométrie coudée (tétraédrique) de l'eau (ammoniac) est respectée.

Pour  $\text{NH}_3$ , les liaisons covalentes N-H ont été fixées à 1,010 Å et les angles  $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$  sont égaux à 106,40°. Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , les liaisons O-H et les angles  $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$  ont été respectivement fixés à 0,960 Å et 104,52°. Les valeurs des angles et des distances pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont respectivement extraites des références [188] et [189]. Les boîtes ainsi générées constituent des systèmes hors équilibre dont il faut minimiser l'énergie. Afin de recréer un désordre orientationnel, des calculs *ab initio* sont mal indiqués puisque ces derniers ne permettraient pas de relaxer efficacement les orientations relatives des molécules à 0 K. Notre but est d'obtenir un système dont le désordre est aussi proche que possible du désordre des échantillons, ce que permet la méthode de la dynamique moléculaire classique.

### Simulations de dynamique moléculaire classique

Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire à partir des boîtes préalablement construites et un modèle de potentiel a été élaboré. Le potentiel interatomique a été construit en se basant sur les travaux de Rizzo *et al.* [188] et ceux de Jorgensen *et al.* [189]. Ces études mentionnent une forme analytique simple d'un potentiel interatomique permettant de caractériser certaines interactions pour l'eau et l'ammoniac. L'expression du potentiel est donnée par la formule suivante :

$$V(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \left( \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (3.2)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre deux atomes.

Il s'agit d'un modèle rigide comprenant quatre (trois) points portant des charges partielles et un centre de Lennard-Jones porté par l'azote (oxygène). Dans l'expression (3.2), les distributions électroniques quantiques de la molécule d'eau et de la molécule d'ammoniac sont donc classiquement approximées par des charges ponctuelles  $q$  localisées sur les atomes ( $i, j$ ).<sup>5</sup> Pour les interactions entre les atomes  $i$  et  $j$  de type différent,  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$  sont calculés à l'aide des règles de combinaison suivantes :  $A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}}$  et  $B_{ij} = \sqrt{B_{ii}B_{jj}}$ . Les paramètres  $A_{ii}$  et  $B_{ii}$  ont pour expression respective  $4\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^{12}$  et  $4\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^6$ . Enfin,  $\epsilon_{ii}$  et  $\sigma_{ii}$  sont des paramètres énergétiques et spatiaux dont les valeurs sont données par Rizzo *et al.* pour  $\text{NH}_3$  et par Jorgensen *et al.* pour  $\text{H}_2\text{O}$  à pression ambiante. Pour les atomes d'azote et d'oxygène, le paramètre énergétique a été ajusté afin que la pression à l'équilibre atteigne la pression désirée, soit 10 GPa. Dans le Tab. 3.5, nous donnons les valeurs des paramètres  $q$ ,  $\epsilon$  et  $\sigma$ .

Pour les simulations, la température a été fixée à 300 K. Le potentiel ainsi élaboré n'autorise pas le transfert du proton entre l'eau et l'ammoniac puisque les longueurs des distances covalentes (N-H, O-H) ainsi que les valeurs des angles ( $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$ ,  $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$ ) ont été fixées. Pour les boîtes contenant un total de 64 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nous avons obtenu une différence d'énergie maximale égale à 17 meV.fu<sup>-1</sup>. L'énergie de la boîte contenant 216 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est comprise dans cet intervalle. Par conséquent, cette procédure ne semble pas souffrir d'éventuels effets de taille.

### Optimisation des positions atomiques par des calculs *ab initio*

5. Au sein de la molécule, la somme de ces charges partielles vaut zéro.

**Tableau 3.5** – Paramètres du potentiel interatomique à 10 GPa.

Atome	$q$ ( $e^-$ )	$\sigma$ ( $\text{\AA}$ )	$\epsilon$ ( $eV$ )
H ( $\text{NH}_3$ )	+0,34	0	0
N ( $\text{NH}_3$ )	-1,02	3,42	$7,37 \times 10^{-3}$
H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	+0,30	0	0
O ( $\text{H}_2\text{O}$ )	-1,04	3,15	$6,76 \times 10^{-3}$

Nous avons ensuite optimisé les positions atomiques des différentes configurations par des calculs *ab initio*. Les énergies totales<sup>6</sup>, après convergence des calculs, sont comprises entre -788,299 et -788,280 eV.fu<sup>-1</sup> pour les boîtes contenant 448 atomes. Enfin, l'énergie de la boîte qui contient 1512 atomes est égale à -788,282 eV.fu<sup>-1</sup>. On constate de nouveau que les effets de taille demeurent relativement raisonnables. Une image d'une des boîtes de simulation après l'optimisation des positions est donnée sur la Fig. 3.11. D'un point de vue structural, les différentes configurations ont des arrangements locaux intéressants. En effet, si l'équimolarité du mélange est respectée au sein des super-mailles, on constate que localement, la concentration des espèces est très variable et non-équimolaire.

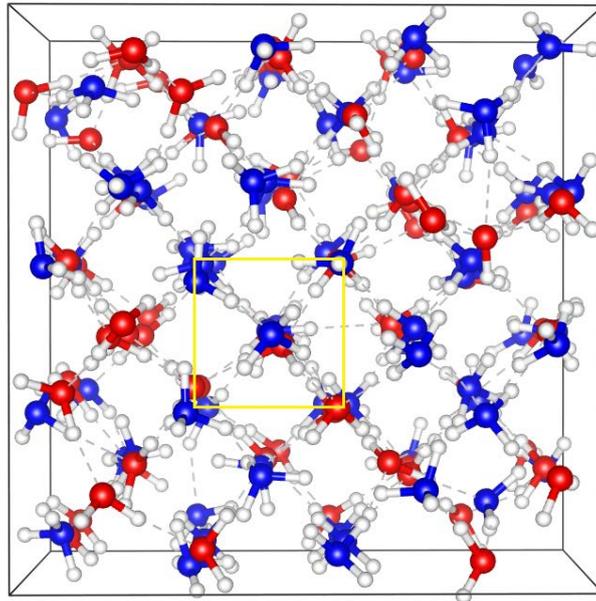
La différence d'énergie entre les boîtes contenant 64 et 216 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et la structure  $P4/nmm$  vaut environ 0,3 eV.fu<sup>-1</sup>. Cette différence d'énergie entre les deux systèmes est très élevée, bien que peu surprenante puisqu'on compare deux systèmes dont l'un est ordonné et l'autre est désordonné. Cette important écart énergétique entre deux configurations n'est pas un cas isolé. En effet, l'étude de Bove *et al.* [190] sur les effets du sel sur la symétrisation de la glace d'eau est un autre exemple. Les boîtes de simulation construites comme un mélange de glace VII et d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  présentaient des énergies très supérieures aux énergies des boîtes sans ions.

Au sein des boîtes optimisées, nous avons observé la formation de paires ioniques ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ). Sur les 10 boîtes contenant 448 atomes, le nombre d'espèces ioniques est compris entre 8 (12,5 %) et 11 (17,1 %) fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  et ce nombre est égale à 29 (13,4 %) fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  pour la boîte à 1512 atomes. On observe alors une ionisation locale et partielle du mélange contenu dans les différentes super-mailles et une faible proportion des molécules d'ammoniac a reçu un proton provenant d'une molécule d'eau.

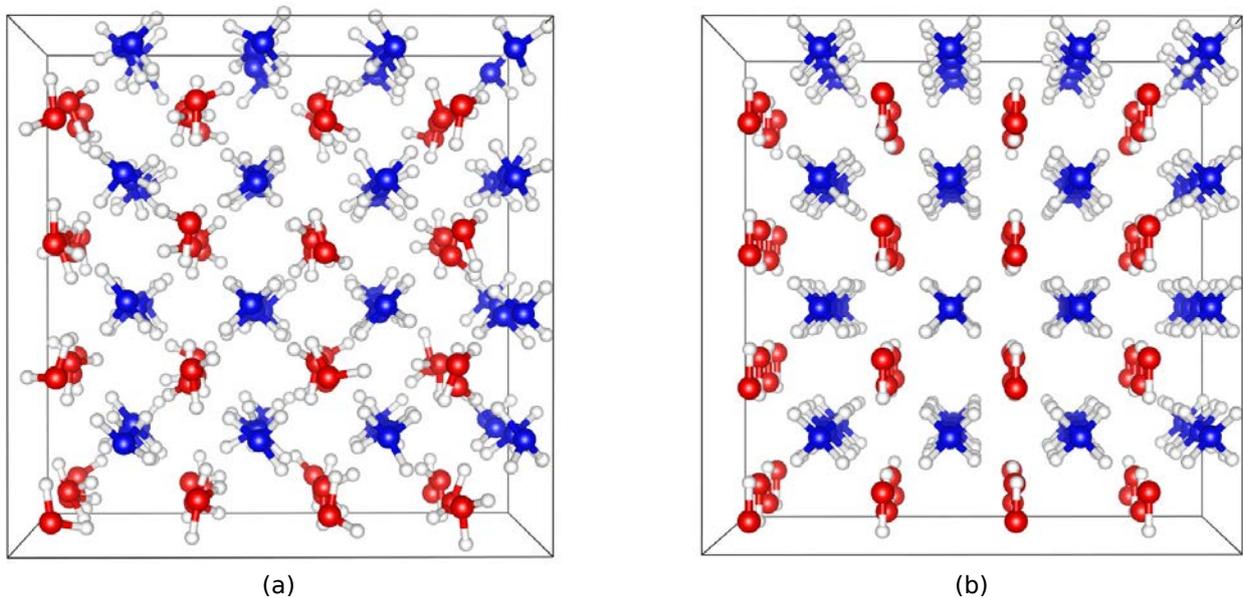
Pour comprendre pourquoi un petit nombre de molécules d'eau s'est dissocié, nous avons construit une autre boîte contenant initialement 64 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Au sein de cette super-maille, les molécules d'eau sont positionnées au centre des mailles et les molécules d'ammoniac occupent les sommets. Une image de cette super-maille est présentée sur la Fig. 3.12(a). L'optimisation des positions atomiques a conduit à une ionisation totale de la boîte [Fig. 3.12(b)]. Toutes les molécules d'eau ont cédé un proton et toutes les molécules d'ammoniac en ont reçu un. À 10 GPa, l'ionisation est la tendance naturelle du système et ce résultat rejoint ceux apportés par les calculs de prédiction de la section 3.3. Plus intéressant encore, l'arrangement final des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{NH}_4^+$  au sein de la boîte est parfaitement identique à l'arrangement des mêmes espèces au sein du modèle de distortion cubique [Fig. 3.7(b)].

Ainsi, ce dernier calcul nous permet d'affirmer que l'environnement local des molécules d'eau joue un rôle sur le mécanisme de dissociation conduisant à la création de paires ioniques ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ). Pour créer une telle paire, il est nécessaire de former une liaison hydrogène hétéronucléaire entre une molécule d'eau (donneuse d'un proton) et une molécule d'ammoniac (receveuse d'un proton) mais le désordre substitutionnel ne permet pas toujours de créer une telle configuration. En analysant

6. Les énergies ont été calculées au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués avec une énergie de coupure de 680 eV pour les fonctions d'onde et une énergie de coupure sur la densité de charge égale à 5440 eV



**Figure 3.11** – Image d’une boîte de simulation de multiplicité  $4 \times 4 \times 4$  avec désordres substitutionnel et orientationnel. La maille de la super-maille est représentée par des traits noirs continus et les traits jaunes représentent une maille élémentaire cubique. Des distortions locales de la géométrie des mailles unitaires cubiques se sont créées.



**Figure 3.12** – Optimisation *ab initio* des positions atomiques d’une super-maille de multiplicité  $4 \times 4 \times 4$  avec désordre orientationnel. (a) : La super-maille a été construite sans imposer le désordre substitutionnel des atomes d’azote et d’oxygène. Chaque molécule d’eau est en coordinence 8 avec des molécules d’ammoniac. (b) : Après l’optimisation, toutes les molécules d’eau se sont dissociées et la boîte est totalement composée d’ions ammonium et hydroxyde. Pour une meilleure visualisation, les liaisons hydrogène n’ont pas été représentées.

l'environnement des molécules d'ammoniac avant l'optimisation *ab initio*, nous avons remarqué que pour celles qui ont reçu un proton (entre 12,5 et 17,1 % des molécules  $\text{NH}_3$ ), une liaison hydrogène était déjà formée avec une molécule d'eau. En outre, des couples moléculaires du type  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NH}_3/\text{NH}_3$  ne participent pas à la création d'une paire ionique à 0 K *via* un transfert de proton.

Dans la section C.1 de l'annexe C, nous présentons le diffractogramme simulé des neutrons de la super-maille contenant 1512 atomes. Le spectre obtenu est en très bon accord avec le diffractogramme de la Fig. 3.10(b) et ainsi, la boîte de simulation respecte bien la structure cristalline observée expérimentalement.

### Dynamique moléculaire *ab initio* : étape de thermalisation

Pour prendre en compte les effets thermiques, une des configurations avec désordres substitutionnel et orientationnel ( $4 \times 4 \times 4$ , 448 atomes) a été utilisée pour réaliser une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* à 300 K. Les paramètres de cette simulation sont les mêmes que ceux choisis pour les calculs d'optimisation. Les concentrations initiales, après l'optimisation des positions à 0 K, sont égales à 56 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 8 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ . Avant de réaliser une longue simulation, le système a fait l'objet d'une thermalisation à 300 K dans l'ensemble  $(N, V, T)$ . Le temps d'équilibration, fixé à  $\sim 2$  ps, s'est avéré suffisant pour que la température d'équilibre atteigne la température souhaitée. À la fin de la simulation, nous avons constaté une augmentation du nombre d'ions au sein de la super-maille. Les concentrations finales sont égales à 47 fu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 17 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ . Ainsi, la température favorise la création des ions au sein de la boîte.

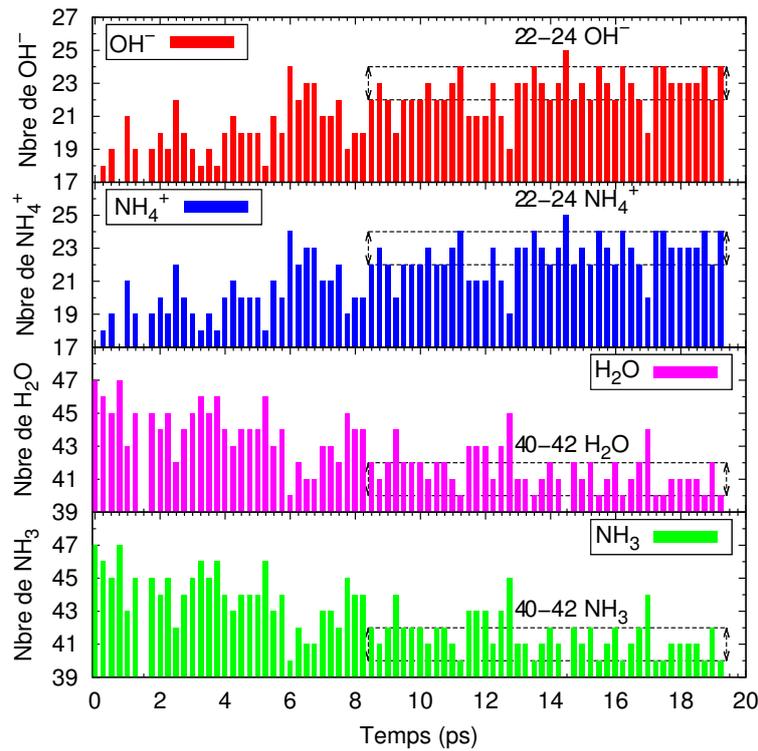
Une seconde simulation a été réalisée dans l'ensemble micro-canonique  $(N, V, E)$  où le thermostat a été retiré. Les trajectoires ont une durée minimale de 20 ps. Les résultats apportés par cette simulation sont présentés dans les sections 3.5.2, 3.5.3 et 3.5.4. La Fig. C.2 de l'annexe C montre les fonctions de distribution radiale azote-azote ( $g_{NN}$ ), azote-oxygène ( $g_{ON}$ ) et oxygène-oxygène ( $g_{OO}$ ). Ces fonctions sont caractérisées par des pics typiques d'atomes positionnés sur les noeuds d'un réseau cristallin. Cependant, l'allure générale de ces dernières montre que les mailles cubiques ont subi des distortions.

### 3.5.2 Coexistence entre espèces moléculaires et ioniques

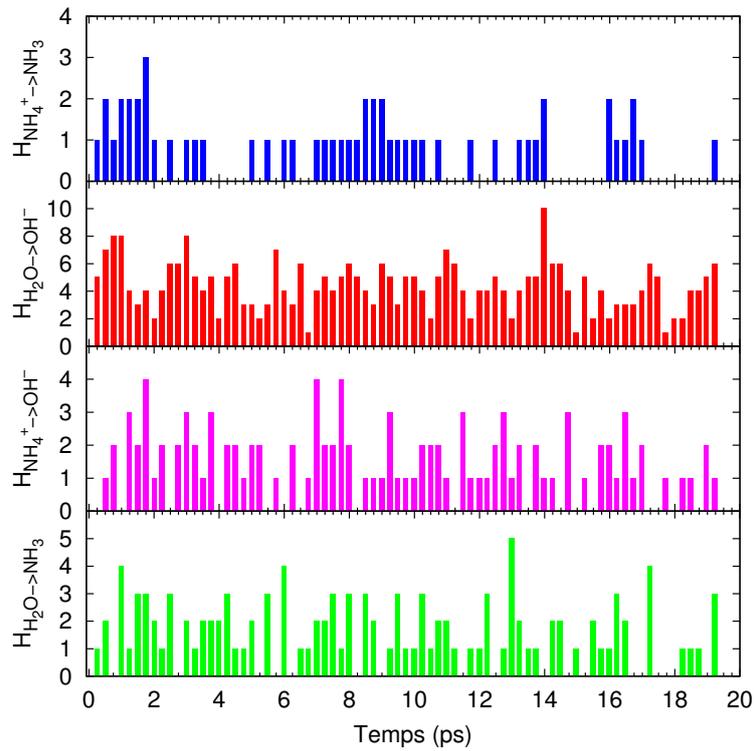
Pour mettre en évidence la coexistence entre espèces neutres et chargées au sein de la boîte, nous avons étudié l'évolution du nombre d'ions et du nombre de molécules en fonction du temps de la simulation. Le résultat de cette étude est présenté sur la Fig. 3.13 et elle montre que le système fait preuve d'une surprenante ionisation "dynamique". Nous remarquons également qu'après un temps d'environ 8 ps, la concentration des espèces ioniques n'évolue plus pour se stabiliser vers les valeurs limites de 22-24 fu  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ , un ratio qui reste constant jusqu'à  $\sim 20$  ps. L'ionisation complète du mélange n'est pas obtenue malgré un temps de simulation relativement long. La topologie propre au cristal semble être à l'origine d'une ionisation partielle, nous apporterons des éléments de réponses supplémentaires dans la section 3.5.3.

En connaissant la concentration des espèces en fonction du temps, nous avons réalisé un comptage des différents transferts protoniques (Fig. 3.14). Cette figure illustre les mécanismes réactionnels menant notamment à la création d'espèces chargées :





**Figure 3.13** – Évolution du nombre (Nbre) d'espèces ioniques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) et moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) en fonction du temps de la simulation à 10 GPa et à 300 K. La concentration initiale du mélange est de 17 fu  $\text{NH}_4.\text{OH}$  et de 47 fu  $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$ . Le nombre d'ions augmente jusqu'à  $\sim 8$  ps puis la concentration est plus ou moins constante jusqu'à  $\sim 20$  ps. Les données ont été enregistrées toutes les 0,25 ps. On vérifie que le nombre d'ions  $\text{NH}_4^+$  est exactement égal au nombre d'ions  $\text{OH}^-$  toutes les 0,25 ps afin de conserver une charge totale nulle au sein de la boîte de simulation.



**Figure 3.14** – Comptage des différents sauts de protons en fonction du temps de la simulation à 10 GPa et à 300 K. On dénombre quatre types de sauts possibles : de  $\text{NH}_4^+$  vers  $\text{NH}_3$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  vers  $\text{OH}^-$ , de  $\text{NH}_4^+$  vers  $\text{OH}^-$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  vers  $\text{NH}_3$ . Dès que l'un de ces évènements est détecté, l'histogramme est incrémenté de +1. Les données ont été enregistrées toutes les 0,25 ps. L'évolution des sauts protoniques est en parfait accord avec l'évolution, en fonction du temps, des concentrations en espèces ioniques et moléculaires de la Fig. 3.13.

On distingue ainsi deux types de transferts protoniques. D’une part, il y a ceux opérant le long des liaisons hydrogène homonucléaires et ces sauts ne modifient pas le nombre total d’unités neutres et chargées au sein de la boîte. Ces transferts sont ceux opérant entre un ion  $\text{NH}_4^+$  donneur et une molécule  $\text{NH}_3$  receveuse ou une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  donneuse et un ion  $\text{OH}^-$  accepteur. Nous remarquons notamment une plus importante activité diffusive entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  qu’entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$ . À 10 GPa et à 300 K, le mélange confère une capacité de dissociation plus prononcée pour  $\text{H}_2\text{O}$  que pour  $\text{NH}_3$  alors que le comportement inverse est observé dans les glaces pures [149, 163]<sup>7</sup>.

D’autre part, la Fig. 3.14 montre un deuxième type de transfert protonique qui a été observé le long des liaisons hydrogène hétéronucléaires. Deux mécanismes réactionnels sont possibles : il peut se produire une réaction de recombinaison, où un ion ammonium cède un proton à un ion hydroxyde menant ainsi à la formation d’une molécule d’ammoniac et d’une molécule d’eau. La réaction inverse peut également se produire, où la dissociation de l’eau mène à la création d’une paire ionique ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) par un transfert de proton de  $\text{H}_2\text{O}$  vers  $\text{NH}_3$ . En revanche, la formation des ions amidure ( $\text{NH}_2^-$ ) et hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) n’est pas observée dans notre simulation du mélange. Ceci s’explique par le fait que  $\text{NH}_3$  est une base au sens de Brønsted, et qu’en présence de  $\text{H}_2\text{O}$ , l’ammoniac aura donc tendance à capter un proton suivant une réaction de type acido-basique.

Cette première analyse des trajectoires a permis de mettre en évidence une intéressante coexistence de quatre espèces chimiques différentes. Cependant, nous avons remarqué que les espèces moléculaires persistaient à être les espèces majoritaires tout au long de la simulation. La présence d’eau et d’ammoniac au sein de la boîte pourrait expliquer la persistance des bandes vibrationnelles associées à ces espèces sur les spectres expérimentaux. Si la topologie propre au cristal semble être à l’origine d’une ionisation partielle du système, il n’en reste pas moins que le mécanisme inhibiteur à une ionisation de toutes les molécules d’ammoniac n’est pas précisément connu, ceci étant l’objet de la section suivante. De plus, nous établirons une série de règles statistiques permettant de prédire la formation des paires ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ).

### 3.5.3 Analyse topologique : un système frustré

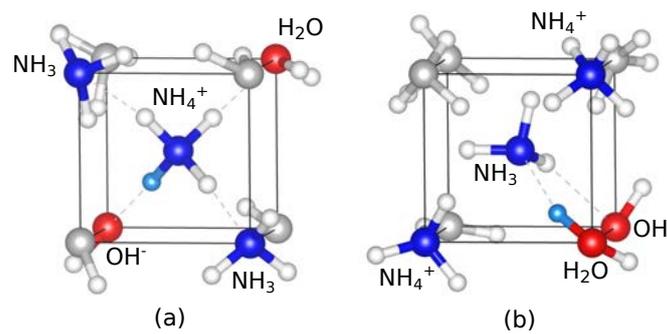
#### Les ions $\text{NH}_4^+$ , des puits topologiques de protons

Afin de comprendre pourquoi l’ionisation du système est partielle, nous avons cherché à déterminer si des arrangements spécifiques locaux entre les espèces pouvaient être à l’origine de ce phénomène. D’une part, la Fig. 3.15(a) montre une maille unitaire au sein de laquelle la création d’une paire ionique a été rendue possible. Cette paire a été formée suite à l’échange d’un proton entre une molécule d’eau située sur un des sommets du cube et une molécule d’ammoniac positionnée au centre. D’autre part, la Fig. 3.15(b) montre une configuration où aucun saut de proton n’a été observé entre une paire équivalente de molécules. La différence entre ces deux configurations est que dans le second cas, des ions  $\text{NH}_4^+$  ont été formés aux instants précédents, et ces derniers sont premiers voisins de la molécule d’ammoniac qui occupe le centre de la maille.

En conséquence du désordre substitutionnel, il est possible qu’une molécule  $\text{NH}_3$  soit première voisine d’autres molécules d’ammoniac. Si une de ces dernières reçoit un proton conduisant à la création d’un ion  $\text{NH}_4^+$ , alors la répulsion coulombienne bloque la formation d’un deuxième ion ammonium en tant que premier voisin.<sup>8</sup> La formation de tels ions crée donc des effets de répulsion électrostatique à

7. Il faut se rappeler que la dissociation de l’eau pure a été observée en phase solide par Goncharov *et al.* [149]. Au-delà de 47 GPa et 1000 K, ils ont observé la création des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  en présence de molécules d’eau. D’après les travaux de Ninet *et al.* [163], l’ammoniac se dissocie à partir de 57 GPa et 700 K. Avec l’appui de simulations, les auteurs ont montré qu’il était possible de former les trois espèces suivantes :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . La dissociation de l’ammoniac est obtenue dans des conditions thermodynamiques plus douces (surtout en température) que la dissociation de l’eau.

8. Il conviendrait de donner une représentation imagée selon laquelle un ion ammonium est entouré d’un “trou de



**Figure 3.15** – Images de la simulation de mécanismes d’ionisation/de non-ionisation. (a) : L’ion  $\text{NH}_4^+$  au centre de la maille cubique a été formé par un transfert de proton entre une molécule d’eau et une molécule d’ammoniac. Le proton échangé est représenté par une sphère colorée en cyan. (b) : La molécule de  $\text{NH}_3$  positionnée au centre la maille s’avère être en condition optimale d’ionisation (formation d’une liaison hydrogène entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ ). Deux ions  $\text{NH}_4^+$  ont été préalablement formés sur deux des huit sommets de la maille, bloquant ainsi le transfert du proton (en cyan) entre une molécule d’eau et la molécule d’ammoniac. La maille élémentaire est représentée par des traits noirs continus. Pour une meilleure visualisation, tous les atomes ont été re-positionnés sur les sites de haute symétrie. Les molécules ou les ions dans lesquels l’atome d’azote ou d’oxygène est coloré en gris clair ne sont pas impliqués dans le mécanisme d’ionisation ou de non-ionisation.

l’origine de l’ionisation partielle. En analysant l’environnement des molécules d’ammoniac au dernier pas de temps de la simulation, nous avons observé que plus de 90 % de ces molécules ont au moins un ion  $\text{NH}_4^+$  en premier voisin et/ou deuxième voisin. Cette estimation a été réalisée en se basant sur le calcul d’une fonction de distribution de type  $N_{\text{NH}_3}-N_{\text{NH}_4^+}$ . Des détails supplémentaires sont donnés dans la section C.3 de l’annexe C. Ces ions peuvent être considérés comme des puits topologiques au sens où ces derniers cèdent rarement un proton (Fig. 3.13) ce qui limite la diffusion. Le système simulé apparaît donc comme un système topologiquement frustré puisque le mécanisme d’ionisation est bloqué par des contraintes électrostatiques et l’ionisation complète est irréalisable.

Cette ionisation partielle tire son origine du chemin thermodynamique emprunté par les expériences afin de synthétiser les échantillons. Comme le système est comprimé à basse température tout en traversant les domaines de stabilité des phases I et II, la concentration locale adoptée par l’échantillon ne peut pas favoriser l’ionisation complète. En effet, au sein de la maille des phases I et II, des molécules d’ammoniac sont premières voisines d’autres molécules d’ammoniac. De plus, la cinétique de la transformation étant lente, la diffusion des atomes lourds est probablement quasi-inexistante et le système reste frustré. Ceci empêche la formation de régions au sein de l’échantillon où les molécules d’eau ont idéalement 8 molécules d’ammoniac en premières voisines. Comme l’ont illustré certains calculs (Fig. 3.11), seul un tel arrangement des molécules permet d’aboutir à une ionisation complète.

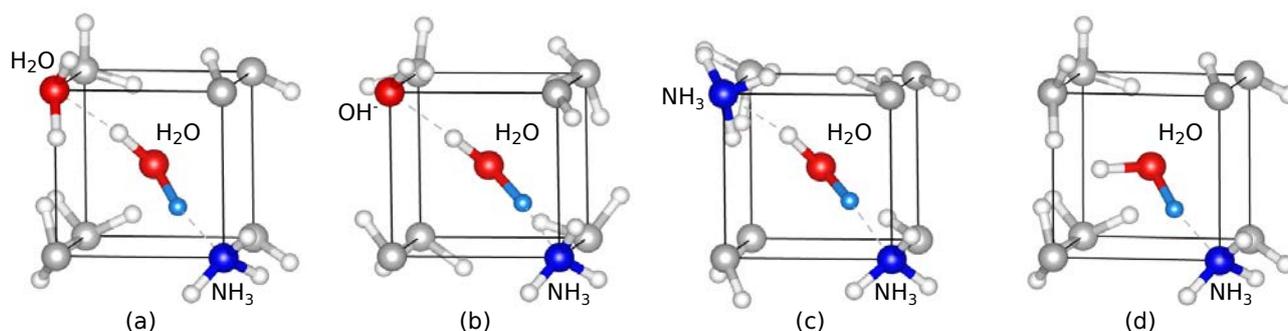
### Approche statistique du mécanisme de création des paires ioniques : règles d’ionisation

S’il y a effectivement des effets de répulsion électrostatique ne permettant pas d’aboutir à l’ionisation totale des espèces présentes dans la boîte, la formation des paires ioniques ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) a lieu dans des conditions bien particulières, comme le montre la Fig. 3.15(a). Le but de cette seconde analyse est de pouvoir prédire par une approche statistique la création des paires ioniques dans un système cristallin qui présente deux types de désordre.

Dans un premier temps, nous avons identifié les différents arrangements locaux adoptés par une molécule d’eau, avant que cette dernière ne cède un proton à une molécule d’ammoniac première

Coulomb” qui annihile la formation dans son voisinage d’un deuxième ion.

voisine. Il y a quatre arrangements possibles et ils sont présentés sur la Fig. 3.16. Pour former une paire ionique il est indispensable qu'une liaison hydrogène hétéronucléaire O-H...N soit formée entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . Si une telle liaison est établie, la molécule d'eau a la possibilité de pouvoir former une seconde liaison hydrogène avec une molécule d'eau receveuse [Fig. 3.16(a)] ou un ion hydroxyde receveur [Fig. 3.16(b)]. Une deuxième liaison hétéronucléaire peut également être formée avec un atome d'azote appartenant à une molécule d'ammoniac [Fig. 3.16(c)]. Enfin, il se peut que la molécule d'eau forme une unique liaison hydrogène avec une molécule d'ammoniac receveuse [Fig. 3.16(d)].<sup>9</sup>



**Figure 3.16** – Images de la simulation des quatre populations de pré-ionisation (avant le saut) menant à la création d'une paire ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ). (a) : complexe  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$ , (b) :  $\text{HO}^-\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$ , (c) :  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$  et (d) : complexe  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , la molécule d'eau ne forme pas une liaison hydrogène avec un deuxième voisin. Le proton qui sera transféré de  $\text{H}_2\text{O}$  vers  $\text{NH}_3$  est coloré en cyan. Les molécules ou les ions dans lesquels l'atome d'azote ou d'oxygène est coloré en gris clair ne sont pas impliqués dans le mécanisme d'ionisation.

**Tableau 3.6** – Évaluation statistique des populations de pré-ionisation adoptées par une molécule d'eau. En cyan : le proton transféré.

Populations	(%)
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	49,0
$\text{HO}^-\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	31,0
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	15,5
$\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	4,5

Dans un second temps, nous avons réalisé un comptage des quatres différents types de populations par une analyse des trajectoires. Pour ce faire, nous avons utilisé un modèle de la liaison hydrogène reposant sur des critères géométriques. Pour définir si oui ou non, une liaison hydrogène est formée, la distance entre le donneur (O de  $\text{H}_2\text{O}$ ) et l'accepteur (N de  $\text{NH}_3$ ) doit être inférieure à 3,5 Å, la distance entre l'atome d'hydrogène et l'accepteur ne doit pas dépasser 2,5 Å, et enfin l'angle  $\angle_{\text{OHN}}$  doit être supérieur à 150°. Les mêmes critères ont été imposés entre le donneur et son deuxième voisin (O de  $\text{H}_2\text{O}$ , O de  $\text{OH}^-$  ou N de  $\text{NH}_3$ ). Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tab. 3.6.

Nous remarquons que 80 % des réactions de dissociation se produisent lorsque les molécules d'eau forment une première liaison hydrogène avec une molécule d'ammoniac receveuse et une seconde liaison hydrogène avec un atome d'oxygène. Alors que 15,5 % des réactions de dissociation ont lieu quand les molécules d'eau établissent leurs deux liaisons hydrogène avec deux molécules d'ammoniac. Enfin, 4,5

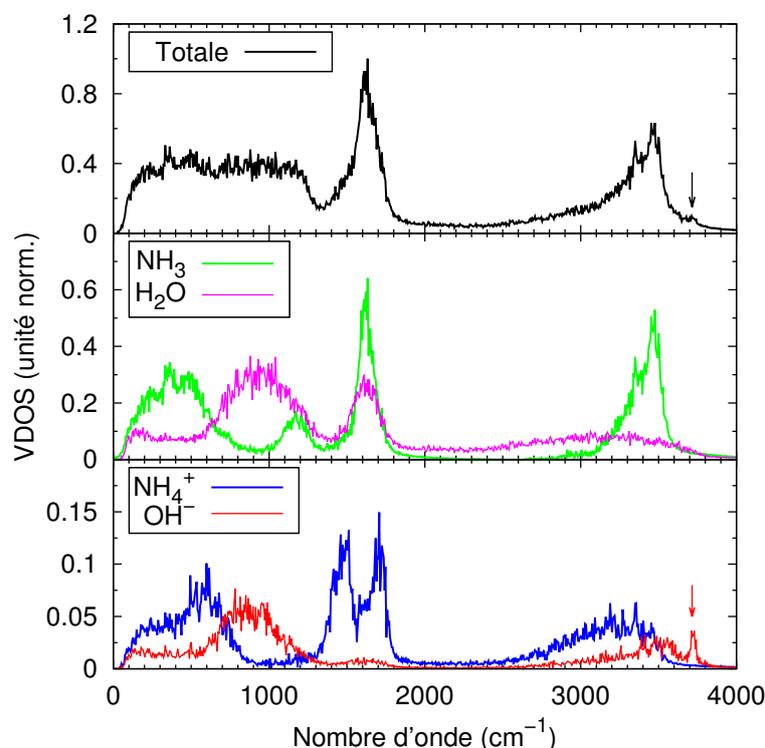
9. On s'intéresse uniquement aux populations de pré-ionisation menant à la création de paires chargées ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ); les couples ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ) ou ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) ne sont donc pas pris en considération.

% des réactions menant à la création d'une paire ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) se produisent si  $\text{H}_2\text{O}$  forme une unique liaison hydrogène avec  $\text{NH}_3$ . Ainsi, la formation de paires ioniques est statistiquement favorisée si les complexes de pré-ionisation adoptés par les molécules d'eau sont du type :  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ .

D'après la Fig. 3.16(b) et les résultats du Tab. 3.6, il semble possible de former une liaison hydrogène entre deux ions  $\text{OH}^-$ . En effet, 31 % des réactions de dissociation ont lieu précisément lorsque l'eau adopte un complexe du type :  $\text{HO}^- \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{NH}_3$ . Ce résultat se trouve être corroboré par une seconde étude que nous avons menée en parallèle. Nous avons étudié la dynamique des ions hydroxyde au cours de la simulation. En analysant les différentes liaisons hydrogène formées par les ions  $\text{OH}^-$  au cours du temps avec un potentiel premier voisin, nous avons trouvé que 29,1 % des liaisons hydrogène sont établies avec un deuxième ion hydroxyde, 14,1 % avec un N de  $\text{NH}_3$ , 52,3 % avec un O de  $\text{H}_2\text{O}$  et 4,5 % des ions  $\text{OH}^-$  ne forment pas de liaison hydrogène. Alors que la formation d'un ion ammonium annihile la création d'un deuxième ion du même type dans le voisinage du premier, deux ions hydroxyde peuvent être premiers voisins.

### 3.5.4 Densités d'états vibrationnels

En guise d'étape finale de l'étude théorique de la phase VI' de l'AMH, nous avons calculé des profils de densité spectrale vibrationnelle. En aucun cas, le spectre de la densité vibrationnelle ne peut être comparé aux spectres expérimentaux. En revanche, la décomposition de la densité spectrale totale nous permettra de mieux identifier les domaines d'activités vibrationnelles propres à chaque espèce. La Fig. 3.17 montre la densité spectrale totale ainsi que les densités spectrales associées aux espèces moléculaires et ioniques.



**Figure 3.17** – VDOS totale (en haut), des espèces moléculaires (au milieu) et ioniques (en bas) à 10 GPa et 300 K. La flèche noire montre un pic vibrationnel peu intense autour de  $3715\text{ cm}^{-1}$  attribué au mode d'élongation de la liaison O-H des ions hydroxyde. La position de ce pic est indiquée par une flèche rouge sur le profil de la densité d'état vibrationnel des ions  $\text{OH}^-$ .

Sur le profil de la densité spectrale totale on distingue trois bandes vibrationnelles associées respectivement aux modes de réseau ( $100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ), aux modes de flexion ( $1350\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) et aux modes d'élongation ( $2500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ ). Dans la région des modes d'élongation, un pic peu intense se distingue du massif vibrationnel compris entre  $2500$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ce pic à une fréquence de  $\sim 3715\text{ cm}^{-1}$  est dû à une vibration de la liaison O-H des ions hydroxyde. L'intensité très faible du signal est causée par la petite concentration des  $\text{OH}^-$  par rapport aux autres espèces. La densité d'état vibrationnel qui leur est associée présente ce signal à la même fréquence, ce qui confirme l'attribution du mode précédent. De plus, la fréquence de vibration obtenue est en bon accord avec la fréquence de ce même mode détecté sur les spectres expérimentaux de la Fig. 3.9 ( $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ) et ceux de la structure  $P4/nmm$  ( $\sim 3745\text{ cm}^{-1}$ ).

À titre comparatif, nous avons calculé la densité spectrale vibrationnelle des ions hydroxyde et ammonium au sein de la structure  $P4/nmm$ . Le résultat est donné dans la section C.4 l'annexe C. La densité spectrale totale calculée à partir des trajectoires de cette seconde simulation est majoritairement pondérée par le mode d'élongation des  $\text{OH}^-$ .

Notre hypothèse qui supposait que les échantillons étaient composés de deux phases semblent être vérifiée :

- La présence des modes de vibration associés aux espèces ioniques sur les spectres expérimentaux témoigne d'une formation de la structure quadratique. Le profil de la densité d'état vibrationnel obtenue pour la phase désordonnée montre que l'intensité du pic des ions hydroxyde est trop faible pour pouvoir être détecté. Pendant les expériences de spectroscopie Raman, les intensités des modes ioniques étaient très variables suivant la position du faisceau incident sur l'échantillon. Dans certaines régions, les intensités étaient quasi-nulles alors que dans d'autres les intensités étaient élevées. En d'autres termes, la structure  $P4/nmm$  n'a été que localement formée mais la concentration des ions, parfaitement équimolaire, rend possible la détection de cette phase.
- Ceci étant dit, pourquoi la diffraction des rayons X et des neutrons ont-elles montré que la phase formée au sein des échantillons était cubique centrée et désordonnée ? Les études structurales et notamment la diffraction des neutrons n'ont pas la possibilité de donner des informations sur la structure locale adoptée par l'échantillon. Ainsi, c'est la phase majoritairement formée qui sera détectée, c'est à dire la phase VI'. L'ionisation partielle au sein de cette phase explique la persistance des modes de vibration de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur les spectres expérimentaux.

### 3.6 Discussion

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier un mélange cristallin au sein duquel coexiste des espèces moléculaires avec des espèces ioniques. La pression d'ionisation de l'AMH (7,4 GPa) est très éloignée des conditions extrêmes nécessaires à la formation de cristaux ioniques au sein des glaces pures (140 GPa pour  $\text{NH}_3$  [130], et 1400 GPa pour  $\text{H}_2\text{O}$  [162]). Ainsi, le coût énergétique du transfert d'un proton entre l'eau et l'ammoniac est beaucoup plus faible que le coût du transfert au sein des couples  $\text{NH}_3/\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ .

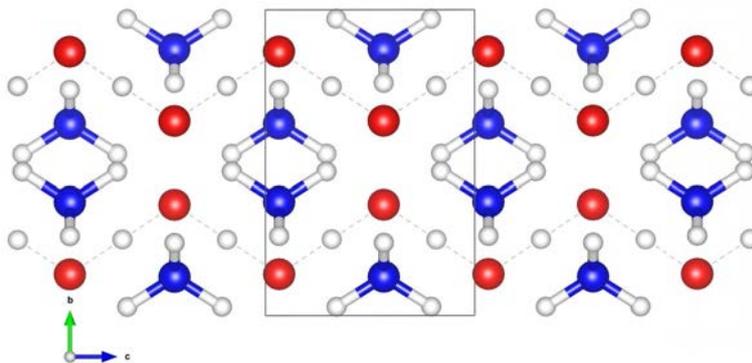
D'une part, la structure de plus basse enthalpie et prédite par des calculs de prédiction est une structure ionique et ordonnée dont le groupe d'espace est  $P4/nmm$ . D'autre part, la diffraction des rayons X et des neutrons a révélé qu'une phase cubique centrée et désordonnée avait été formée et les spectres mesurés ont révélé la présence d'ions au sein des échantillons.

En combinant des méthodes classiques et *ab initio*, nous avons été capables de réconcilier ces deux résultats apparemment contradictoires. Après avoir construit des boîtes de simulation respectant la structure désordonnée de la phase majoritaire des échantillons, nous avons réalisé une simulation de

dynamique moléculaire *ab initio* à 10 GPa et à température ambiante. Une première analyse des trajectoires a révélé une surprenante coexistence entre espèces ioniques et moléculaires. Ces dernières étant en plus grande concentration que les espèces ioniques. Bien que le système cherche à atteindre un état structural “fondamental” qui serait une ionisation complète et un arrangement ordonné des espèces ioniques, l’ionisation partielle montre en réalité que le système se trouve être cinétiquement piégé dans un état topologiquement frustré. En effet, le désordre substitutionnel et la diffusion inexistence des atomes d’azote et d’oxygène rendent impossible la formation, à grande échelle, de la structure  $P4/nmm$ . De plus, nous avons constaté que les contraintes électrostatiques locales, causées par la formation des ions ammonium, bloquaient les transferts des protons entre les molécules d’eau et d’ammoniac. Ce mélange mixte et désordonnée nous a donc amené à définir une nouvelle phase de l’AMH, nommée AMH VI’, qui présente des propriétés remarquables. En combinant l’analyse vibrationnelle expérimentale et théorique, nous sommes arrivés à vérifier que les échantillons étaient composés “d’îlots” ioniques avec une structure localement quadratique et de la phase VI’.<sup>10</sup>

### 3.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons effectué des simulations sur l’eau en présence d’ammoniac, en phase solide, pour une concentration équimolaire des deux espèces. La comparaison des résultats obtenus avec ceux issus des expériences nous a alors permis d’étudier l’ionisation du mélange. Les perspectives de ce travail sont nombreuses. En premier lieu, si l’ionisation partielle du mélange est désormais comprise à 10 GPa et à 300 K, il serait intéressant d’analyser l’évolution du nombre d’espèces ioniques formées au sein de la phase VI’ dans d’autres conditions de pression et/ou de température. Nous prévoyons de réaliser d’autres simulations de dynamique moléculaire *ab initio* à 10 GPa/500 K et 40 GPa/300 K. Enfin, il serait pertinent d’étudier des mélanges pour des concentrations non-équimolaires en eau et en ammoniac. Nous faisons notamment référence à l’ammoniac dihydraté ( $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et l’ammoniac hemihydraté ( $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Il conviendrait de déterminer l’effet de la concentration sur la possible ionisation de ces mélanges sous l’effet de la pression.



**Figure 3.18** – La structure  $Ima2$  ionico-symétrique vue suivant l’axe **a**. Au sein de cette structure, la symétrisation des protons s’opère uniquement le long des liaisons OO. La structure partiellement symétrisée est caractérisée par des chaînes  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  sous forme de zigzags. La maille conventionnelle est représentée par des traits noirs continus.

10. D’autres échantillons ont été synthétisés avec une plus grande proportion de la phase  $P4/nmm$ . Les diffractogrammes des rayons X présentait non seulement les pics de la phase VI’, mais aussi les pics de diffraction de la structure quadratique. L’intensité de ces derniers était cependant beaucoup moins intense que l’intensité des pics associés à la phase désordonnée.

Parmi les structures prédites par la méthode AIRSS, les structures dont les groupes d'espace sont *Ima2* et *Pma2* n'ont actuellement pas été découvertes par des études expérimentales. En réalisant des calculs d'optimisation de géométrie, nous avons remarqué qu'une symétrisation des protons entre les atomes d'oxygène s'opérait à très haute pression au sein de la structure *Ima2*. La Fig. 3.18 montre la structure obtenue à 110 GPa.

Ce dernier résultat met en avant la possibilité d'une transition de type ionique-symétrique au sein de l'AMH. Ainsi, il semblerait que les différentes propriétés des corps purs soient unifiées au sein du mélange. Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* ont été réalisés avec cette structure à température ambiante entre 50 et 125 GPa afin de déterminer précisément la pression de symétrisation. L'idée est de comparer cette pression de transition avec la pression de symétrisation de la glace d'eau. L'analyse des trajectoires issues de ces simulations est en cours, mais elle semble révéler que la transition se produirait entre 110 et 120 GPa.

# Conclusion générale

Les travaux sur la simulation d'un solide ionique,  $\text{NH}_4\text{F}$ , et d'un mélange binaire,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre plus général de l'étude du comportement de la liaison hydrogène sous pression. Dans le chapitre 2, l'étude d'un solide ionique composé d'ions ammonium et fluorure a été l'occasion de révéler un diagramme de phases présentant des similarités intrigantes avec le diagramme de phases de la glace d'eau. Le chapitre 3 met l'accent sur la découverte des propriétés d'ionisation du mélange cristallin d'eau et d'ammoniac dans des conditions thermodynamiques relativement douces.

La première étape a été de prédire les structures cristallines dans un intervalle de pression donné, en partant uniquement de la ou les formules chimiques du composé. Les stabilités relatives des différentes structures ont ensuite été déterminées afin d'établir un diagramme de phases sans prendre en compte la température.

Les structures thermodynamiquement favorables ont été comparées aux structures cristallines découvertes par les études expérimentales et notamment les expériences de diffraction. À ce stade, nous constatons que les structures théoriques permettaient de révéler partiellement la véritable structure cristallographique adoptée par les échantillons. Des effets de désordre ont notamment été découverts, ce que les calculs de prédiction ne peuvent pas révéler.

La confrontation des premiers résultats théoriques avec les résultats expérimentaux a permis de s'attaquer à des problèmes plus complexes, comme la transition ordre-désordre observée dans le fluorure d'ammonium et la simulation d'un cristal doublement désordonné qu'est la phase  $\text{VI}'$  de l'AMH. Les résultats apportés par les calculs des spectres Raman de modèles tétragonaux de  $\text{NH}_4\text{F}$  ont permis une interprétation des spectres expérimentaux et une réelle avancée dans la connaissance du diagramme de phases. Dans le cas du mélange d'eau et d'ammoniac, l'étude théorique menée sur la phase  $\text{VI}'$  a mis en évidence une variété de propriétés exotiques, nous permettant d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Cette dernière étape constitua l'étape la plus longue et la plus difficile mais aussi la plus intéressante des deux projets puisque les efforts fournis par nos collaborateurs et nous-même ont fini par aboutir à la publication ou à la préparation d'articles scientifiques. Ce projet a donc donné des résultats intéressants, grâce notamment à la synergie théorie-expérience qui est à la base de la stratégie scientifique développée dans ce manuscrit.

Bien que nos simulations ont été réalisées dans des conditions thermodynamiques très douces, en comparaison des conditions de pression et de température des intérieurs planétaires de Neptune ou Uranus, il est possible d'émettre un élément de réponse quant à l'origine des champs magnétiques de ces planètes. Les profils de densité actuels de ces corps supposent la présence d'espèces neutres au sein de leur manteau, mais l'ionisation d'un mélange d'eau et d'ammoniac à très basse pression doit être prise en compte dans l'étude des champs magnétiques de ces planètes. À titre d'exemple, le champ mesuré par la sonde *Voyager 2* autour de Neptune est vingt sept fois plus intense que le

champ terrestre ( $\sim 1$  Tesla). Si l'intérieur de la planète est composé d'espèces chargées, soumises à des conditions de pression et de température élevées, alors on peut très bien imaginer que le manteau soit caractérisé par une conductivité électrique. L'induction produite par les mouvements du manteau et donc des espèces ioniques pourrait expliquer en partie la génération d'un champ magnétique.

Cette thèse a permis d'en apprendre davantage sur le comportement de cristaux ioniques et moléculaires sous pression et de nombreuses choses restent à faire dans ce domaine. La première d'entre elle, déjà évoquée dans ce manuscrit, est l'exploration du diagramme de phases de  $\text{NH}_4\text{F}$  par la diffraction des neutrons. La structure cristalline prédite par la méthode AIRSS à partir de 100 GPa présente une étroite similarité structurale avec la glace VIII, et ce dernier résultat se doit d'être vérifié sur le plan expérimental. Le fluorure d'ammonium n'est *a priori* pas sujet à une éventuelle symétrisation des protons au sein de la structure cristalline. La question de la symétrisation peut tout de même être abordée en étudiant un mélange cristallin tel que  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Il serait particulièrement intéressant de connaître l'effet du mélange sur la pression de symétrisation de l'eau.

Une deuxième perspective est l'étude de l'état superionique de l'AMH. Notre étude a incontestablement montré que le mélange possédait toutes les propriétés "exotiques" des glaces pures et, la question se pose si l'AMH a un comportement superionique dans des conditions thermodynamiques plus basses que le même état observé dans l'eau et l'ammoniac. En parallèle, la symétrisation des protons au sein du mélange pourrait être abordée en réalisant des expériences de spectroscopie à très haute pression.

## Équation d'état de Murnaghan

Pour évaluer la stabilité thermodynamique des différentes phases cristallines prédites par la méthode AIRSS, il a été nécessaire d'évaluer leur enthalpie  $H$  dont la formule est donnée ci-dessous :

$$H(P) = E(P) + PV(P) \quad (\text{A.1})$$

avec  $E$ ,  $V$  et  $P$  qui sont respectivement l'énergie, le volume et la pression.

Pour ajuster des données de l'énergie en fonction du volume, nous avons choisi d'utiliser l'équation d'état de Murnaghan qui s'écrit :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{A.2})$$

- $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume à  $P = 0$ .
- $B_0$  est le module d'incompressibilité isotherme, à  $P = 0$ , qui mesure la variation de volume avec la pression à température constante.
- $B'_0$  a pour expression :

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B_0}{\partial P} \right) \quad (\text{A.3})$$

L'hypothèse de F. D. Murnaghan [129] a été de supposer que le module d'incompressibilité  $B$  est une fonction linéaire de la pression :

$$B = B_0 + B'_0 P \quad (\text{A.4})$$

En utilisant le fait que :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{A.5})$$

On obtient une équation différentielle de la pression  $P$ , qui intégrée donne une expression de  $P(V)$  :

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (\text{A.6})$$

Pour obtenir une formule de  $V$  en fonction de  $P$  il suffit d'inverser la relation précédente :

$$V(P) = V_0 \left[ 1 + P \left( \frac{B'_0}{B_0} \right) \right]^{-1/B'_0} \quad (\text{A.7})$$

Enfin, il faut exprimer  $E$  en fonction de  $P$  à partir de l'Éq. (A.2). On obtient ainsi :

$$E(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0} \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)^{-1/B'_0} \left[1 + \frac{1}{B'_0 - 1} - \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)\right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{A.8})$$

La formule qui donne l'enthalpie  $H$  en fonction de la pression  $P$  s'écrit :

$$H(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0} \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)^{-1/B'_0} \left[1 + \frac{1}{B'_0 - 1} - \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)\right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + V_0 P \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)^{-1/B'_0} \quad (\text{A.9})$$

## Annexes du chapitre 2

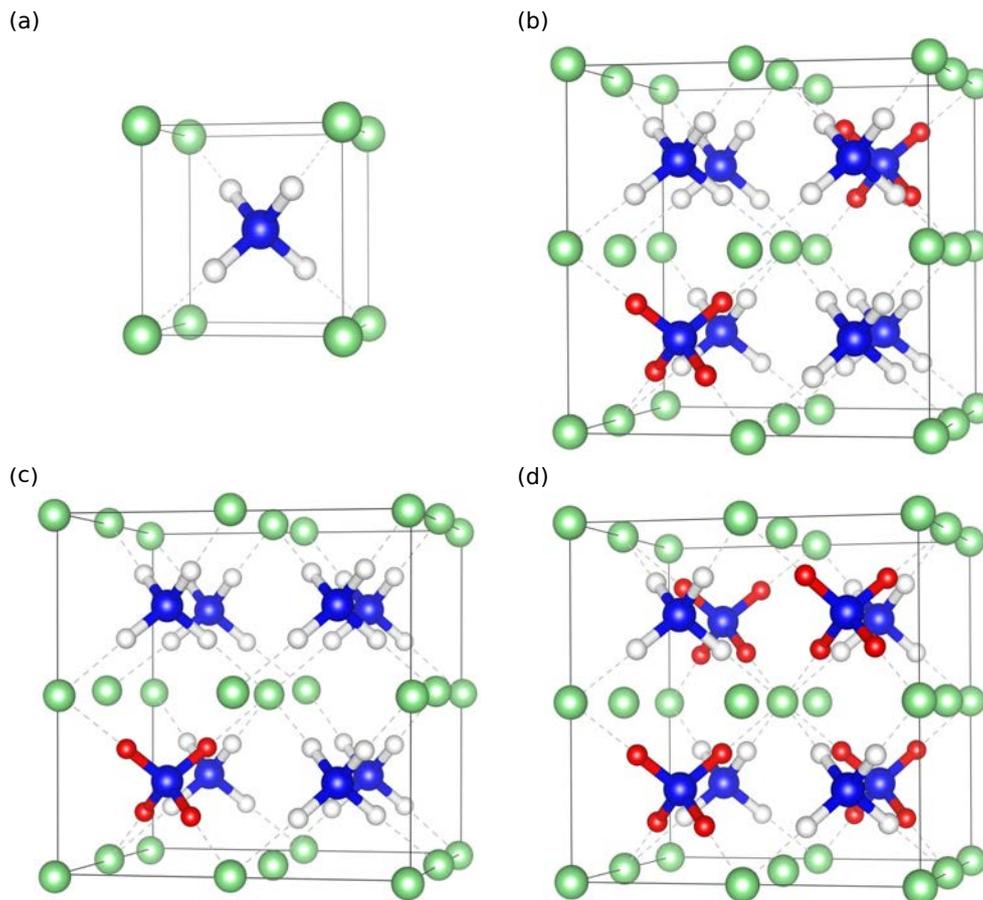
### B.1 Modèles d'équations d'état

Afin d'approcher l'équation d'état expérimentale [Fig. 2.6(b)], nous avons élaboré trois modèles structuraux désordonnés de multiplicité  $2 \times 2 \times 2$  à partir de la structure cubique [Fig. B.1(a)] prédite par la méthode AIRSS. Au sein de ces super-maillles, nous avons testé différents arrangements des ions  $\text{NH}_4^+$  en vue d'évaluer l'effet du désordre orientationnel sur leur équation d'état. Des images de ces trois modèles sont données sur la Fig. B.1 et les équations d'état sont présentées sur la Fig. B.2. Enfin, les paramètres  $B_0$ ,  $B'_0$  et  $a_0$  correspondants sont donnés dans le Tab. B.1.

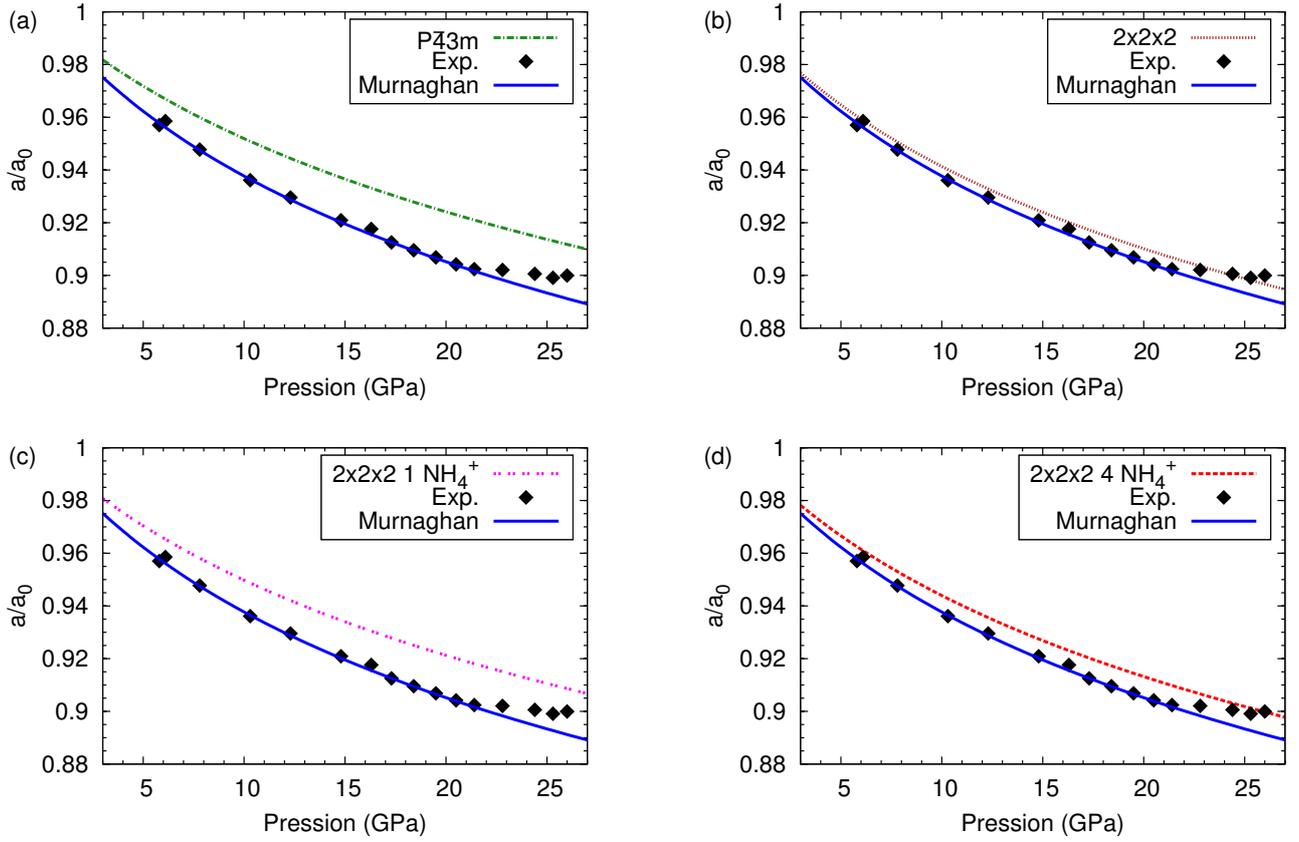
Le premier modèle qui a été envisagé est présenté sur la Fig. B.1(b). Au sein de la maille, deux ions  $\text{NH}_4^+$  sont en configuration anti-tétraédrique. Les ions  $\text{NH}_4^+$  restants, au nombre de six, ont des orientations des liaisons N-H qui demeurent inchangées par rapport aux orientations des mêmes liaisons au sein de la maille de la structure cubique. En réalisant des calculs d'optimisation de géométrie, nous avons calculé l'équation d'état de ce système et remarqué que l'accord avec l'équation d'état expérimentale était bon. Ce modèle est celui qui reproduit au mieux l'évolution du paramètre de maille expérimental en fonction de la pression.

Le modèle qui a été le plus simple à construire est celui présenté sur la Fig. B.1(c), modèle dénommé  $2 \times 2 \times 2$  1  $\text{NH}_4^+$ . Au sein de la super-maille, un des huit ions  $\text{NH}_4^+$  est en configuration anti-tétraédrique. L'équation d'état associée à ce modèle est montrée sur la Fig. B.2(c). L'accord avec l'équation d'état expérimentale n'est pas bon et le paramètre d'incompressibilité (45,33 GPa) est surestimé par rapport au paramètre extrait à partir des données expérimentales (33,85 GPa).

Enfin, la structure du dernier modèle élaboré est montrée sur la Fig. B.2(d), il s'agit du modèle  $2 \times 2 \times 2$  4  $\text{NH}_4^+$ . Au sein la maille, 4 ions ammonium sont en configuration anti-tétraédrique et 4 autres sont en configuration tétraédrique. L'accord entre l'équation d'état théorique et l'équation d'état expérimentale est acceptable mais la valeur du paramètre  $B_0$  (39,38 GPa) est légèrement surestimée par rapport à la valeur expérimentale.



**Figure B.1** – Modèles structuraux dont les équations d'état calculées ont été comparées à l'équation d'état expérimentale. (a) : Structure  $P\bar{4}3m$  prédite par la méthode AIRSS. (b) : Super-maille de multiplicité  $2 \times 2 \times 2$ . (c) :  $2 \times 2 \times 2$  1  $\text{NH}_4^+$ . (d) :  $2 \times 2 \times 2$  4  $\text{NH}_4^+$ . Les atomes d'hydrogène des ions ammonium en configuration tétraédrique et anti-tétraédrique sont respectivement représentés en blanc et rouge.

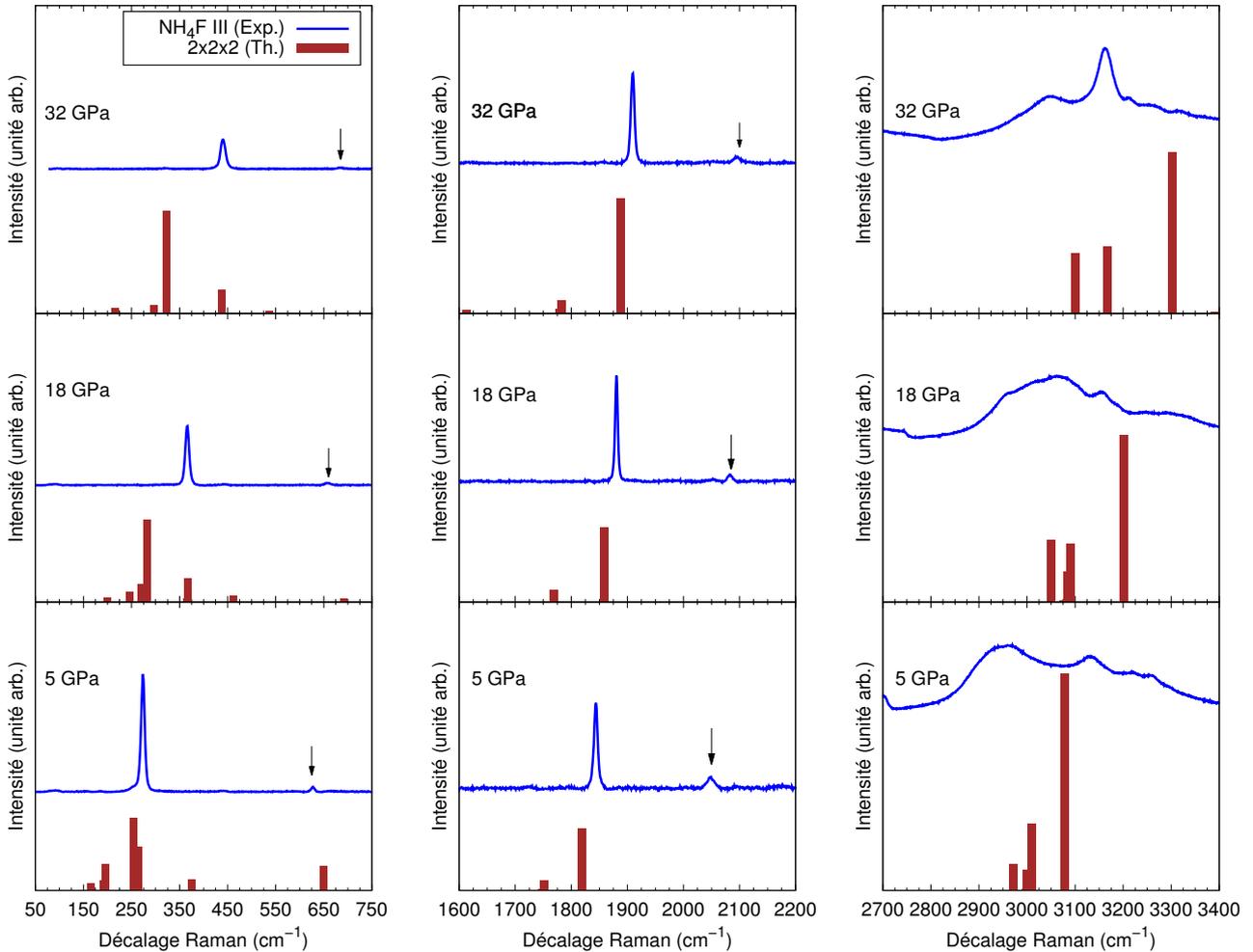


**Figure B.2** – Comparaison de différentes équations d'état de modèles désordonnés. Les données expérimentales sont représentées par des symboles noirs en forme de losange. (a) : Structure  $P\bar{4}3m$  (b) :  $2 \times 2 \times 2$  (c) :  $2 \times 2 \times 2$  1  $\text{NH}_4^+$  (d) :  $2 \times 2 \times 2$  4  $\text{NH}_4^+$ . Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués avec la fonctionnelle PBE.

**Tableau B.1** – Paramètres issus des ajustements des équations d'état théoriques (lignes supérieures) et expérimentale (ligne inférieure).

	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$a_0$ ( $\text{\AA} \cdot \text{fu}^{-1}$ )
$P\bar{4}3m$	47,15	4,30	3,31
$2 \times 2 \times 2$	36,57	4,25	3,37
$2 \times 2 \times 2$ 1 $\text{NH}_4^+$	45,33	4,36	3,32
$2 \times 2 \times 2$ 4 $\text{NH}_4^+$	39,38	4,18	3,40
Exp.	33,85	4,13	3,35

## B.2 Spectroscopie Raman : effet du désordre



**Figure B.3** – Comparaison entre les spectres Raman calculés (0 K) et expérimentaux (300 K) dans la région des modes de réseau ( $50\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ), des modes de flexion des ions  $\text{NH}_4^+$  ( $1600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ) et des modes d'élongation des liaisons N-H ( $2700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ) aux pressions de 5, 18 et 32 GPa. Les spectres simulés (barres marrons) sont ceux de la super-maille de multiplicité  $2 \times 2 \times 2$ . Les spectres Raman expérimentaux (en bleu) sont ceux de la phase III cubique et désordonnée de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les flèches indiquent la diminution de l'intensité de modes de réseau et de flexion.

## Annexes du chapitre 3

### C.1 Diffraction des neutrons : théorie/expérience

La section 3.5.1 du chapitre 3 a été l'occasion de présenter la procédure que nous avons employée afin d'élaborer des boîtes de simulation respectant la structure désordonnée de la phase VI de l'AMH. Nous avons construit des boîtes cubiques de tailles différentes : 10 boîtes contenant 448 atomes (64 fu  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) et 1 boîte contenant 1512 atomes (216 fu  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Des simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées dans l'ensemble canonique  $(N,V,T)$  à  $T = 300$  K et à  $P = 10$  GPa. Ces simulations avaient pour objectif de distribuer aléatoirement l'orientation des liaisons covalentes des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . Cette première étape validée, les positions atomiques ont fait l'objet d'une optimisation à 0 K. En analysant les positions optimisées, nous avons observé la formation locale d'ions ammonium et hydroxyde *via* une réaction de transfert de proton entre des molécules d'eau et d'ammoniac.

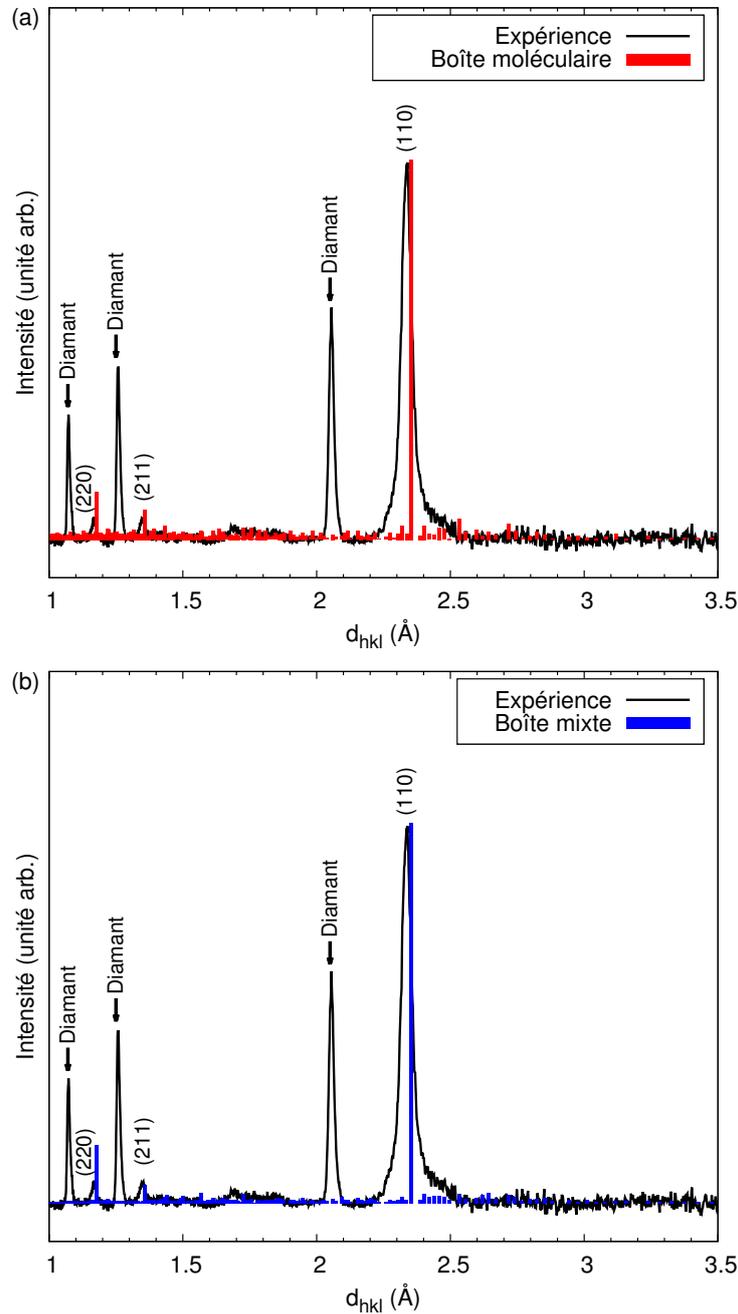
Afin de s'assurer que les boîtes avaient été correctement construites, nous avons simulé leur diffractogramme des neutrons. À ce stade, un problème s'est présenté puisque la simulation<sup>1</sup> du spectre à partir des boîtes contenant 448 atomes n'a pas donné un résultat concluant. Les diffractogrammes calculés présentaient un fort bruit de fond et nous nous sommes tournés vers la boîte contenant 1512 atomes.

Sur la Fig. C.1(a), nous comparons le diffractogramme expérimental au spectre de la boîte avant que les positions atomiques ne soient optimisées à 0 K. Il n'y a donc pas d'espèces ioniques présentes au sein de la super-maille puisque les positions atomiques utilisées sont celles directement issues de la simulation de dynamique moléculaire classique.<sup>2</sup> Nous constatons un bon accord entre le calcul et l'expérience tant au niveau des pics de diffraction que des intensités. Enfin, sur la Fig. C.1(b) nous comparons les données expérimentales au diffractogramme d'une boîte mixte. La super-maille contient 29 fu  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  et 187 fu  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Une information intéressante peut être extraite à partir des Fig. C.1(a) et (b). Bien qu'une faible différence d'intensité soit observée sur la réflexion (220) entre les deux spectres calculés, nous constatons qu'il est manifestement impossible de différencier le diffractogramme des neutrons d'une boîte moléculaire du diffractogramme d'une boîte mixte.

1. Nous avons utilisé la version d'essai du logiciel Diamond [191].

2. Pour rappel, le potentiel qui a été élaboré ne permet pas de prendre en compte des phénomènes de diffusion protonique.

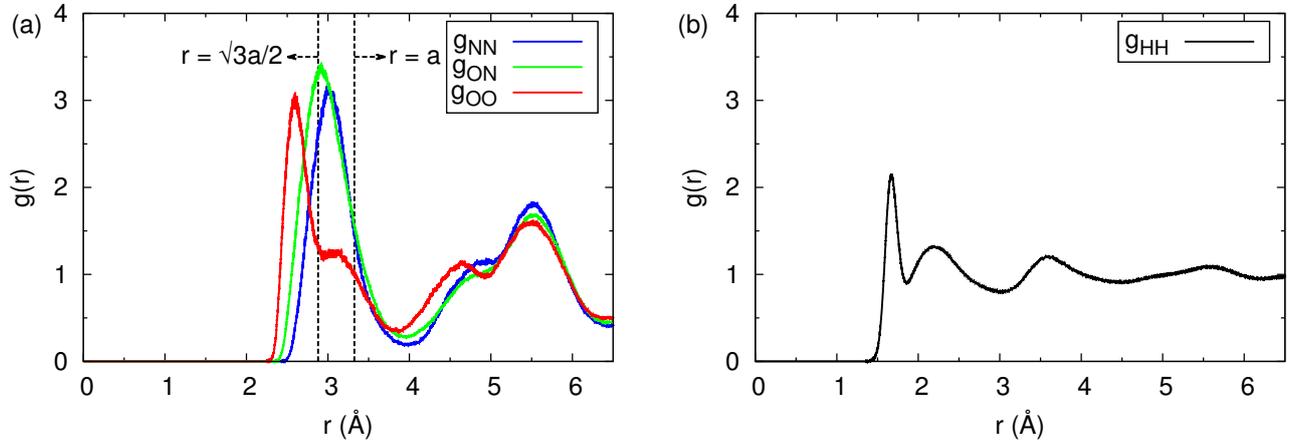


**Figure C.1** – Comparaison entre le diffractogramme expérimental (300 K) et les spectres simulés de boîtes de simulation à 12 GPa. (a) : Super-maille uniquement composée de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . (b) : Boîte de simulation mixte : 29 fu  $\text{NH}_4.\text{OH}$  et 187 fu  $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$ . Les diffractogrammes théoriques sont représentés par des barres et la courbe noire correspond au spectre observé. Les flèches indiquent les réflexions dues aux diamants des enclumes.

## C.2 Fonctions de distribution radiale partielles

La Fig. C.2(a) montre les fonctions de distribution radiale calculées pour les atomes lourds (N et O). On remarque que les fonctions  $g_{NN}$  et  $g_{ON}$  présentent un seul pic centré autour de 3 Å alors que la structure idéale présente un pic des premiers voisins en  $r = \sqrt{3}a/2$  (2,880 Å) et un deuxième pic en  $r = a$ .<sup>3</sup> Bien que les positions des atomes d'azote et d'oxygène décrivent un réseau cristallin, cette non-différentiation du pic des premiers et deuxième voisins montre que localement des distortions des mailles se sont formées. La fonction de distribution oxygène-oxygène ( $g_{OO}$ ) présente un premier pic centré en  $r \sim 2,60$  Å plus intense que l'épaulement secondaire centré en  $r \sim 3,10$  Å.

La Fig. C.2(b) montre la fonction de distribution hydrogène-hydrogène, notée  $g_{HH}$ . L'allure de cette fonction montre qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance mais les premiers pics de la  $g(r)$  révèlent cependant qu'il existe un ordre à courte distance. Le désordre orientationnel de la structure explique cette absence d'ordre à grande distance.



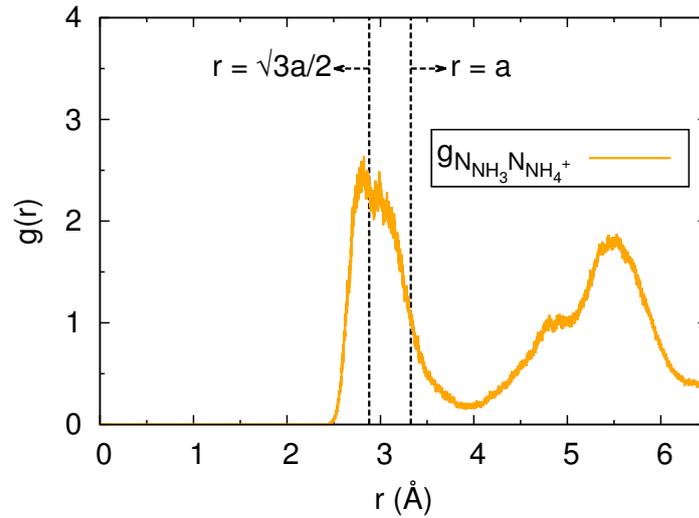
**Figure C.2** – Fonctions de distribution radiale partielles à  $P = 10$  GPa et  $T = 300$  K. (a) :  $g_{NN}$ ,  $g_{ON}$  et  $g_{OO}$ . Les positions des pics des  $g(r)$  sont comparées aux positions des pics successifs associés aux huit premiers voisins ( $r = \sqrt{3}a/2$ ) et six seconds voisins ( $r = a$ ) d'un atome central si la structure locale respectait une symétrie cubique centrée parfaite. (b) :  $g_{HH}$ .

## C.3 Fonction de distribution radiale de type $N_{\text{NH}_3}-N_{\text{NH}_4^+}$

Nous abordons ici un détail technique qui est à la base de l'argumentation visant à établir la cause de l'ionisation partielle du système en dynamique moléculaire *ab initio*. Dans la section 3.5.3, nous avons mentionné que plus de 90 % des molécules  $\text{NH}_3$  n'étaient pas en condition d'ionisation puisqu'au moins un ion  $\text{NH}_4^+$  avait été préalablement formé à proximité. Nous avons calculé une fonction de distribution radiale de type  $N_{\text{NH}_3}-N_{\text{NH}_4^+}$  (Fig. C.3). Un tel calcul a été effectué afin de se donner une distance au-delà de laquelle nous ne comptons plus le nombre d'ions ammonium situés dans le voisinage d'une molécule d'ammoniac.

D'après la Fig. C.3, la fonction  $g_{N_{\text{NH}_3}-N_{\text{NH}_4^+}}$  présente un premier pic relativement large centré autour de  $\sim 3$  Å. On constate que les pics des premiers et seconds voisins ne sont pas discernables

3. La boîte de simulation a été construite suivant une structure cubique centrée à partir de 64 mailles élémentaires dont le paramètre de maille  $a$  vaut 3,325 Å.



**Figure C.3** – Fonction de distribution radiale des voisins  $\text{NH}_4^+$  autour des molécules d’ammoniac.

ce qui signifie que les couches en question sont confondues. Le premier minimum de la fonction est obtenu pour une valeur de  $r$  égale à  $\sim 4 \text{ \AA}$ , c’est à dire notre distance de coupure.

#### C.4 $P4/nmm$ : densités spectrales vibrationnelles

Nous avons réalisé une seconde simulation de dynamique moléculaire *ab initio* afin de comparer les densités spectrales des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{OH}^-$  de la phase  $\text{VI}'$  aux densités spectrales des mêmes espèces au sein de la phase  $P4/nmm$ . Les paramètres des simulations (conditions thermodynamiques, énergies de coupure, fonctionnelles d’échange et corrélation, pseudo-potentiels et temps de la simulation) sont les mêmes que ceux utilisés pour la simulation de la phase  $\text{VI}'$ . Le système est modélisé par une boîte quadratique de multiplicité  $2 \times 2 \times 3$  ( $a = b = 9,750 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,066 \text{ \AA}$ ) contenant 24 fu  $\text{NH}_4.\text{OH}$ .

La Fig. C.4 montre les profils de densités spectrales obtenus à partir des trajectoires issues de la simulation. D’une part, la localisation des différentes bandes vibrationnelles est en bon accord avec la position des modes obtenus sur le spectre infrarouge de la Fig. 3.9. On distingue clairement le mode d’élongation O-H ( $\sim 3770 \text{ cm}^{-1}$ ) des autres modes. Ce dernier est très intense au sein du spectre de la Fig. C.4 alors que le même mode l’est beaucoup moins sur le spectre de la phase  $\text{VI}'$  (voir Fig. 3.17). Il est possible d’invoquer deux origines possibles permettant d’expliquer cette différence d’intensité. La première est directement liée à la sous-concentration des ions hydroxyde formés au sein de la phase désordonnée, en revanche au sein de la phase quadratique, la moitié des espèces sont des ions  $\text{OH}^-$ . La seconde possibilité mettrait en cause la durée de vie de certains ions. Il n’y a pas de phénomène de diffusion protonique observé dans la phase  $P4/nmm$ . Cependant, la phase  $\text{VI}'$  est caractérisée par une diffusion des protons, notamment le long des liaisons  $\text{O} \cdots \text{O}$ , pouvant induire une durée de vie plus ou moins longue des ions hydroxydes.

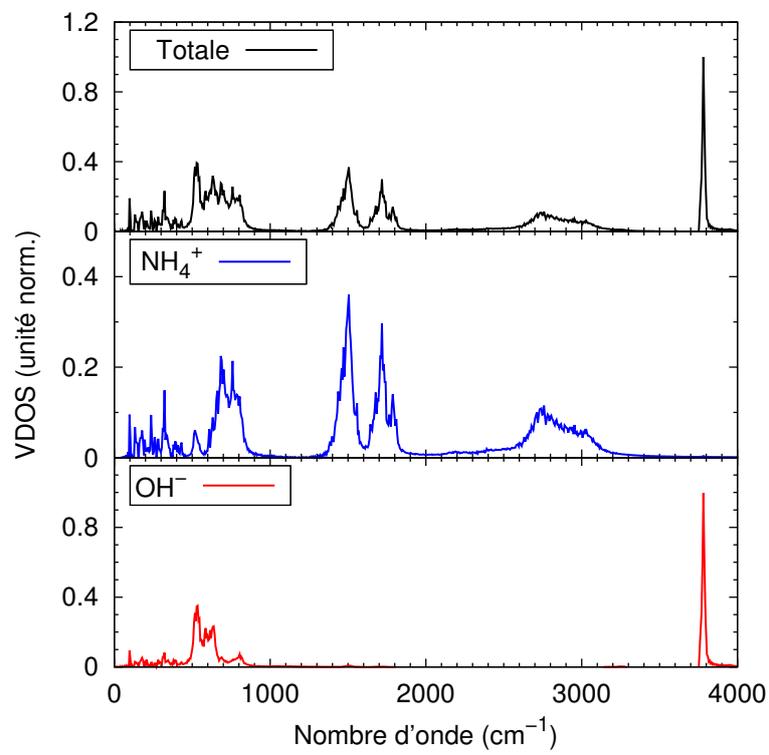


Figure C.4 – Profils des densités spectrales de la structure  $P4/nmm$  à 10 GPa et à 300 K.



# Bibliographie

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [2] G. Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals*. North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [3] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [4] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 22, p. 910, 1970.
- [5] A. Abedi, N. T. Maitra, and E. K. U. Gross, “Exact Factorization of the Time-Dependent Electron-Nuclear Wave Function,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 12, pp. 123002–4, 2010.
- [6] A. Scherrer, F. Agostini, D. Sebastiani, E. K. U. Gross, and R. Vuilleumier, “Nuclear velocity perturbation theory for vibrational circular dichroism : An approach based on the exact factorization of the electron-nuclear wave function,” *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 7, pp. 074106–12, 2015.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 136, no. 3, pp. 864–871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev. A*, vol. 140, no. 4, pp. 1133–1138, 1965.
- [9] R. M. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [10] C.-O. Almbladh and U. von Barth, “Exact results for the charge density and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 6, pp. 3231–3244, 1985.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, 1992.
- [12] E. Wigner, “The transition state method,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, pp. 29–41, 1938.
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist, “Explicit local exchange-correlation potentials,” *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 4, no. 14, pp. 2064–2082, 1971.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.

- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.
- [17] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, and M. Parrinello, “Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 9, pp. 4863–1872, 1993.
- [18] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [19] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, O. A. V. G. I. Csonka, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, pp. 136406–1–136406–4, 2008.
- [22] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- [24] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, 1991.
- [25] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, 1979.
- [26] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990.
- [27] P. H. Dederichs and R. Zeller, “Self-consistency iterations in electronic-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 10, pp. 5462–5472, 1983.
- [28] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 340–343, 1939.
- [29] C. G. Broyden, “A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations,” *Math. Comput.*, vol. 19, no. 92, pp. 577–593, 1965.
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [31] S. Baroni, S. Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 515–557, 2001.
- [32] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, “Green’s-function approach to linear response in solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 18, pp. 1861–1864, 1987.
- [33] X. Gonze, “Adiabatic density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, no. 2, pp. 1096–1114, 1995.
- [34] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [35] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 9, pp. 7231–7242, 1991.

- [36] X. Gonze and C. Lee, “Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 16, pp. 10355–10368, 1997.
- [37] M. Lazzeri and F. Mauri, “First-Principles Calculation of Vibrational Raman Spectra in Large Systems : Signature of Small Rings in Crystalline SiO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 036401, 2003.
- [38] M. Lazzeri and F. Mauri, “High-order density matrix perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 16, p. 161101, 2003.
- [39] J. Decius and R. Hexter, *Molecular Vibrations in Crystal*. M. Graw-Hill, 1977.
- [40] H. C. Andersen, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393, 1980.
- [41] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [42] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Mol. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [43] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [44] W. G. Hoover, “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, no. 3, pp. 1695–1697, 1985.
- [45] L. Verlet, “Computer ‘experiments’ on classical fluids. i. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, pp. 98–103, 1967.
- [46] J. E. Lennard-Jones, “On the Determination of Molecular Fields. i. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature,” *Proc. Roy. Soc. London Series A*, vol. 106, no. 738, pp. 441–462, 1924.
- [47] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, “GROMACS : A message-passing parallel molecular dynamics implementation,” *Comp. Phys. Comm.*, vol. 91, no. 1-3, pp. 43–56, 1995.
- [48] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel, “GROMACS 3.0 : a package for molecular simulation and trajectory analysis,” *J. Mol. Model.*, vol. 7, no. 8, pp. 308–317, 2001.
- [49] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, “GROMACS : Fast, flexible, and free,” *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, p. 1701–1718, 2005.
- [50] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, and E. Lindahl, “GROMACS 4.5 : a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit,” *Bioinformatics*, vol. 29, no. 7, pp. 845–854, 2013.
- [51] S. Páll, M. J. Abraham, C. Kutzner, B. Hess, and E. Lindahl, “Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS,” *Proc. of EASC 2015 LNCS*, vol. 8759, pp. 3–27, 2015.
- [52] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, “GROMACS : High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers,” *SoftwareX*, vol. 1-2, pp. 19–25, 2015.
- [53] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics : basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.

- [54] R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 22, pp. 2471–2474, 1985.
- [55] J. Maddox, "Crystals from first principles," *Nature*, vol. 335, no. 6187, p. 201, 1988.
- [56] M.-P. Gaigeot, *Physique statistique et simulations numériques : introduction aux méthodes de modélisation numérique de la matière condensée (gaz, liquides, solides, molécules biologiques)*. Université d'Evry val d'Essonne, 2007-2008.
- [57] A. R. Oganov, *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. Wiley-VCH, 2011.
- [58] C. J. Pickard and R. J. Needs, "Ab initio random structure searching," *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 23, no. 5, p. 053201 (23), 2011.
- [59] R. Martoňák, A. Laio, and M. Parrinello, "Predicting Crystal Structures : The Parrinello-Rahman Method Revisited," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 7, p. 075503, 2003.
- [60] R. Martoňák, D. Donadio, A. R. Oganov, and M. Parrinello, "Crystal structure transformation in SiO<sub>2</sub> from classical and ab initio metadynamics," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 623–626, 2006.
- [61] D. J. Walles and J. P. K. Doyle, "Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 28, pp. 5111–5116, 1997.
- [62] A. R. Oganov and C. W. Glass, "Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques : principles and applications," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 24, p. 244704 (15), 2006.
- [63] C. W. Glass, A. R. Oganov, and N. Hansen, "USEPX-Evolutionary crystal structure prediction," *Comp. Phys. Comm.*, vol. 175, no. 11-12, pp. 713–720, 2006.
- [64] A. R. Oganov, Y. Ma, A. O. Lyakhov, M. Valle, and C. Gatti, "Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials," *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 71, no. 1, pp. 271–298, 2010.
- [65] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, and M. Valle, "How to predict very large complex crystal structures," *Comp. Phys. Comm.*, vol. 181, no. 9, pp. 1623–1632, 2010.
- [66] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, "How evolutionary crystal structure prediction works - and why," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 227–237, 2011.
- [67] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, "New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX," *Comp. Phys. Comm.*, vol. 184, no. 4, pp. 1172–1182, 2013.
- [68] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Z. Kristallogr.*, vol. 220, no. 5-6, pp. 567–570, 2005.
- [69] H. T. Stokes and D. M. Hatch, "FINDSYM : Program for Identifying the Space Group Symmetry of a Crystal," *J. Appl. Cryst.*, vol. 38, pp. 237–238, 2005.
- [70] B. Morosin and J. E. Schirber, "X-Ray Investigation of a High Pressure Phase of NH<sub>4</sub>F and ND<sub>4</sub>F," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 4, pp. 1389–1390, 1965.
- [71] H. W. W. Adrian and D. Feil, "The structure of NH<sub>4</sub>F as determined by neutron and X-ray diffraction," *Act. Cryst. A*, vol. 25, no. 3, pp. 438–444, 1969.
- [72] F. A. Fernández-Lima, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira, and M. A. C. Nascimento, "Experimental and theoretical characterization of the C<sub>n=2,16</sub><sup>-</sup> clusters produced by 337 nm UV laser," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, no. 4-6, pp. 147–151, 2007.
- [73] G. I. G. Griffiths, A. J. Misquita, A. D. Fortes, C. J. Pickard, and R. J. Needs, "High pressure ionic and molecular crystals of ammonia monohydrate within density functional theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 6, p. 064506 (9), 2012.

- [74] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, R. H. C. D. C. Clary, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, , and D. J. Nesbitt, "Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641, 2011.
- [75] Z. Ma and M. E. Tuckerman, "On the connection between proton transport, structural diffusion, and reorientation of the hydrated hydroxide ion as a function of temperature," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 511, no. 4-6, pp. 177–182, 2011.
- [76] P. Raiteri, A. Laio, and M. Parrinello, "Correlations among Hydrogen Bonds in Liquid Water," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 8, p. 087801 (4), 2004.
- [77] A. D. Fortes, *COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF SOLIDS IN THE AMMONIA – WATER SYSTEM*. University of London, 2004.
- [78] L. G. Dowell and A. P. Rinfret, "Low-temperature forms of ice as studied by x-ray diffraction," *Nature*, vol. 188, no. 4757, pp. 1144–1148, 1960.
- [79] W. F. Kuhs and M. S. Lehmann, *The structure of ice-Ih*. Water Science Reviews 2 (Cambridge University Press), 1986.
- [80] B. Kamb and B. L. Davis, "Ice VII, the densest form of ice," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 1433–1439, 1964.
- [81] J. M. Besson, P. Pruzan, S. Klotz, G. Hamel, B. Silvi, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, R. M. Wilson, and S. Hull, "Variation of interatomic distances in ice-VIII to 10 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 18, pp. 12540–12550, 1994.
- [82] P. Pruzan, J. C. Chervin, and B. Canny, "Determination of the D<sub>2</sub>O ice VII–VIII transition line by Raman scattering up to 51 GPa," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 1, pp. 718–721, 1992.
- [83] P. Pruzan, J.-C. Chervin, and B. Canny, "Stability domain of the ice VIII proton ordered phase at very high pressure and low temperature," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 12, pp. 9842–984, 1993.
- [84] W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier, and D. V. Bliss, "Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII and VIII by neutron powder diffraction," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3612–3623, 1984.
- [85] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, C. S. Zha, L. W. Finger, and D. E. Cox, "Static compression of H<sub>2</sub>O-ice to 128 GPa (1.28 Mbar)," *Nature*, vol. 330, no. 6150, pp. 737–740, 1987.
- [86] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, H. K. Mao, and R. J. Hemley, "Raman Spectroscopy of Dense H<sub>2</sub>O and the Transition to Symmetric Hydrogen Bonds," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 10, pp. 1998–2001, 1999.
- [87] C. E. Weir, E. R. Lippincot, A. Valkenburg, and E. N. Bunting, "Infrared Studies in the 1-Micron to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 63A, no. 1, pp. 55–62, 1959.
- [88] J. Barnett, S. Block, and G. Piermarini, "An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–9, 1973.
- [89] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, "Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions," *J. Geophys. Res.*, vol. 91, no. B5, pp. 4673–4676, 1986.
- [90] W. B. Holzapfel, "Refinement of the ruby luminescence pressure scale," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1813–1818, 2003.
- [91] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.

- [92] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B*, vol. 192, no. 1, pp. 55–69, 1993.
- [93] B. Kamb, "Ice II : A proton-ordered form of ice," *Acta Crystallogr.*, vol. 17, pp. 1437–1449, 1964.
- [94] B. Kamb and A. Prakash, "Structure of ice III," *Acta. Cryst.*, vol. B24, no. 10, pp. 1317–1327, 1968.
- [95] H. Engelhardt and B. Kamb, "Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase," *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 12, pp. 5887–5899, 1981.
- [96] B. Kamb, A. Prakash, and C. Knobler, "Structure of ice V," *Acta. Cryst.*, vol. 22, no. 5, pp. 706–715, 1967.
- [97] B. Kamb, "Structure of ice VI," *Science*, vol. 150, no. 3693, pp. 205–209, 1965.
- [98] S. J. L. Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb, and A. Prakash, "On a nearly proton-ordered structure for ice IX," *J. Chem. Phys.*, vol. 58, no. 2, pp. 567–580, 1973.
- [99] A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo, and H. Suga, "The equilibrium low-temperature structure of ice," *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 1, pp. 424–428, 1985.
- [100] C. Lobban, J. L. Finney, and W. F. Kuhs, "The structure of a new phase of ice," *Nature*, vol. 391, no. 6664, pp. 268–270, 1998.
- [101] C. G. Salzmann, P. G. Radelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. L. Finney, "The preparation and structure of hydrogen ordered phases of ice," *Science*, vol. 311, no. 5768, pp. 1758–1761, 2006.
- [102] C. G. Salzmann, P. G. Radelli, E. Mayer, and J. L. Finney, "Ice XV : A New Thermodynamically Stable Phase of Ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 10, p. 105701 (4), 2009.
- [103] W. B. Holzapfel, "On the Symmetry of the Hydrogen Bonds in Ice VII," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 712–715, 1972.
- [104] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, and H. K. Mao, "Compression of Ice to 210 Gigapascals : Infrared Evidence for a Symmetric Hydrogen-Bonded Phase," *Science*, vol. 273, no. 5272, pp. 218–220, 1996.
- [105] K. Aoki, H. Yamawaki, and M. Sakashita, "Observation of Fano Interference in High-Pressure Ice VII," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 5, pp. 784–786, 1996.
- [106] K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, and H. Fujihisa, "Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 22, pp. 15673–15677, 1996.
- [107] V. V. Struzhkin, A. F. Goncharov, R. J. Hemley, and H. K. Mao, "Cascading Fermi Resonances and the Soft Mode in Dense Ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 4446–4449, 1997.
- [108] M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, and K. Aoki, "Infrared absorption study of Fermi resonance and hydrogen-bond symmetrization of ice up to 141 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 18, pp. 12644–12650, 1999.
- [109] W. Zachariasen, "Die Kristalstruktur des Ammoniumfluorids," *Z. Phys. Chem.*, vol. 127, pp. 218–224, 1927.
- [110] B. Morosin, "The wurtzite  $z$  parameter and linear compressibilities for  $\text{NH}_4\text{F}$ ," *Acta. Cryst.*, vol. B26, pp. 1635–1637, 1970.
- [111] C. G. van Beek, J. Overreem, J. R. Ruble, and B. M. Craven, "Electrostatic properties of ammonium fluoride and deuterated ice-Ih," *Can. J. Chem.*, vol. 74, no. 6, pp. 943–950, 1996.
- [112] L. F. H. Bovey, "The Infrared Absorption and Reflection Spectra of the Ammonium Halides," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 41, no. 11, pp. 836–848, 1951.

- [113] R. C. Plumb and D. F. Horning, "Infrared Spectrum, X Ray Diffraction Pattern, and Structure of Ammonium Fluoride," *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. 947–953, 1955.
- [114] J. R. Durig and D. J. Antion, "Far-Infrared and Raman Spectra of Ammonium Fluoride and Ammonium Fluoride-d<sub>4</sub>," *Appl. Spectrosc.*, vol. 24, no. 1, pp. 16–20, 1970.
- [115] H. F. Shurvell, R. J. C. Brown, P. M. Fredericks, and L. Rintoul, "Low-Temperature Raman spectra of polycrystalline NH<sub>4</sub>F and ND<sub>4</sub>F," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 3, pp. 219–226, 2001.
- [116] A. Alavi, R. M. Lynden-Bell, and R. J. C. Brown, "Computed vibrational wavenumbers in ammonium fluoride crystals," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 12, pp. 996–999, 2001.
- [117] R. Stevenson, "Phase Transition in Ammonium Fluoride," *J. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 346–347, 1961.
- [118] C. A. Swenson and J. R. Tedeschi, "Phase Transitions in Ammonium Fluoride," *J. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 4, pp. 1141–1143, 1964.
- [119] M. A. Nabar, L. D. Calvert, and E. Whalley, "X-Ray and Thermal Analysis of Quenched Ammonium Fluoride II and III : Three New Phases," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 4, pp. 1353–1356, 1969.
- [120] P. T. T. Wong and E. Whalley, "A Technique for the Raman Spectroscopy of High Pressure Phases Recovered at Low Temperatures. The Low Frequency Raman Spectrum of Ammonium Fluoride II," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 43, no. 6, pp. 935–937, 1972.
- [121] A. C. Lawson, R. B. Roof, J. D. Jorgensen, B. Morosin, and J. E. Schirber, "Structure of ND<sub>4</sub>F-II," *Acta. Cryst. B*, vol. 45, pp. 212–218, 1989.
- [122] A. K. Kuriakose and E. Whalley, "Phase Diagram of Ammonium Fluoride to 20 kbar," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, no. 5, pp. 2025–2031, 1968.
- [123] C. W. F. T. Pistorius, "Melting Curves and Phase Transitions of the Ammonium Halides to 40 kbar," *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 3, pp. 1436–1442, 1969.
- [124] K. W. Suh, K.-J. Oh, S.-J. Jeon, and D.-H. Kim, "High Pressure Raman Study of Ammonium Fluoride," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 13, no. 6, pp. 575–578, 1992.
- [125] V. P. Glazkov, D. P. Kozlenko, B. N. Savenko, and V. A. Somenkov, "Vibrational spectra of the ammonia halides NH<sub>4</sub>I and NH<sub>4</sub>F at high pressures," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 319–323, 2000.
- [126] B. Barbiellini, C. Bellin, G. Louprias, T. Buslaps, and A. Shukla, "How the hydrogen bond in NH<sub>4</sub>F is revealed with Compton scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 15, p. 155115 (4), 2009.
- [127] A. D. Fortes, I. G. Wood, M. Alfredsson, L. Vocadlo, and K. S. Knight, "The incompressibility and thermal expansivity of D<sub>2</sub>O ice II determined by powder neutron diffraction," *J. Appl. Cryst.*, vol. 38, no. 4, pp. 612–618, 2005.
- [128] C. Bellin, A. Mafety, C. Narayana, P. Giura, G. Rousse, J.-P. Itié, A. Polian, A. M. Saitta, and A. Shukla, "A proton disorder-order transition in ice look-alike Ammonium Fluoride," *en préparation*, 2016.
- [129] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944.
- [130] S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, G. Garbarino, A. Mafety, C. J. Pickard, R. J. Needs, and A. M. Saitta, "Experimental and theoretical evidence for an ionic crystal of ammonia at high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 17, p. 174103 (7), 2014.
- [131] W. B. Hubbard and J. M. MacFarlane, "Structure and Evolution of Uranus and Neptune," *J. Geophys. Res.*, vol. 85, no. 10, pp. 225–234, 1980.

- [132] W. B. Hubbard, "Interiors of the Giant Planets," *Science*, vol. 214, no. 4517, pp. 145–149, 1981.
- [133] T. Guillot, "Interiors of Giant Planets Inside and Outside the Solar System," *Science*, vol. 286, no. 5437, pp. 72–77, 1981.
- [134] J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, D. K. Bradley, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, J. E. Miller, T. R. Boehly, and G. W. Collins, "Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure," *Nat. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 40–43, 2010.
- [135] C. Cavazzoni, *Large Scale First-Principles Simulations of Water and Ammonia at High Pressure and Temperature*. Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, International School for Advanced Studies, 1998.
- [136] M. G. Tomasko, B. Archinal, T. Becker, B. Bézard, M. Bushroe, M. Combes, D. Cook, A. Cous-tenis, C. de Bergh, L. E. Dafoe, L. Doose, S. Douté, A. Eibl, S. Engel, F. Gliem, B. Grieger, K. Holso, E. Howington-Kraus, E. Karkoschka, H. U. Keller, R. K. Andersen, R. Kramm, M. Küppers, P. Lanagan, E. Lellouch, M. Lemmon, J. Lunine, E. McFarlane, J. Moores, G. M. Prout, B. Rizk, M. Rosiek, P. Rueffer, S. E. Schröder, B. Schmitt, C. See, P. Smith, L. Soderblom, N. Thomas, and R. West, "Rain, wind and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface," *Nature*, vol. 438, no. 7069, pp. 765–778, 2005.
- [137] G. Tobie, J. I. Lunine, and C. Sotin, "Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan," *Nature*, vol. 286, no. 5437, pp. 72–77, 1981.
- [138] C. Béghin, C. Sotin, and M. Hamelin, "Titan's native ocean revealed beneath some 45 km of ice by a Schumann-like resonance," *C. R. Geoscience*, vol. 342, no. 6, pp. 425–433, 2010.
- [139] A. D. Fortes, P. M. Grindrod, S. K. Trickett, and L. Vocadlo, "Ammonium sulfate on titan : possible origin and role in cryovolcanism," *Icarus*, vol. 188, no. 1, pp. 139–153, 2007.
- [140] P. M. Grindrod, A. D. Fortes, F. Nimmo, D. L. Feltham, J. P. Brodholt, and L. Vocadlo, "The long-term stability of a possible aqueous ammonium sulfate ocean inside Titan," *Icarus*, vol. 197, no. 1, pp. 137–151, 2008.
- [141] L. H. Norman and A. D. Fortes, "Is there life on ... Titan?," *Astron. Geophys.*, vol. 52, no. 1, pp. 1.39–1.42, 2011.
- [142] O. Gasset, C. Sotin, and F. Deschamps, "On the internal structure and dynamics of Titan," *Planet. Space Sci.*, vol. 48, no. 7-8, pp. 617–636, 2000.
- [143] G. Tobie, D. Gautier, and F. Hersant, "Titan's Bulk Composition Constrained by *Cassini-Huygens* : Implications for Internal Outgassing," *Astrophys. J.*, vol. 752, no. 2, p. 125 (10), 2012.
- [144] M. Bernasconi, P. L. Silvestrelli, and M. Parrinello, "Ab Initio Absorption Study of the Hydrogen-Bond Symmetrization in Ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 6, p. 1235 (4), 1998.
- [145] M. Benoit, D. Marx, and M. Parrinello, "Tunnelling and zero-point motion in high pressure ice," *Nature*, vol. 392, no. 6673, pp. 258–261, 1998.
- [146] Y. Bronstein, P. Depondt, F. Finocchi, and A. M. Saitta, "Quantum-driven phase transition in ice described via an efficient Langevin approach," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 21, p. 214101 (7), 2014.
- [147] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, "Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions," *Science*, vol. 283, no. 5398, pp. 44–46, 1999.
- [148] C. J. T. Grotthuss, "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique," *Ann. Chim.*, vol. 58, pp. 54–74, 1806.

- [149] A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, and J. M. Zaug, "Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 12, p. 125508 (4), 2005.
- [150] N. Goldman, L. E. Fried, I.-F. W. Kuo, and C. J. Mundy, "Bonding in the Superionic Phase of Water," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 21, p. 217801 (4), 2005.
- [151] M. French, T. R. Mattson, N. Nettelmann, and R. Redmer, "Equation of state and phase diagram of water at ultrahigh pressures as in planetary interiors," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 5, p. 054107 (11), 2009.
- [152] M. French, T. R. Mattson, and R. Redmer, "Diffusion and electrical conductivity in water at ultrahigh pressures," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 17, p. 174108 (9), 2010.
- [153] J. Sun, B. R. Clark, S. Toquato, and R. Car, "The phase diagram of high-pressure superionic ice," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 8156, pp. 1–8, 2015.
- [154] J. W. Reed and P. M. Harris, "Neutron diffraction study of solid deuterioammonia," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 5, pp. 1730–1737, 1961.
- [155] A. W. Hewat and C. Riekell, "The crystal structure of deuterioammonia between 2 and 180 K by neutron powder profile refinement," *Acta. Crystal.*, vol. A35, no. 4, pp. 569–571, 1979.
- [156] R. B. VonDreele and R. C. Hanson, "Structure of  $\text{NH}_3$ -III at 1.28 GPa and Room Temperature," *Acta. Cryst.*, vol. C40, no. 10, pp. 1635–1638, 1984.
- [157] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, W. G. Marshall, J. M. Besson, S. Klotz, and G. Hamel, "Structure of Deuterated Ammonia IV," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 1, pp. 74–77, 1996.
- [158] F. Datchi, S. Ninet, M. Gauthier, A. M. Saitta, B. Canny, and F. Decremps, "Solid ammonia at high pressure : A single-crystal X-ray diffraction study to 123 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 17, p. 174111 (5), 2006.
- [159] C. J. Pickard and R. J. Needs, "Highly compressed ammonia forms an ionic crystal," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 775–779, 2008.
- [160] T. Palasyuk, I. Troyan, M. Eremets, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zaleski-Ejgierd, E. Magos-Palasyuk, H. Wang, S. A. Bonev, D. Dudendo, and P. Naumov, "Ammonia as a case study for the spontaneous ionization of a simple hydrogen-bonded compound," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 3460, pp. 1–7, 2014.
- [161] J. F. Liebman, "Existence and Estimated Enthalpies of Formation of Ammonium Hydroxide, Hydronium Amide, and Some Related Species," *Struct. Chem.*, vol. 8, no. 4, pp. 313–315, 1997.
- [162] Y. Wang, H. Liu, J. Lv, L. Zhu, H. Wang, and Y. Ma, "High pressure partially ionic phase of water ice," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 563, pp. 1–5, 2011.
- [163] S. Ninet, F. Datchi, and A. M. Saitta, "Proton Disorder and Superionicity in Hot Dense Ammonia Ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 16, p. 165702 (5), 2012.
- [164] F. Ancilotto, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, and E. Tosatti, "Dissociation of Methane into Hydrocarbons at Extreme (Planetary) Pressure and Temperature," *Science*, vol. 275, no. 5304, pp. 1288–1290, 1997.
- [165] L. R. Benedetti, J. H. Nguyen, W. A. Caldwell, H. Liu, M. Kruger, and R. Jeanloz, "Dissociation of  $\text{CH}_4$  at High Pressures and Temperatures : Diamond Formation in Giant Planet Interiors?," *Science*, vol. 286, no. 5437, pp. 100–102, 1999.
- [166] M.-S. Lee and S. Scandolo, "Mixtures of planetary ices at extreme conditions," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 185, pp. 1–5, 2011.
- [167] I. Olovson and D. H. Templeton, "The crystal structure of ammonia monohydrate," *Acta. Cryst.*, vol. 12, no. 11, pp. 827–832, 1959.

- [168] J. S. Loveday and R. J. Nelmes, *Structural Studies of Ammonia Hydrates*. Science and Technology of High Pressure : Proceedings of AIRAPT-17, edited by M. H. Manghani, W. J. Nellis, and M. T. Nicol (Universities Press, Hyderabad, India), 2000.
- [169] J. E. Bertie and M. M. Morrison, "The infrared spectra of the hydrates of ammonia,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  at  $95^\circ\text{K}$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 10, pp. 4832–4837, 1980.
- [170] M. H. Moore, R. F. Ferrante, R. L. Hudson, and J. N. Stone, "Ammonia-water ice laboratory studies relevant to outer Solar System surfaces," *Icarus*, vol. 190, no. 1, pp. 260–273, 2007.
- [171] A. Koumvakalis, *High pressure study of ammonia monohydrate*. Ph.D. thesis, University of California, Los Angeles, 1988.
- [172] A. Koumvakalis and M. Nicol, *Raman Spectroscopy of Ammonia Monohydrate to 13.5 GPa*. High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science, edited by R. Winter and J. Jonas, 1993.
- [173] S. Boone and M. F. Nicol, "Ammonia-Water Mixtures at High Pressures : Melting Curves of Ammonia Dihydrate and Ammonia Monohydrate and a Revised High-Pressure Phase Diagram for the Water-rich Region," *Proc. Lunar Planet. Sci.*, vol. 21, pp. 603–610, 1991.
- [174] D. L. Hogenboom, J. S. Kargel, T. C. Holden, and M. Buyyounouski, "The Phase Diagram of Ammonia Monohydrate : A New High-Pressure Polymorph," *Proc. Lunar Planet. Sci.*, vol. 26, pp. 613–614, 1995.
- [175] D. L. Hogenboom, J. S. Kargel, G. J. Consolmagno, T. C. Holden, L. Lee, and M. Buyyounouski, "The Ammonia-Water System and the Chemical Differentiation of Icy Satellites," *Icarus*, vol. 128, no. 1, pp. 171–180, 1997.
- [176] A. D. Fortes, E. Suard, M.-H. Lemée-Cailleau, C. J. Pickard, and R. J. Needs, "Crystal Structure of Ammonia Monohydrate Phase II," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 37, pp. 13508–13515, 2009.
- [177] A. D. Fortes, E. Suard, M.-H. Lemée-Cailleau, C. J. Pickard, and R. J. Needs, "Equation of state and phase transition of deuterated ammonia monohydrate ( $\text{ND}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ) measured by high-resolution neutron powder diffraction up to 500 MPa," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 15, p. 154503 (10), 2009.
- [178] G. Sclater, A. D. Fortes, L. H. Norman, M. Kolb, and N. Naumann, "High pressure study of ammonia monohydrate from 0-3.0 GPa," *ILL Experimental Reports 5-24-4*, 2011.
- [179] C. W. Wilson, C. L. Bull, G. Stinton, and J. S. Loveday, "Pressure-induced dehydration and the structure of ammonia hemihydrate-II," *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 9, p. 094506 (8), 2012.
- [180] J. S. Loveday and R. J. Nelmes, "Ammonia Monohydrate VI : A Hydrogen-Bonded Molecular Alloy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 21, pp. 4329–4332, 1999.
- [181] A. D. Fortes, J. P. Brodholt, I. G. Wood, L. Vocadlo, and H. D. B. Jenkins, "Ab initio simulation of ammonia monohydrate ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 15, pp. 7006–7014, 2001.
- [182] M. Benthkenhagen, D. Cebulla, R. Redmer, and S. Hamel, "Superionic Phases of the 1 :1 Water-Ammonia Mixture," *J. Chem. Phys. A*, vol. 119, no. 42, pp. 10582–10588, 2015.
- [183] D. C. Lonie and E. Zurek, "XtalOpt : An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 2, pp. 372–387, 2011.
- [184] C. Liu\*, A. Mafety\*, J. A. Queyroux, C. Wilson, H. Wang, K. Beneut, G. L. Marchand, B. Baptiste, P. Dumas, G. Garbarino, F. Finocchi, J. S. Loveday, F. Pietrucci, A. M. Saitta, F. Datchi, and S. Ninet, "Topologically frustrated ionisation in water-ammonia ice mixture," *soumis à Nat. Commun.*, 2016.
- [185] A. Mafety, F. Pietrucci, F. Datchi, S. Ninet, and A. M. Saitta, "Exotic Properties of Ammonia Monohydrate VI : a Superionic and Ionic Crystal at Mild Thermodynamic Conditions," *en préparation*, 2016.

- 
- [186] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *J. Comp. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [187] A. Kokalj, "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale," *Comp. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 155–168, 2003.
- [188] R. C. Rizzo and W. L. Jorgensen, "OPLS All-Atom Model for Amines : Resolution of the Amine Hydratation Problem," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 20, pp. 4827–4836, 1999.
- [189] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 2007.
- [190] L. E. Bove, R. Gaal, Z. Raza, A.-A. Ludl, S. Klotz, A. M. Saitta, A. F. Goncharov, and P. Gillet, "Effect of salt on the H-bond symmetrization in ice," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 27, pp. 8216–8220, 2015.
- [191] H. Putz and K. Brandenburg, "Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization," <http://www.crystalimpact.com/diamond>.