



HAL
open science

Caractérisation de la symétrisation du proton dans le sulfure d'hydrogène supraconducteur

Romain Taureau

► **To cite this version:**

Romain Taureau. Caractérisation de la symétrisation du proton dans le sulfure d'hydrogène supraconducteur. Physique [physics]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS129 . tel-04153674

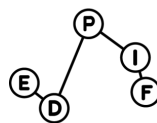
HAL Id: tel-04153674

<https://theses.hal.science/tel-04153674v1>

Submitted on 6 Jul 2023

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 SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique
École doctorale n°564 : Physique en Île-de-France

Caractérisation de la symétrisation du proton dans le sulfure d'hydrogène supraconducteur

Présentée par TAUREAU ROMAIN

Réalisée à l'INSTITUT DE MINÉRALOGIE, DE PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DE
COSMOCHIMIE

Sous la direction de
MICHELE CASULA

Pour obtenir le grade de :
DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Soutenue le 03 Avril 2023

M.	GRÉGORY GENESTE	Rapporteur
M.	XAVIER ROCQEFELTE	Rapporteur
M.	FABIO FINOCCHI	Examineur
MME.	JULIA CONTRERAS-GARCIA	Présidente du jury
MME.	GIORGIA FUGALLO	Examinatrice
M.	MICHELE CASULA	Directeur de thèse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mesdames et messieurs les membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer ce travail qui, je l'espère, saura être à la hauteur des attentes de la tradition académique dans laquelle il s'inscrit modestement. Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Michele CASULA, comme le veut l'usage certes, mais de manière non moins sincère et chaleureuse. Comme il le sait, ça n'a pas toujours été évident, il y a eu des hauts et des bas, et parfois des bas très très bas, mais je lui suis infiniment reconnaissant d'avoir su être à l'écoute de mes difficultés avec autant de patience et surtout de bienveillance. Merci d'avoir pris le temps de m'expliquer les choses en profondeur, pendant des heures parfois, de me motiver, de me pousser, de me corriger, bref d'avoir été si présent. Je mesure le privilège d'avoir été aussi bien encadré durant cette thèse et j'en suis extrêmement reconnaissant. Merci également à Tommaso et Marco avec qui j'ai pu collaborer pour ce travail et qui m'ont apporté les outils et l'expertise nécessaires sur certains aspects de celui-ci.

Comme s'il s'agissait d'une cérémonie des Oscars, je tiens ensuite à remercier ma famille qui m'a permis d'être là où j'en suis et qui m'a toujours poussé à aller plus loin, à faire mieux et qui m'a toujours donné tout ce dont j'avais besoin, a veillé à ce que je ne manque de rien, pour que je n'ai pas à me soucier d'autre chose que de mon travail. Merci à mes parents, merci à mon frère, à mes cousins, oncles, tantes et grand-parents, merci à vous tous dont je n'ai pas pris assez de nouvelles durant cette thèse, j'essaierai de faire mieux. Merci aussi à ma copine, Chloé, qui partage ma vie depuis le début de cette thèse et dont les talents et la créativité culinaire m'ont permis d'autant célébrer les plus beaux moments de celle-ci que d'apaiser les plus éreintants, merci pour nos voyages, pour nos pérégrinations dans Paris et ses sous-terrains, merci pour tant d'autres choses. Merci chaleureusement à sa famille : ses parents, qui m'ont accueilli parmi eux avec beaucoup d'amour et d'attentions, notamment pendant le confinement, à sa soeur Noémie et à leurs trois adorables chats (Loustic, Gribouille et le Petit Chat Noir et Blanc) qui m'ont réconcilié avec cette bien sournoise espèce animale.

Merci à tous les collègues avec qui j'ai pu partager soit un bureau, des pauses ou bien des verres au Baker en 4 ans : Hortense, Juliette, Juliette, Apolline, Laura, Léon, Théo, Abhirup, Matteo, Tommaso, Geoffroy, Juan, Saadi, Divine, Öykü et tant d'autres que j'oublie. Un merci particulier à la glorieuse équipe des marauds de la 412 : Jaysen Sogoodramen qui, à défaut de me nourrir intellectuellement, ne manquait jamais une occasion d'alimenter mon surpoids avec ses douceurs sucrées dans les moments difficiles ; Antoine dont l'humour potache, n'avait d'égale que sa splendide et trop enviée musculature ; l'ingénu Yohann, bien malhabile avec un clavier ; Valentin dont l'amour du kebab chargeait le bureau de délicates effluves oignonsques ; enfin, et surtout, Baptiste Truffey, co-prophète de la Santa Patata et gardien du très Saint Temple qu'est devenu le bureau 412, merci mon ami d'avoir perdu tant de temps à mes côtés à sublimer notre bureau, au péril de nos thèses parfois (souvent ...).

Je tiens également à exprimer mon immense gratitude envers les citoyens de Santa-Giulia E Las Clementinas, mes camarades du couloir 23-24 qui devint, dans le troisième

tiers de ce doctorat, le lieu de nombreuses et longues pauses déjeuner. Merci à Léa, Déa, Jeanne, Ali, Coraline, Dune et Théobald. Merci aussi à Malika, qui supporta avec grande patience, mais au prix de quelques bougonneries, l'expression de mon légendaire et débordant enthousiasme de vivre, que d'aucuns qualifieraient d'hyperactivité ; tu as toujours été dure et ferme (titre), mais non moins juste et pleine d'attentions et d'écoute à mon égard durant ces années ou nos parcours se sont croisés, merci pour ça. Et comment ne pas remercier Julia, si bon public à mes extravagances et toujours prompte à recueillir le moindre *gossip*. Et merci pour ces magnifiques moments sur GeoGuessr, on les aura nos 25 000 !

Je remercie également mes camarades mais néanmoins amis de la JC Paris aux côtés desquels j'ai eu l'honneur de me former, de militer et de picoler ces dernières années, me permettant ainsi de sortir un peu la tête du guidon. Merci à Mathieu, Hélène, Clément, Mathis, Paul, Alessandro, Valentin, Antoine, Loïs, Loïc, Nitza, Lynda, Camille, Camille et tant d'autres. Bravo les jeunes et cap sur les 20 000 !

Un bisou aux copains et copines de Toulouse, Sam, Geoff, Jo, Ya, Gui, Kina, au Wanted et aux autres. Merci pour toutes ces vacances, ces pauses, ces aventures à vos côtés, probablement les moins reposantes de ma vie nonobstant. Il ne se trouve parmi vous peut-être aucun individu mentalement sain et stable, mais je vous aime tous pour cela : « *Heureux les fêlés car ils laissent passer la lumière* ».

Merci à toutes et celles et ceux qui ont partagé ma vie, d'une manière ou d'une autre, ceux que je nomme et ceux que je tais, par oubli parfois. En particulier, merci à Ludo et Mehdi, mes compagnons de galère dans la douloureuse aventure du master, merci à Jeanne avec qui je partage mon amour du beau verbe, de Brassens et de Gainsbourg et qui à tant à m'apprendre. Merci aussi à mes amies de longue date que le hasard de la vie - ou l'algorithme de Twitter - a mis sur mon chemin : Justine qui suit mes péripéties depuis si longtemps et qui ne se prive jamais d'une franchise parfois caustique, mais toujours honnête et en cela appréciable ; merci aussi à Clémentine qui partage avec moi le goût des chemins tortueux et des jeux dangereux de la vie, merci de ton amitié sans faille qui compte beaucoup pour moi, de ta patience et de tes conseils et critiques vestimentaires ou esthétiques, toujours très justes (bien que souvent acerbes).

Enfin, merci à toi Jessie, pour qui le terme éculé de "*meilleure amie*" peinerait bien à décrire notre relation. Depuis la maternelle tu as été à mes côtés dans les meilleurs comme dans les pires moments, à toutes les étapes de ma vie, que ce soit à Paris, à Rome ou à Étretat, tu étais avec là. Et aussi différents soit-on l'un de l'autre, on se comprend, on se voit, on se sait, et si j'en suis là c'est aussi grâce à toi, merci.

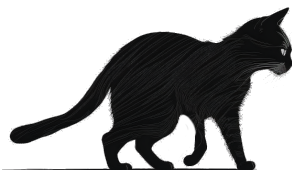


TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3
Table des matières	7
Liste des figures	9
Liste des tables	15
Liste des abréviations	17
1 Introduction et état de l'art	19
1.1 Contexte	20
1.1.1 Supraconductivité	20
1.1.2 Hydrures	23
1.1.3 Sulfure d'hydrogène et H ₃ S	26
1.2 Difficulté de l'approche théorique	29
1.2.1 Le problème quantique à plusieurs corps et l'approximation de Born-Oppenheimer	29
1.2.2 Contribution électronique	31
1.2.3 Contribution nucléaire, étude dynamique et phonons	32
1.3 Ambitions et organisation de cette thèse	35
2 Description électronique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	37
2.1 Introduction et motivations	38
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
2.2.1 Principe général et théorèmes d'Hohenberg et Kohn	40
2.2.2 Equations de Kohn-Sham	41
2.2.3 Approximations pour l'énergie d'échange-corrélation	42
2.2.4 Cristal périodique et théorème de Bloch	44
2.2.5 Approximation de la base	44
2.3 DFT par pseudopotentiel (PP)	46
2.4 DFT <i>All-electron</i> (AE)	48
2.5 Résultats	49
2.5.1 Comparaison PP/AE	49
2.5.2 Équation d'état et transition en PBE et BLYP	56
2.5.3 Modèle unidimensionnel	60
2.5.4 Modèle tridimensionnel	63
2.6 Conclusions	70
3 Description électronique par méthode corrélée (QMC)	73
3.1 Introduction	74
3.2 Théorie	75
3.2.1 Approche variationnelle (VMC)	75
3.2.2 Approche diffusionnelle (DMC)	81

3.3	Paramètres des calculs QMC	86
3.3.1	Choix du pseudopotentiel ECP	86
3.3.2	Base gaussienne	86
3.3.3	Points k	87
3.3.4	Extrapolation	87
3.3.5	Résumé du <i>workflow</i>	88
3.4	Dérivation par QMC du modèle 1D	90
3.4.1	Échantillonnage du paysage énergétique	90
3.4.2	Équation d'état	91
3.4.3	Interpolation et volume de transition	91
3.4.4	Comparaison QMC et DFT-BLYP pour le modèle 1D	93
3.5	Dérivation par QMC du modèle 3D	95
3.5.1	Échantillonnage du PES	95
3.5.2	Détermination du point de transition	95
3.5.3	Comparaison entre les modèles 1D et 3D	97
3.5.4	Comparaison entre QMC et DFT-BLYP pour le modèle 3D	98
3.6	Conclusions	100
4	Effets quantiques nucléaires	103
4.1	Introduction et motivations	104
4.2	<i>Path Integral Molecular Dynamics</i> (PIMD)	106
4.2.1	Formalisme des intégrales de chemin et isomorphisme	106
4.2.2	Dynamique de Langevin	108
4.3	Phonons	111
4.3.1	Description classique	111
4.3.2	Description quantique	112
4.4	Résultats	114
4.4.1	Modélisation de la symétrisation du proton par DFT-BLYP	115
4.4.2	Modélisation de la symétrisation du proton par QMC	125
4.4.3	Comparaison DFT-BLYP et QMC	128
4.5	Effet isotopique	131
4.5.1	Transition par étude de la distribution du proton	131
4.5.2	Transition par étude des fluctuations quantiques locales	133
4.6	Conclusions	134
5	Conclusion générale	139
5.1	Résumé de l'enjeu	140
5.2	Résumé des résultats	141
5.3	Perspectives	143
A	Annexes du chapitre 2	145
A.1	Interpolation des paramètres du PES BLYP 3D	145
B	Annexes du chapitre 3	147
B.1	Extrapolation LRDMC (modèle 1D)	147
B.1.1	$V = 82.000 a_0^3$	147
B.1.2	$V = 85.002 a_0^3$	148

B.1.3	$V = 90.853 a_0^3$	149
B.1.4	$V = 99.077 a_0^3$	150
B.1.5	$V = 105.535 a_0^3$	151
B.1.6	$V = 109.999 a_0^3$	152
B.2	Interpolation des paramètres du PES QMC 3D	153
C	Annexes du chapitre 4	155
C.1	Masse effective du proton	155
	Bibliographie	158
	Résumé	172

TABLE DES FIGURES

1.1	Illustration de l'effet Meissner. Les champs magnétiques ne pénètrent pas le matériau supraconducteur (à droite).	21
1.2	Illustration de l'évolution de la température critique de certains matériaux au fil des années. En vert les supraconducteurs dits conventionnels (qui reposent sur l'interaction électron-phonon), en bleu les cuprates.	23
1.3	Diagramme de phase supposé de l'hydrogène, proposé par Silvera <i>et al.</i> [20]	24
1.4	Tableau périodique des éléments.	26
1.5	Diagramme de phase proposé par Fujihisa et al. [61].	27
1.6	Évolution de la T_c d'H ₃ S (en noir) et D ₃ S (en rouge) en fonction de la pression. (Fig. 2 <i>in</i> [1])	27
1.7	Représentation des deux phases R3m (à gauche) et Im $\bar{3}$ m (à droite), tiré de l'article d'Errea et al. (2016) [79], où a représente la distance S-S ainsi que le paramètre de la maille du cube (constituée de deux mailles élémentaires); et $d_1 \neq d_2$ les distances entre le soufre et l'hydrogène sur l'arête.	28
1.8	Illustration de deux régimes anharmoniques différents, faible (a) et fort (b). Dans le premier cas, l'approximation harmonique reproduit bien le minimum du potentiel et conduit simplement à une mauvaise estimation de la fréquence du mode considéré. Elle peut être corrigée en considérant une approche perturbative [97, 98]. Dans le second cas, l'approximation harmonique conduit à une instabilité (fréquence imaginaire due à la courbure négative) et ne se stabilise qu'en tenant compte rigoureusement de l'anharmonicité. (Illustration adaptée de la Fig. 14 <i>in</i> [56])	33
2.1	Illustration de la pseudisation de la fonction d'onde. En bleu, la fonction d'onde originale qui présente des noeuds et variation rapides, en rouge fonction d'onde pseudisée. Après le rayon de coupure celle-ci coïncide parfaitement avec la fonction d'onde originale et est rendue plus douce avant . . .	46
2.2	Illustration de la méthode LAPW. En rouge la fonction d'onde LAPW qui coïncide, dans la région intersticielle avec une fonction d'onde plane (en bleu)	48
2.3	Calculs de convergence pour les différents paramètres utilisés dans Quantum Espresso. Les calculs sont réalisés sur une cellule de volume $110 a_0^3$ avec la fonctionnelle BLYP. Les énergies sont données en meV/H ₃ S afin de les comparer avec la précision souhaitée de l'ordre du meV/H ₃ S et dont l'énergie de référence ($E_0 = 0$) est la valeur associée à la valeur de convergence de chaque paramètre.	50
2.4	Calculs de convergence pour les différents paramètres utilisés dans Elk. Les calculs sont réalisés sur une cellule de volume $110 a_0^3$ avec la fonctionnelle BLYP. Les énergies sont données en meV/H ₃ S afin de les comparer avec la précision souhaitée de 1 meV/H ₃ S et dont l'énergie de référence ($E_0 = 0$) est la valeur associée à la valeur à convergence des chaque paramètre. . . .	50
2.5	Illustration du paysage énergétique et de l'influence de différents pseudo-potentiels en fonction du volume. Sont représentés ici trois volumes correspondant à trois régimes (symétrique, proche de la transition, asymétriques de gauche à droite) et quatre PES calculés pour différents PP et en AE (trait noir).	53

2.6	Comparaison des différents pseudopotentiels utilisées en PBE pour les trois sondes.	54
2.7	Comparaison des différents pseudopotentiels utilisées en BLYP pour les trois sondes.	55
2.8	Évolution de la position du proton projeté sur l'axe S-S divisé par sa longueur (d_{SS}) en fonction du volume pour les fonctionnelles PBE (à gauche) et BLYP (à droite). On peut estimer le volume de transition V_c au point V où la courbe se détache du trait pointillé noir qui correspond à $\delta(V) = 0.5$	58
2.9	Équations d'états en énergie pour une maille élémentaire, ajusté sur les énergies DFT-PBE et BLYP selon les Eq. 2.28 de Rose-Vinet. Les panneaux du haut représente l'énergie de la phase symétrique (en Ha/H ₃ S), les panneaux du milieu le gain énergétique de la phase asymétrique par rapport à la phase symétrique (en meV/H ₃ S), et les panneaux du bas les pressions associées à ces EOS (en GPa).	59
2.10	Illustration du modèle unidimensionnel, où les protons sont confinés sur l'axe S-S de longueur d_{SS} . Les trois atomes d'hydrogènes sont identifiés par une même coordonnée sur les trois axes, δ	61
2.11	Tranches en volume du paysage énergétique échantillonné en δ (points bleus) et ajusté (trait continu bleu) sur les énergies BLYP par le potentiel de Landau dans l'Eq. 2.29. Le minimum de chaque tranche est mis à 0. L'erreur quadratique moyenne (RMS, pour <i>Root Mean Square</i>), qui permet de juger de la qualité de l'ajustement est inscrite sur chaque figure en meV/H ₃ S	62
2.12	Évolution du paramètre b de l'Eq. 2.29, traduisant la courbure du paysage énergétique au point $\delta = 0.5$ et donc la phase, symétrique ou asymétrique, de la position du proton. La transition a lieu lorsque ce paramètre s'annule, ici pour $V = 90.2 a_0^3$, valeur obtenue par ajustement polynomiale des points sur les données BLYP.	63
2.13	Illustration de la géométrie du modèle tridimensionnel, où chaque proton de la maille élémentaire est identifié selon les mêmes coordonnées cylindriques (δ, r, ϕ) autour de son axe.	64
2.14	Dépendance angulaire de l'énergie calculée en DFT-BLYP pour $\delta = 0.44 d_{SS}$ et $r = 0.02 d_{SS}$. Les points (orange foncé) sont 2π -périodique et ils peuvent être ajustés par une fonction sinus déphasée de $5\pi/4$ (trait pointillé brun).	65
2.15	Évolution de la partie radiale de l'énergie pour δ et ϕ fixés. Le volume est ici de $110 a_0^3$	67
2.16	Projection à deux dimensions du potentiel tridimensionnel. Les énergies sont données en meV. L'énergie de référence $U_{\text{DFT}}^{3\text{D}}(0.5, 0, 0) = 0$ est représentée en blanc. L'erreur quadratique moyenne est indiquée sur les PES directement issus des calculs et est donnée en meV.	68
2.17	Comparaison énergétique et structurale entre les calculs <i>ab initio</i> et le modèle 3D (en rouge). À gauche le gain énergétique entre les EOS de la phase symétrique et asymétrique (en meV/H ₃ S) pour les calculs DFT-BLYP, à droite l'évolution de la position du proton selon l'axe S-S.	69
2.18	Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux fonctionnelles PBE et BLYP.	70

2.19	Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux modèles uni et tridimensionnel, ajustés sur les données ab initio BLYP.	71
3.1	Comparaison des PP BFD (en violet) et ccECP (en vert) pour un volume $V = 109.999 a_0^3$. L'énergie de référence est fixée telle que $E(\delta = 0.5) = 0$	86
3.2	Illustration de l'extrapolation pour deux volumes différents, $V = 85.0019 a_0^3$ et $V = 109.999 a_0^3$ pour le point $\delta = 0.5$	88
3.3	<i>Workflow</i> général pour un calcul QMC de configuration (δ, r, φ) et de volume V quelconque. La taille de la supercellule $[n_x, n_y, n_z]$ est exprimée comme multiple de celle cubique dans les trois directions x, y, z	89
3.4	Tranches en volume de paysage énergétique échantillonné en δ (points rouges) et ajusté (trait continue rouge) sur les énergies QMC par le potentiel de Landau de l'Eq. 2.29. Le minimum de chaque tranche est mis à 0. Le χ^2 , qui permet de juger de la qualité de l'ajustement est inscrit sur chaque figure.	90
3.5	Équation d'état, ajusté sur les énergies QMC selon les Eq. 2.28. L'énergie $E(V)$ à gauche est représentée en Ha/H ₃ S et la pression en GPa.	91
3.6	Évolution du paramètre b de l'Eq. 2.29, traduisant la courbure du paysage énergétique au point $\delta = 0.5$ et donc la phase, symétrique ou asymétrique, de la position du proton. La transition a lieu lorsque ce paramètre s'annule, ici pour $V = 85.4 a_0^3$, valeur obtenue par ajustement linéaire des points sur les données QMC.	92
3.7	Comparaison des PES 1D (en meV/H ₃ S). En bleu les énergies DFT-BLYP et fits associés, obtenus en Sec. 2.5.3 et en rouge les énergies QMC et fits associés obtenus ci-dessus.	93
3.8	Équations d'états obtenues à partir des calculs DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge). Les énergies considérées sont les énergies de la phase symétrique pour chaque volume et sont ajustées par l'EOS de Rose-Vinet de l'Eq. 2.28. On affiche également les volume et pression de transition obtenus par le modèle 1D pour la DFT-BLYP et le QMC.	94
3.9	Projection à deux dimensions du potentiel tridimensionnel. Les énergies sont données en meV où l'énergie $U_{\text{QMC}}^{3D}(0.5, 0, 0) = 0$ est représentée en blanc.	96
3.10	Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux modèles uni et tridimensionnel.	97
3.11	Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) entre les calculs DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge) en utilisant le PES 3D.	98
3.12	Résumé des volumes et pressions de transition pour les modèles DFT-BLYP et QMC 3D affichés sur les EOS déterminées précédemment.	99
4.1	Illustration de l'isomorphisme entre une particule quantique que l'on cherche à décrire (à gauche) et le système utilisé en pratique dans la dynamique moléculaire, composé de P beads, liés entre eux par des oscillateurs harmoniques de fréquence ω_P	107

4.2	Étude de la convergence de l'énergie du système en fonction du nombre de beads (à gauche) et du pas de temps (à droite), réalisée pour un volume $V = 110 a_0^3$ à 200 K et estimée grâce au théorème du viriel [184]. L'énergie calculée pour 80 beads et pour un pas de temps $\Delta t = 0.1$ est utilisée comme énergie de référence pour l'étude de la convergence. On choisit pour les calculs un nombre de beads $P = 40$ et un pas de temps $\Delta t = 0.25$	116
4.3	Courbes de dispersion phononique dans l'approximation harmonique pour différents volumes d' H_3S . Les branches phononiques ont été interpolées sur la base d'une grille de point-q de taille $2x2x2$. Les modes de fréquence imaginaires (représentés ici par des valeurs négatives), indicateurs d'une instabilité, sont mis en évidence en rouge.	117
4.4	Spectre vibrationnelles pour différents volumes obtenus par PIMD à 200 K (en vert) selon la méthode décrite Section 4.3 comparé aux branches vibrationnelles dans l'approximation harmonique (en bleu clair). Ici, aucun mode imaginaire n'est observé (à l'inverse de la Fig. 4.3) et l'ont ne peut donc pas conclure à une transition à partir de ces donnés.	118
4.5	Comparaison des fréquences à Γ pour le mode de shuttling faisant intervenir le déplacement du proton le long de l'axe S-S (qui est représenté en rouge Fig. 4.3) pour différents volumes et les différents modèles utilisés. À gauche, la comparaison avec l'approximation harmonique, à droite sans.	119
4.6	Modèle 1D DFT-BLYP. Représentation de la fonction d'onde unidimensionnelle $\Psi(x)$ du proton en trait plein vert avec le potentiel unidimensionnel $U_{\text{DFT}}^{1\text{D}}(x)$ associé en trait pointillé bleu pour différents volumes d'intérêt. Ou souligne que l'unité de distance est exprimée ici en a_0 et non plus en fraction de la distance S-S comme aux chapitres précédents.	120
4.7	Modèle 3D DFT-BLYP. Densité du proton à deux dimensions selon les coordonnées $x = \delta$ et y pour différents volumes à température finie (200 K).	121
4.8	Comparaison des distributions pour les différents modèles étudiés. En jaune le modèle 1D, en bleu le modèle 3D et en vert le modèle <i>ab initio</i> complet pour différents volumes. Les distributions ont été décalées telles que $\delta \rightarrow \delta - 0.5$	122
4.9	Distance $\mathcal{G}_{\text{max}} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données PIMD DFT-BLYP du modèle 3D (en bleu) et les données interpolées (en rouge). Les données sont ajustées via un polynôme de degré 3 jusqu'à $\mathcal{G}_{\text{max}} - \mathcal{G}(0) = 0$ où l'on impose que la fonction s'annule.	123
4.10	Variance de l'autocorrelateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0) \delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD DFT-BLYP du modèle 3D. Les données sont interpolées par un polynôme de degré 3 dont la fonction est représentée en trait pointillé et dont le maximum se situe autour de $104.2 a_0^3$	124
4.11	Modèle 1D QMC. Représentation de la fonction d'onde unidimensionnelle $\Psi(x)$ de l'état fondamental du proton en trait plein vert avec le potentiel unidimensionnel $U_{\text{QMC}}^{1\text{D}}(x)$ associé et représenté en eV, en trait pointillé rouge pour différents volumes d'intérêt.	125

4.12	Distance $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données issues des calculs PIMD QMC du modèle tridimensionnel (en bleu) et les données interpolées (en rouge). Les données sont ajustées via un polynôme de degré 3 jusqu'à $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0) = 0$ où l'on impose que la fonction s'annule.	126
4.13	Modèle 3D QMC. Densité du proton à deux dimensions selon les coordonnées $x = \delta$ et y pour différents volumes à température finie (200 K).	127
4.14	Variance de l'autocorrelateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0) \delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD QMC du modèle 3D. Les données sont interpolées par un polynôme de degré 4 dont la fonction est représentée en trait pointillé et dont le maximum se situe autour de $100.9 a_0^3$	128
4.15	Projections unidimensionnelles le long de l'axe qui relie les deux maxima des distributions du proton (ou selon l'axe S-S en phase unimodale) à partir des données PIMD QMC (en rouge) et PIMD DFT-BLYP (en bleu) pour le PES 3D.	129
4.16	Résumé des volumes V_c et pressions de transition P_c pour le potentiel 3D ajustés selon les méthodes DFT-BLYP et QMC obtenus en tenant compte des effets quantiques nucléaires. Les points (V_c, P_c) sont affichés sur les EOS correspondantes selon les approches utilisées (densité ou fluctuations). . .	130
4.17	Comparaison des fréquences de shuttling à Γ pour le mode acoustique de plus basse énergie pour les différents volumes et les différents modèles étudiés. 130	
4.18	Distributions du proton projetées sur l'axe du <i>shuttling mode</i> pour différents volumes. À gauche, les distributions issues des trajectoires PIMD du D_3S selon le PES 3D DFT-BLYP et à droite selon celui QMC.	131
4.19	Distance $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données issues des calculs PIMD du D_3S basés sur les PES 3D DFT-BLYP (en haut) et QMC (en bas). Les données issues des calculs sont représentés en bleu et celles interpolées en rouge.	132
4.20	Variance de l'autocorrelateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0) \delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge). Les données sont interpolées par deux polynômes de degré 3 dont les fonctions respectives sont représentées en trait pointillé et dont les maxima se situent autour de $97.6 a_0^3$ pour DFT-BLYP et $95.6 a_0^3$ pour le QMC.	133
4.21	Comparaison des fréquences à Γ pour le mode de plus basse énergie impliquant la dynamique du proton entre les soufres pour les différents volumes et les différents modèles et approches étudiés.	135
4.22	Évolution de la température critique en fonction de la pression selon Drosdov <i>et al.</i> [1] pour l' H_3S en noir et le D_3s en rouge. Les bandes ajoutés sur le graphique représentent la gamme des pressions de transition déterminés d'après les calculs PIMD et selon nos deux approches, i.e. par fluctuations (borne inférieure) et ou par densité(borne supérieure).	136
4.23	Contribution énergétique du ZPE (correction au potentiel classique) en fonction du volume et du modèle considéré.	137

5.1	Résumé des volumes et pressions de transition pour les méthodes DFT-BLYP et QMC classiques et quantiques avec le PES modèle tridimensionnel. . . .	143
A.1	Interpolation polynomiale des 13 paramètres permettant de décrire le PES BLYP.	145
B.1	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 82.000 a_0^3$	147
B.2	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 85.0019 a_0^3$	148
B.3	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 90.853 a_0^3$	149
B.4	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 99.077 a_0^3$	150
B.5	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 105.535 a_0^3$	151
B.6	Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 109.999 a_0^3$	152
B.7	Interpolation polynomiale des 13 paramètres permettant de décrire le PES QMC.	153

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Températures critiques et pressions associées de quelques hydrures supraconducteurs. La marque † indique lorsqu'il s'agit de résultats théoriques uniquement.	26
1.2	Pressions de transition vers la phase $\text{Im}\bar{3}m$ pour les paramétrisations fonctionnelles PBE et BLYP en considérant les noyaux comme classiques et quantiques. Données issues des travaux de Bianco <i>et al.</i> [80]	31
2.1	Tables comparatives des volumes et pressions de transition pour l'hydrogène contraint dans l'axe S-S, obtenus avec les fonctionnelles PBE et BLYP. Les valeurs de référence sont représentées par les résultats AE, et les lignes sont ordonnées par ordre croissant des pressions de transition P_c	56
2.2	Table comparative des positions des différents atomes de la maille élémentaire à différents volumes avant et après transition.	58
2.3	Résumé des volumes et pression de transition calculés selon la fonctionnelle et le pseudo-potential utilisé. On compare ici ces observables avec le meilleur PP déterminé Sec. 2.5.1 (H-Coulomb S-ECP) avec les observables déterminées par Errea <i>et al.</i> [79] avec le PP-US, ainsi qu'avec la valeur expérimentale du pic de la T_c [1]	71
2.4	Comparaison des volume et pression de transition selon le type de PES déterminé sur la base de la fonctionnelle DFT-BLYP où est M est le nombre de noyaux dans la cellule unitaire.	72
3.1	Comparaison des valeurs extrapolées et des pentes pour les deux mêmes volumes que la Fig. 3.2.	88
3.2	Comparaison des volumes et pressions de transition pour le modèle unidimensionnel en DFT-BLYP et en QMC.	94
3.3	Table résumé des volumes et pressions de transition pour les PES 3D obtenus par ajustement des données DFT-BLYP et QMC.	99
4.1	Résumé des différents V_c et P_c selon la théorie (DFT-BLYP ou QMC), de l'approche utilisée (densité ou fluctuations) et de l'isotope considéré (H_3S ou D_3S).	133
4.2	Résumé des volumes et pressions de transition évalués par étude de la densité, en tenant compte des NQE pour les potentiels uni et tridimensionnels ajustés sur les données DFT-BLYP et QMC.	134
4.3	Comparaison des volumes et pressions de transition pour l' H_3S , obtenus en tenant compte ou non des NQE (via l'étude de la densité ou l'étude des fluctuations) pour les deux théories DFT-BLYP et QMC.	135
5.1	Table résumé des volumes et pressions de transition pour les méthodes DFT-BLYP et QMC avec PES tridimensionnel et noyaux classiques.	141
5.2	Comparaison des volumes et pressions de transition pour le modèle 3D, obtenus en tenant compte ou non des NQE (via l'étude de la densité ou l'étude des fluctuations) pour les deux théories DFT-BLYP et QMC.	143

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
AE	All-Electron
BCC	Body-Centered Cubic
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BFD	Burzatki-Filippi- Dolg
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
BO	Born-Oppenheimer
BZ	Brillouin Zone
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DMC	Diffusion Monte Carlo
ECP	Effective Core Potential
EOS	Equation Of State
FFT	Fast Fourier Transform
GFMC	Green Function Monte Carlo
GGA	Generalized Gradient Approximation
HEG	Homogeneous Electron Gas
HF	Hartree-Fock
HTC	Haute Température Critique
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
KZK	Kwee-Zhang-Krakauer
LAPW	Linearized Augmented Plane-Wave
LD	Langevin Dynamics
LDA	Local Density Approximation
LRDMC	Lattice Regularized Diffusion Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
MO	Molecular Orbital
NC	Norm Conserving
NQE	Nuclear Quantum Effect
PAW	Projector-Augmented Wave
PBE	Perdrew-Burke-Ernzerhof
PES	Potential Energy Surface
PIMD	Path Integral Molecular Dynamics
PIOD	Path Integral Ornstein-Uhlenbeck Dynamics
PP	Pseudopotential
QE	Quantum Espresso
QMC	Quantum Monte Carlo
RMS	Root Mean Square
RVB	Resonating Valence Bond
SD	Slater Determinant

SR **Stochastic Reconfiguration**
SSCHA **Stochastic Self-Consistent Harmonic Approximation**
US **Ultrasoft**
VMC **Variational Monte Carlo**

INTRODUCTION ET ÉTAT DE L'ART

Là où il y a une volonté, il y a un chemin.

– Vladimir Ilitch Oulianov

1.1	Contexte	20
1.1.1	Supraconductivité	20
1.1.2	Hydrures	23
1.1.3	Sulfure d'hydrogène et H ₃ S	26
1.2	Difficulté de l'approche théorique	29
1.2.1	Le problème quantique à plusieurs corps et l'approximation de Born-Oppenheimer	29
1.2.2	Contribution électronique	31
1.2.3	Contribution nucléaire, étude dynamique et phonons	32
1.3	Ambitions et organisation de cette thèse	35

1.1 Contexte

En 2015, les travaux de Drozdov *et al.* [1], motivés par des résultats théoriques antérieures [2], ont permis de mettre en évidence l'existence d'un état supraconducteur dans un cristal d' H_3S à une température encore inégalée jusqu'à lors : 203 K. Le précédent record était alors détenu par le système HgBaCaCuO et ses 133 K [3]. Cette découverte permit de relancer la course vers un matériau supraconducteur à température ambiante. Néanmoins, et malgré les efforts théoriques déployés jusqu'à maintenant, il est encore difficile de comprendre finement les mécanismes à l'oeuvre dans ce cristal. En utilisant des méthodes *ab initio* de haute précision, on se propose dans cette thèse de décrire ce composé. On se placera pour ce faire dans un cadre intégralement quantique, nécessaire afin de rendre compte au mieux des interactions électroniques et ioniques.

1.1.1 Supraconductivité

Découverte

La supraconductivité, et en particulier la supraconductivité à haute température critique, est au coeur des recherches en physique de la matière condensée. Elle représente même pour certains le *Saint Graal* de ce domaine, tant pour les révolutions sociétales qu'elle pourrait charrier, que pour les avancées théoriques permises par l'étude et la compréhension de ses mécanismes et par les outils développés à cet égard. Un historique, non exhaustif, s'impose donc afin de comprendre l'intérêt suscité par cet état et ses propriétés depuis plus de 100 ans maintenant, et pourquoi celui-ci continue de produire une littérature scientifique prolifique et vivace encore aujourd'hui, littérature dans laquelle ce travail tente de s'inscrire modestement.

C'est donc en 1911 [4], lors d'expériences sur les propriétés de transports des métaux, que Kamerlingh Onnes mit en évidence l'une des propriétés de l'état supraconducteur, qui lui vaudra alors son nom, à savoir l'annulation stricte et brutale de la résistance électrique au sein du mercure en-dessous d'une certaine température caractéristique appelée température critique, notée T_c , et qui vaut ici 4.2 K. Cette expérience avait pour but de mieux appréhender les propriétés électriques des matériaux à très basse température ainsi que la nature même des électrons. Cette découverte, qu'il identifia comme un nouvel état encore inconnu et qui lui valut le prix Nobel en 1913, marqua donc un tournant, voire un point de départ, dans notre compréhension des propriétés microscopiques des matériaux.

Suite à cela, cette propriété de résistance nulle a été observée et la T_c mesurée dans d'autres métaux puis alliages, dans le but de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents en espérant atteindre une température critique toujours plus élevée (par exemple : V à 5.03, Pb à 7.19 K, Nb à 9.26 K, NbN à 16 K [5]).

En 1933, Meissner [6] mit en évidence une seconde propriété des matériaux dans l'état supraconducteur, leur *diamagnétisme* parfait, c'est-à-dire l'absence totale de champ magnétique interne et leur capacité à éjecter les champs magnétiques à des température inférieures à T_c (Fig. 1.1).

C'est London, dès 1934, qui proposa une théorie phénoménologique [7] pour décrire cette propriété, prédisant l'existence d'une longueur de pénétration. En 1950 et en s'appuyant sur la théorie des transitions de phases déjà établie, Ginzburg et Landau généralisèrent cette approche [8] en introduisant une théorie qui permettait de mieux appréhender les propriétés électromagnétiques et les transitions de phases des supraconducteurs par le biais d'une nouvelle grandeur caractéristique : la longueur de cohérence.

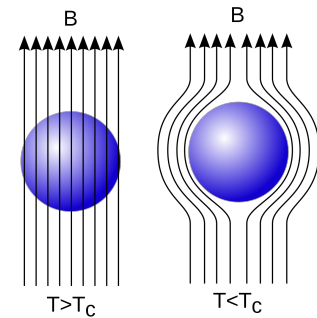


FIGURE 1.1 – Illustration de l'effet Meissner. Les champs magnétiques ne pénètrent pas le matériau supraconducteur (à droite).

Théorie microscopique et médiation des phonons : l'approche BCS

Ce n'est qu'en 1957 que, grâce aux avancées théoriques de la mécanique quantique et par celles expérimentales, Bardeen, Cooper et Schrieffer proposèrent une théorie microscopique de la supraconductivité [9] pour laquelle ils obtinrent le prix Nobel de Physique en 1972. Cette description est basée sur l'interaction électron-phonon qui permet la formation de paires d'électrons (paires de Cooper) au sein du matériau. Ces paires forment alors un corps bosonique, permettant ainsi la condensation sur un même état cohérent. C'est cet état de cohérence qui permet aux paires, porteuses de charge, de circuler dans le matériau sans diffusion, sans "collision" entre les électrons et donc sans résistance.

Ce développement vient de l'observation théorique de Cooper d'une instabilité de la surface de Fermi sous l'effet d'un potentiel attractif entre deux électrons. Ces deux électrons présentent alors une énergie inférieure à la somme de l'énergie des deux électrons individuels et donc inférieure à l'énergie de Fermi, ouvrant un *gap supraconducteur*. Dans ce cadre, la T_c est interprétée comme la température pour laquelle l'énergie apportée au système sous forme de chaleur est supérieure au gap, brisant les paires de Cooper. On retombe alors dans l'état métallique.

Par ailleurs l'existence d'un effet isotopique sur la température critique [10, 11], c'est-à-dire la dépendance de la température critique à la masse des ions du métal considéré, permet de supposer que le mécanisme de couplage qui induit la formation des paires de Cooper serait d'origine ionique et dû aux vibrations du réseau. Autrement dit, il repose sur l'interaction entre les électrons et les phonons.

Dans le cas d'un couplage faible, on peut montrer [12] que la température critique peut s'écrire analytiquement comme :

$$T_c = 1.13\omega_D e^{-\frac{1}{N(E_F)\lambda}}, \quad (1.1)$$

avec ω_D la fréquence de Debye, proportionnelle à $1/\sqrt{M}$, où M est la masse des noyaux, $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi et λ le couplage électron-phonon.

Malgré les succès prédictifs de la théorie BCS, on observe néanmoins certaines déviations importantes, notamment pour des métaux ou alliages de métaux lourds. La théorie BCS repose en effet sur des approximations de l'interaction électron-phonon, considérée ici comme immédiate. C'est Eliashberg qui proposa une description plus générale et précise de la supraconductivité [13] en s'appuyant sur les travaux de Migdal qui avait montré que la théorie des perturbations de Feynman-Dyson permettait de résoudre le problème de l'interaction électron-phonon retardée avec un haut niveau de précision dans les métaux [14]. C'est cette théorie qui permet aujourd'hui de décrire précisément les supraconducteurs conventionnels, c'est-à-dire les supraconducteurs dont le mécanisme repose sur l'interaction électron-phonon.

Cuprates supraconducteurs

Malgré une théorie robuste, la quête de la supraconductivité à température ambiante était encore bien peu avancée. Les matériaux dont la température était la plus élevée peinaient à dépasser les 23 K (Nb_3Ge [15]). Jusqu'en 1986 lorsque Bednorz et Müller mirent en évidence l'existence d'un état supraconducteur dans un nouveau type de supraconducteur d'oxyde mixte de baryum, cuivre et lanthane (LaBaCuO) autour de 35 K [16]. Très rapidement, comme on le voit sur la Fig. 1.2, la course aux supraconducteurs à haute température critique était relancée, jusqu'à son point culminant en 1993 avec la synthèse de l' HgBaCa-CuO et sa $T_c = 133$ K à pression ambiante [3], soit bien au-delà de la température de liquéfaction de l'azote (77 K), très commode d'un point de vue expérimental puisque l'azote est un gaz très abondant et dont le procédé technique de liquéfaction est relativement simple et peu coûteux. Cette avancée représente un net avantage sur l'hélium, alors utilisé jusque là pour refroidir les supraconducteurs.

Ces nouveaux matériaux sont appelés des *cuprates*, dû à leur point commun structural de contenir des feuillets d'oxyde de cuivre CuO_2 , intercalés par des structures composées d'éléments plus lourds (lanthane, yttrium, baryum etc.) qui jouent le rôle de réservoir de charge. Il a été démontré par la suite que ce n'est pas l'interaction électron-phonon qui est responsable de la supraconductivité dans les cuprates [17]. Les mécanismes exacts qui oeuvrent à la supraconductivité dans ces matériaux sont pour l'heure encore méconnus et sources d'intenses recherches et débats. L'hypothèse actuelle la plus suivie repose sur l'importance des corrélations fortes entre électrons comme source d'interactions, ce qui définit une nouvelle famille de matériaux supraconducteurs désignés comme non-conventionnels.

Néanmoins, si pendant un temps la recherche de supraconducteurs conventionnels a laissé sa place à une intense recherche sur les cuprates, les progrès techniques et théoriques

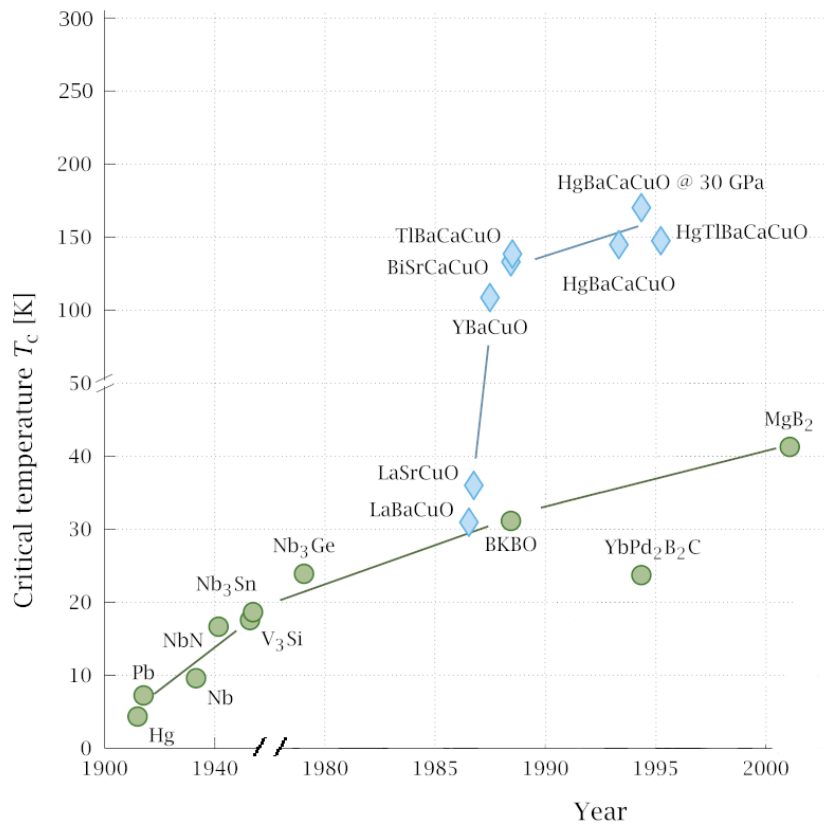


FIGURE 1.2 – Illustration de l'évolution de la température critique de certains matériaux au fil des années. En vert les supraconducteurs dits conventionnels (qui reposent sur l'interaction électron-phonon), en bleu les cuprates.

récents ont permis d'ouvrir la voie vers une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique (HTC), conventionnels ceux-ci : les hydrures.

1.1.2 Hydrures

Hydrogène métallique

C'est en 1968 qu'Ashcroft a ouvert une réflexion au sujet de l'hydrogène [18] qui, selon lui, pourrait être métallique à très haute pression - bien au-delà des pressions envisageables à l'époque - et éventuellement supraconducteur. Cette suggestion tient notamment du fait que dans la théorie BCS (et son extension par Eliashberg), la valeur de la température critique dépend entre autre de l'inverse de la racine de la masse (Eq. 1.1). Ainsi, compte tenu du fait que l'hydrogène est l'élément le plus léger, on peut s'attendre à une T_c élevée. En effet, la théorie derrière la supraconductivité conventionnelle n'impose aucune limite supérieure à la température critique T_c , bien qu'à l'époque on peinait à franchir expérimentalement les 30 K, comme nous l'avons vu précédemment. Par la suite, et grâce aux progrès technologiques en physique des hautes pressions, aussi bien du point de vue des calculateurs, que des appareils de mesures et dispositifs expérimentaux, certains travaux récents [19] ont pu

mettre en évidence le caractère métallique de l'hydrogène et dessiner, pièce par pièce, son diagramme de phase dont on peut trouver un exemple sur la Fig. 1.3.

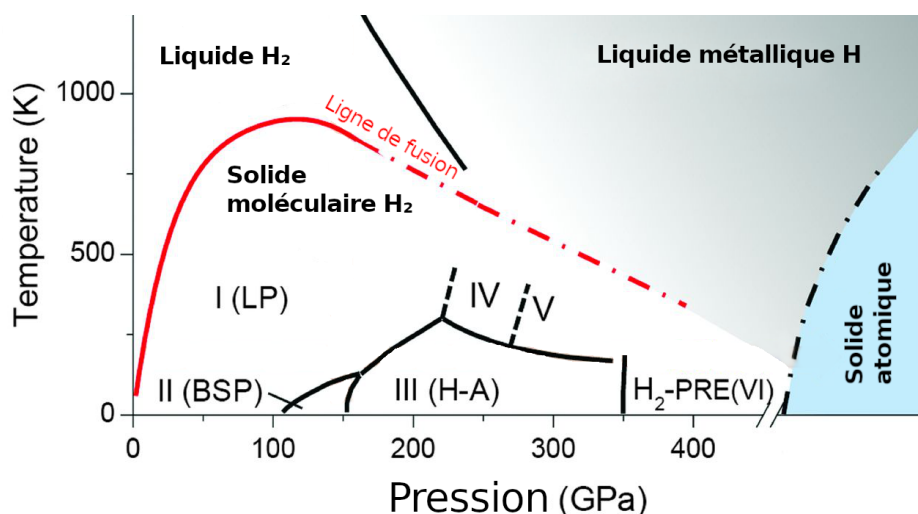


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase supposé de l'hydrogène, proposé par Silvera et al. [20]

Il est à noter cependant que cette question, et en particulier la question de l'identification des différentes structures de l'hydrogène, des pressions de transitions et des températures critiques, n'est toujours pas élucidée de manière consensuelle et reste en suspens. Néanmoins, les études théoriques les plus récentes et les plus fiables semblent tendre vers une pression de transition isolant \rightarrow métal autour de 500 GPa [21] voire plus précisément 447 GPa [22], à température nulle et selon des calculs très récents de Monte Carlo Quantique (QMC). Ces valeurs semblent être en accord avec les expériences les plus récentes [19, 23] mais restent à être affinées et confirmées, surtout en ce qui concerne le traitement souvent approximé des effets quantiques nucléaires. Pour la phase métallique atomique, celle que l'on prévoit être supraconductrice [24], des calculs QMC pour la partie électronique et tenant compte des effets nucléaires, suggèrent une pression de transition autour de 600 GPa [25].

Hydrogène supraconducteur

Ainsi, au vu de la pression "dantesque" dont il est question, il est encore difficilement envisageable de mettre en évidence expérimentalement la supraconductivité de l'hydrogène. Malgré tout, et sur la base du fort couplage électron-phonon et la présence d'une densité d'état non-négligeable au niveau de Fermi (Eq. 1.1), il a été montré que la température critique de l'hydrogène serait très élevée, voire même largement supérieure à la température ambiante, en particulier dans sa phase métallique atomique [26]. Le premier calcul *ab initio* de la température critique de l'hydrogène via la théorie BCS-Eliashberg est celui de Barbee *et al.* (1989) [27], qui l'évaluèrent autour de $T_c = 230 \pm 85$ K pour de l'hydrogène cristallisé selon une maille hexagonale, pour une pression d'environ 400 GPa. D'autres travaux proposèrent des températures critiques bien plus élevées, allant même jusqu'à 600 K [28]. Néanmoins, les études les plus récentes, qui tiennent compte des forts effets anharmoniques de l'hydrogène dans le cadre de la DFT, prédisent plutôt des valeurs comprises entre 250 et 300 K [24, 29, 30].

S'il semble ainsi théoriquement établi que l'hydrogène soit susceptible d'exhiber une température critique très élevée comme le suggérait Ashcroft dès 1968, on ne s'attendait cependant pas à devoir recourir à telles pressions, les calculs ayant tendance à repousser toujours plus loin les pressions nécessaires, à mesure des avancées théoriques [25].

Hydrures supraconducteurs

Pour ces raisons Ashcroft suggéra en 2004 [31] que les alliages composés d'hydrogène constitueraient d'excellents candidats à la supraconductivité HTC. Il serait alors possible, selon lui, de préserver les avantages de l'hydrogène sur la haute température critique tout en abaissant la pression nécessaire pour atteindre l'état supraconducteur à température ambiante grâce à la chimie des hydrures. Motivés par les résultats de travaux théoriques [2], c'est Drozdov *et al.* [1] qui synthétisèrent et mirent en évidence le caractère supraconducteur du sulfure d'hydrogène, pour une $T_c = 203$ K à environ 150 GPa. Ce record expérimental ouvrit la voie à l'exploration d'un grand nombre de composés, dont le premier à battre ce record expérimental, en 2017, est le LaH₁₀ [32], avec $T_c = 250$ K pour une pression d'environ 170 GPa.

L'étude de ces deux composés, a permis de mieux cerner les mécanismes et spécificités de ces matériaux, et en particulier l'effet de l'hydrogène, qui leur permet d'atteindre ces températures critiques [33-35]. Il semblerait que le rôle de l'élément métallique (S ou La) soit de stabiliser le matériau dans une structure particulière, mais qu'en dernière instance ce sont les hydrogènes les responsables de la supraconductivité. Pour le LaH₁₀, par exemple, le lanthane ne contribue que de l'ordre de 2% au total de la constante de couplage λ [36]. Cette structure doit permettre une interaction électron-phonon optimale - donc une valeur de λ maximale - de sorte à maximiser la température critique. Ainsi, le rôle de la pression est important et il existe une pression maximale après laquelle la constante de couplage électron-phonon λ décroît, entraînant avec elle la température critique, aussi bien pour H₃S que pour LaH₁₀ [33, 34].

Perspectives des hydrures

En parallèle des composés à base de soufre et de lanthane, un grand nombre de nouveaux composés ont depuis été étudiés, expérimentalement ou théoriquement. On reporte dans la Table 1.1 certains d'entre eux.

Pour l'heure, les composés binaires étudiés jusqu'à maintenant n'ont pas permis de dépasser ni même d'atteindre le seuil de la température ambiante pour des pressions opérationnelles raisonnables. Ainsi, l'orientation actuelle dans ce domaine tend vers l'exploration des composés ternaires i.e. constitué d'hydrogène et de deux autres éléments distincts, afin d'exploiter une plus grande flexibilité dans la chimie de ces matériaux. Certaines études suggèrent même qu'aucun composé binaire ne permettrait d'exhiber des propriétés supraconductrices à température et pression ambiantes [55-57].

Ainsi, des récents travaux [58] portant sur un cristal initial de LaH₁₀, ont suggéré la mise en évidence expérimentale de la supraconductivité dans un composé de nature et de

Composé	T_c (K)	P (GPa)			
LiH ₈ [46] †			31	100	
H ₃ Se [37]	105	135	CaH ₆ [47] †	220	150
Si ₂ H ₆ [38]	79	-	BaH ₆ [48]	38	100
FeH ₅ [39, 40]	51	130	ScH ₉ [49] †	130	285
UH ₇ [41] †	54	22	VH ₈ [50] †	71	200
CeH ₉ [42]	115	95	SrH ₁₀ [51] †	259	300
ThH ₉ [43]	146	175	YH ₁₀ [52] †	305–326	250
PrH ₉ [44]	9	120	ThH ₁₀ [53] †	220	100
NdH ₉ [45]	136	110	AcH ₁₀ [54] †	204–251	200

TABLE 1.1 – Températures critiques et pressions associées de quelques hydrures supraconducteurs. La marque † indique lorsqu’il s’agit de résultats théoriques uniquement.

structure inconnue mais dont la température critique serait de 550 K. Ce résultat, bien que critiquable a néanmoins motivé la recherche *in silico* (par ordinateur) de composés ternaires à base de lanthane, à commencer par le La-X-H₁₀ [59], qui n’a cependant pas permis de corroborer théoriquement une telle valeur de température critique.

1.1.3 Sulfure d’hydrogène et H₃S

Dans les conditions de pression et de température ambiantes, le sulfure d’hydrogène se présente sous la forme d’un gaz, que l’on retrouve dans la nature et notamment en biologie où il est le produit de la dégradation des protéines [60]. Ce gaz est constitué de molécules de stoechiométrie H₂S très similaire à l’eau H₂O. Ce comportement chimique n’est pas fortuit puisque le soufre ($Z = 16$) et l’oxygène ($Z = 8$) sont situés sur la même colonne du tableau périodique (cf. Fig. 1.4). Dans cette stoechiométrie, ces deux composés sont par ailleurs des systèmes chimiques fermés (*closed-shell system*), c’est-à-dire que tous les états électroniques des orbitales occupées sont remplis et tous les électrons sont appariés.

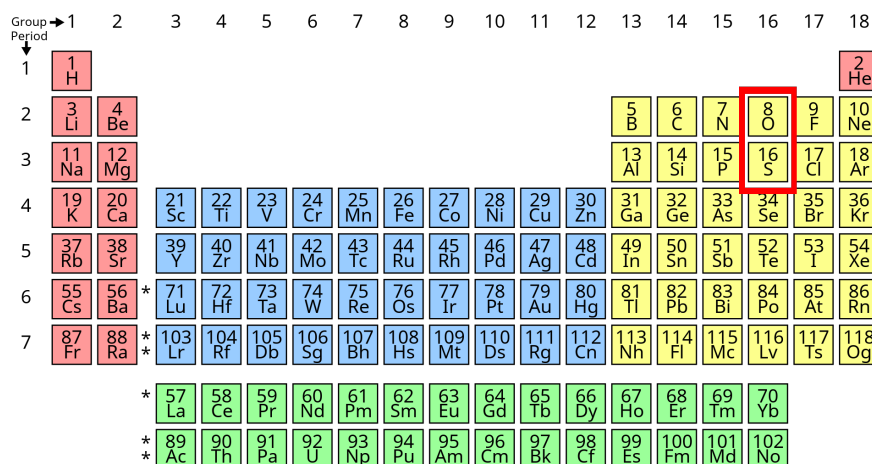


FIGURE 1.4 – Tableau périodique des éléments.

Avant les travaux de Drozdov *et al.* [1], il existait une littérature abondante sur l'étude théorique de ce matériau et notamment au sujet de ses phases solides à haute pression, où il se différencie de l'eau, et dont le diagramme de phase présente une riche complexité.

À pression ambiante, le sulfure d'hydrogène (H_2S) cristallise selon trois phases moléculaires différentes (I-III) selon la température [62, 63]. En augmentant la pression, il semble présenter trois autres phases distinctes (IV-VI) [64-67] dont la nature exacte (groupe d'espace, décomposition chimique, stoechiométrie, caractère métallique) a longtemps été sujette à débat. Il est en effet très difficile d'accéder à la structure exacte étant donné la faible diffusion des rayons X par l'hydrogène. Expérimentalement Fujihisa *et al.* ([61]) (cf. Fig. 1.5) suggèrent qu' H_2S cristallise selon une phase tétragonale de groupe $I4_1/acd$ pour la phase IV, là où Endo *et al.* [68] proposent plutôt une phase monoclinique Pc.

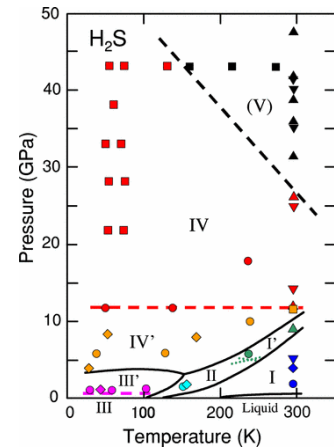


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase proposé par Fujihisa *et al.* [61].

Des simulations théoriques de dynamique moléculaire *ab initio* proposent au moins trois candidats pour la phase IV : une phase tétragonale $P4_2/ncm$ ($T = 300$ K) [69], orthorhombique $Pbca$ [70] et $Ibca$ ($T = 100$ K) [71]. À pression ambiante à partir de la structure $P4_2/ncm$, Rousseau *et al.* prédisent deux candidats pour les phases V et VI, respectivement $Pmn2_1$ et $Cmc2_1$ [72], toutes deux orthorhombiques.

Concernant la métallicité du sulfure d'hydrogène, une étude du spectre infrarouge suggère que H_2S puisse devenir métallique autour de 96 GPa [67]. Cette interprétation est remise en cause par Rousseau *et al.* qui suggèrent d'après des calculs *ab initio*, qu'à cette pression le sulfure d'hydrogène est déjà dissocié et que la métallicité observée pourrait donc être celle de l'élément S uniquement [72].

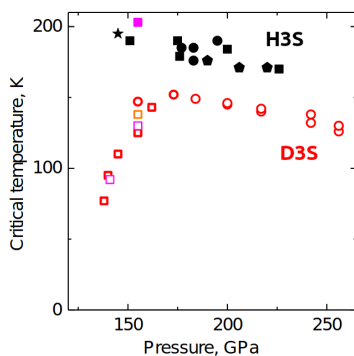


FIGURE 1.6 – Évolution de la T_c d' H_3S (en noir) et D_3S (en rouge) en fonction de la pression. (Fig. 2 in [1])

En réalité, des études plus récentes montrent que le sulfure d'hydrogène reste stable sous haute pression (jusqu'à 200 GPa) [73] mais qu'il évolue selon une stoechiométrie plus élevée de l'hydrogène ($(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ ou H_3S) dont Duan *et al.* [2] évaluent la température critique autour de $T_c = 190 - 200$ K par une approche théorique *ab initio*.

En 2015, Drozdov *et al.* [1], arrivent à synthétiser et étudier le sulfure d'hydrogène à haute pression en confirmant d'une part la stoechiométrie H_3S au-dessus de 100 GPa par spectre Raman, et d'autre part la prédiction théorique de la supraconductivité au sein du matériau, dont ils mesurent la température critique à 203 K. Initialement sujette à débat, cette valeur a par la suite solidement été confirmée par différentes mesures de transports *in situ* et magnétiques [74].

Ils montrent également, comme on le reporte sur la Fig. 1.6, que la T_c n'est pas constante en fonction de la pression mais présente en fait un maximum autour de 150 GPa avec deux comportements distincts avant et après. Cet effet est d'autant

plus visible pour l'isotope D_3S qui présente lui une T_c maximale autour de 170 GPa, avec une plus faible $T_c = 150$ K, comme on peut s'y attendre conformément aux discussions précédentes au sujet de l'effet de la masse (effet isotopique). Les auteurs suggèrent que ce comportement, et la différence de régime en fonction de la pression, serait la signature d'une transition de phase du cristal d' H_3S .

Sur la base de travaux expérimentaux de diffraction des rayons X et de travaux théoriques [75-79], le cristal d' H_3S passerait d'une phase $R3m$ à basse pression, à une phase $Im\bar{3}m$.

La symétrie $Im\bar{3}m$ est une structure cubique centrée (*body-centered cubic*, BCC) où les atomes de soufre occupent les coins du cube ainsi que son centre, et les atomes d'hydrogène le centre des arêtes et des faces du cube. La structure trigonale $R3m$ est assez semblable à la phase cubique $Im\bar{3}m$ à ceci près qu'elle est très légèrement distordue et que les atomes d'hydrogène sont excentrés des axes S-S (cf. Fig. 1.7).

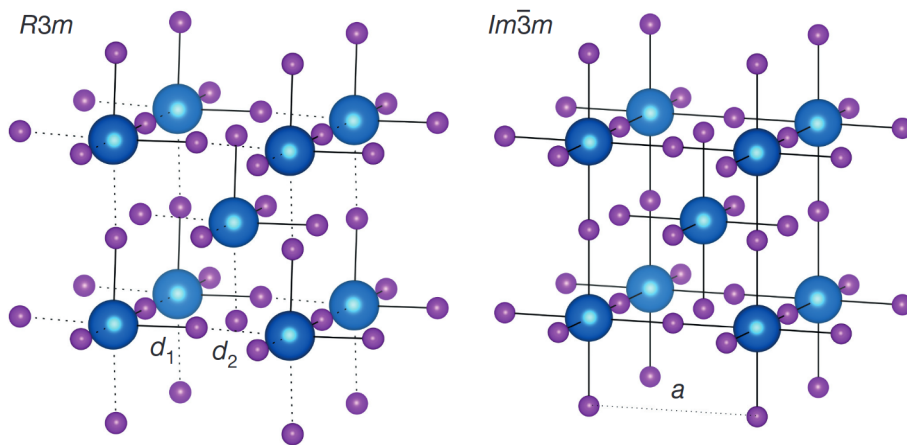


FIGURE 1.7 – Représentation des deux phases $R3m$ (à gauche) et $Im\bar{3}m$ (à droite), tiré de l'article d'Errea et al. (2016) [79], où a représente la distance S-S ainsi que le paramètre de la maille du cube (constituée de deux mailles élémentaires); et $d_1 \neq d_2$ les distances entre le soufre et l'hydrogène sur l'arête.

Dans notre travail, et afin de préserver un nombre de symétries que l'on pourra exploiter dans les calculs afin de réduire leur coût, la structure trigonale $R3m$ (dite asymétrique) sera approximée par une structure BCC, dans laquelle la seule différence avec la structure $Im\bar{3}m$ (dite symétrique) sera alors la position du proton, négligeant ainsi la très légère distorsion du réseau. La validité de cette approximation repose sur l'angle rhomboédrique qui vaut environ 109.49° à 150 GPa dans la structure trigonale originale, là où il vaut 109.47° dans l'approximation BCC [79, 80]. Par la suite, quand nous parlerons de la phase $R3m$, nous indiquerons toujours par là la phase cubique correspondante.

1.2 Difficulté de l'approche théorique

Afin de décrire avec précision ce système, on se place dans un cadre intégralement quantique. Dû à leur légèreté, les atomes d'hydrogène sont, en effet, sujets à des effets nucléaires notables comme nous l'avons esquissé dans les sections précédentes. Il devient alors nécessaire de traiter les électrons et les noyaux, ainsi que leurs interactions, de manière quantique.

1.2.1 Le problème quantique à plusieurs corps et l'approximation de Born-Oppenheimer

Dans ce cadre, la grandeur permettant de décrire l'état du système est la fonction d'onde, notée usuellement Ψ . Celle-ci permet d'accéder aux différentes observables macroscopiques du dit système. En particulier, en appliquant l'opérateur hamiltonien, noté H , qui contient toutes les interactions du système, il est possible de déterminer son énergie interne, notée E , en résolvant l'équation aux valeurs propres :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_M), \quad (1.2)$$

avec $\{\mathbf{r}_i\}_{1\dots N}$ l'ensemble des positions des N électrons, que l'on notera simplement \mathbf{R} dans la suite, et $\{\mathbf{q}_I\}_{1\dots M}$ celles des M noyaux, que l'on notera \mathbf{Q} . Dans la plupart des cas, nous serons intéressés par l'énergie la plus basse parmi les valeurs propres, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental. De manière générale, les interactions au sein d'un solide constitué de N électrons et M noyaux peuvent être décrites par l'hamiltonien [81] :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_J|} \right], \quad (1.3)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, m_e la masse de l'électron, M_I la masse du noyau I , e la charge de l'électron, ϵ_0 la constante de permittivité du vide, Z_I le numéro atomique associé au noyau I , \mathbf{r}_i la coordonnée de l'électron i et enfin \mathbf{q}_I la coordonnée du noyau I . Les deux premiers termes décrivent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux respectivement, les trois derniers les interactions coulombiennes électrons-noyaux, électrons-électrons et noyaux-noyaux respectivement.

Pour simplifier les calculs, on peut dériver un système d'unités cohérent et approprié aux systèmes atomiques, moléculaires et solides appelé système d'unités atomiques (u.a.). À partir des constantes fondamentales \hbar , m_e , e et ϵ_0 qui, en u.a., prennent les valeurs $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e^2 = 1$, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, il est possible de construire n'importe quelle autre grandeur comme par exemple l'énergie dont l'unité est appelée Hartree, défini comme $E_{\text{Ha}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ et

notée Ha ($1 \text{ Ha} \approx 4.36 \times 10^{-18} \text{ J}$) ou encore la distance, dont l'unité est le rayon de Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ et notée a_0 ($1 a_0 \approx 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$).

Il est alors possible de réécrire l'hamiltonien de l'Eq. 1.3 comme :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i^M \frac{1}{M_I} \nabla_i^2 \\
 & - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_J|}.
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

L'hamiltonien de l'Eq. 1.4 exhibe une grande complexité et il est impossible de séparer les contributions individuelles des différents corps dans l'évaluation de l'énergie dans l'Eq. 1.2 sans faire appel à certaines approximations. On parle alors du problème à plusieurs corps (*many-body problem*).

L'une de ces approximations, consiste à séparer la contribution des électrons de celle des noyaux, dont la pertinence repose sur le fait que la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons ($m_p/m_e \approx 1.9 \times 10^3$ avec m_p la masse du proton); le mouvement de ceux-ci est alors beaucoup plus rapide que celui des noyaux qui peuvent donc être considérés comme immobiles au regard de la dynamique des électrons. Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [82] aussi appelée approximation adiabatique [83, 84]. La fonction d'onde s'écrit alors : $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R})\chi(\mathbf{Q})$, où la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique et état propre de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_{\mathbf{Q}} = E_{\mathbf{Q}} \psi_{\mathbf{Q}}, \tag{1.5}$$

où \mathbf{Q} est alors un paramètre dans cette équation. De manière analogue, $\chi(\mathbf{q}_1 \dots, \mathbf{q}_M)$ est la fonction propre de la partie purement nucléaire de l'hamiltonien de l'Eq.1.4. On peut réécrire l'équation aux valeurs propres de l'Eq. 1.2 comme :

$$E_{\mathbf{Q}} \psi_{\mathbf{Q}} \chi + \left[-\frac{1}{2} \sum_i^M \frac{1}{M_I} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_J|} \right] \psi_{\mathbf{Q}} \chi = E_{\text{tot}} \psi_{\mathbf{Q}} \chi, \tag{1.6}$$

qui conduit, après approximation sur le terme cinétique, à une forme ne faisant intervenir que les degrés de liberté des noyaux :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^M \frac{1}{M_I} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_J|} + E_{\mathbf{Q}} \right] \chi = E_{\text{tot}} \chi. \tag{1.7}$$

Il est alors possible de résoudre l'équation aux valeurs propres totale et accéder à l'énergie totale en deux étapes séparées. La première consiste à déterminer la fonction d'onde

électronique $\psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R})$ pour une configuration nucléaire \mathbf{Q} donnée, puis résoudre la partie nucléaire en considérant l'énergie électronique $E_{\mathbf{Q}}$ déterminée précédemment comme un potentiel effectif dans l'Eq. nucléaire 1.7. $E(\mathbf{Q}) = E_{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_J|}$ est aussi appelée surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*, PES).

1.2.2 Contribution électronique

La qualité de la description électronique est fondamentale dans notre approche. C'est en effet de celle-ci dont dépend la résolution de la contribution des noyaux, plongés dans le potentiel $E(\mathbf{Q})$ issu de ces calculs, comme nous l'avons vu dans la section précédente.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT), très répandue en physique du solide pour son faible coût de calcul et sa précision, permet entre autres de calculer l'énergie fondamentale d'un système quantique pour une configuration donnée. Néanmoins, comme nous le décrirons dans le chapitre 2, cette évaluation de l'énergie repose sur plusieurs approximations et notamment sur la contribution des interactions électroniques (énergie d'échange et corrélation), ce qui peut être une source de biais majeure selon les systèmes.

Dans la section 1.1.3, nous avons exposé un certain nombre de résultats issus de travaux aussi bien antérieurs que postérieurs à la mise en évidence expérimentale de la supraconductivité d' H_3S . L'essentiel de ces travaux était réalisé sur la base de calculs DFT et reproduisait assez mal les données expérimentales, que ce soit d'un point de vue structurale (phases en jeu et point de transition entre celles-ci), que d'un point de vue dynamique, c'est-à-dire l'étude de l'interaction électron-phonon, et l'évaluation de la température critique. On reporte dans la Tab. 1.2, les données obtenus par Bianco *et al.* [80] sur la base de l'étude DFT de la transition $\text{R}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{Im}\bar{3}\text{m}$, résultats largement cités dans la littérature postérieure.

Fonctionnelle	P_c [GPa] (classique)	P_c [GPa] (quantique)
PBE	173	91
BLYP	256	114

TABLE 1.2 – Pressions de transition vers la phase $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ pour les paramétrisations fonctionnelles PBE et BLYP en considérant les noyaux comme classiques et quantiques. Données issues des travaux de Bianco *et al.* [80]

Au-delà des effets quantiques des noyaux et de l'anharmonicité, points qui seront abordés dans la section suivante et dans le Chap. 4, la dépendance des résultats au choix de la paramétrisation fonctionnelle dans l'évaluation de l'énergie (PBE ou BLYP), indique que la description des interactions électroniques est un enjeu majeur pour décrire ce système. Cette remarque suggère de recourir à une théorie beaucoup plus précise, plus générique et transférable et qui pourra servir de référence. C'est pourquoi nous utiliserons dans cette thèse une approche qui tient compte de manière explicite des corrélations électroniques : le Monte Carlo quantique (*Quantum Monte Carlo*, QMC).

Une des motivations principales derrière l’usage du QMC repose sur le fait que cette méthode permet de traiter des systèmes proches du nôtre avec une grande précision où la DFT fait défaut, même dans ses développements les plus avancés. Dans l’étude de l’hydrogène simple, il a par exemple été montré que le QMC permettait de mieux décrire les résultats expérimentaux que les calculs DFT [85-87], ainsi que dans l’étude du diagramme de phase de l’hydrogène sous haute pression [21, 88, 89]. Il en va de même pour l’étude quantique des différentes propriétés de l’eau [90, 91], mal décrites par les calculs DFT [92, 93]. Dans le cas spécifique des hydrures, on a également montré que le QMC permettait de décrire avec une grande précision l’état fondamental d’un certain nombre de composés [94].

Pour ces raisons, le QMC semble donc être une approche pertinente en vue de décrire précisément le PES de notre système. Il servira alors de référence pour juger la qualité des calculs DFT. Un précédent travail, proposé par Azadi *et al.* [95] en QMC, va dans le sens des calculs DFT concernant la phase adoptée pour les très hautes pressions ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), mais ne permet pas de conclure quand à la transition $\text{R3m} \rightarrow \text{Im}\bar{3}\text{m}$. Par une étude de la variation de l’enthalpie $H(P) = E - PV$ du système en fonction de la pression, la phase $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ semble favorisée par rapport à la phase R3m sur une gamme de pression allant de 140 à 320 GPa. Compte tenu de la précision de leur méthode et de l’écart de ce résultat par rapport à ceux obtenus en DFT (voir la Tab. 1.2), ce travail nous motive davantage à recourir au QMC afin de mieux comprendre la source de ce désaccord. C’est ce que nous nous proposons de faire dans cette thèse, en utilisant le QMC pour la partie électronique et le traitement quantique des noyaux pour la partie ionique.

1.2.3 Contribution nucléaire, étude dynamique et phonons

Effets quantiques nucléaires

Une approximation courante en physique du solide [81] est de considérer les noyaux comme classiques, c’est-à-dire comme des particules ponctuelles, décrites par leurs positions dans l’espace, \mathbf{Q} . Leur énergie à $T = 0$ K dans un état à l’équilibre \mathbf{Q}_{eq} est alors définie par le minimum (local ou global) du PES $E(\mathbf{Q})$. Cela peut être vu comme limite de masse infinie de l’Eq. 1.7. Notre système étant largement constitué d’hydrogène, l’élément le plus léger du tableau périodique, il s’éloigne considérablement de cette limite. Or, nous savons que plus un corps est léger, plus la description classique diverge de la description quantique et plus son formalisme ondulatoire est adapté. Pour juger quantitativement de la meilleure approche, classique ou quantique, il est nécessaire de se poser la question des grandeurs caractéristiques en jeu. En l’occurrence, la longueur d’onde de De Broglie λ (Eq.1.8), nous permet d’évaluer la longueur d’onde typique d’une particule quantique, que l’on peut associer à sa délocalisation, en fonction des énergies en jeu dans le système [96] :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}, \quad (1.8)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, m la masse de la particule, k_B la constante de

Boltzmann et T la température du système. Ainsi, pour une température de 200 K, soit la température approximative en jeu ici, $\lambda \approx 2.32 a_0$ pour $m = m_p$, soit une longueur d'onde de l'ordre de la longueur caractéristique $\lambda_c \approx a$, le paramètre de maille de l' H_3S qui est de 5 à 6 a_0 dans la gamme de pression que l'on étudie. Cela signifie que le proton est très délocalisé par rapport au reste du système et ne peut raisonnablement pas être confiné en un point \mathbf{q} de l'espace. La description quantique, régie par l'Eq. 1.7, apparaît donc nécessaire pour décrire ce système avec précision.

Phonons et anharmonicité

L'étude des propriétés dynamiques d'un matériau et en particulier celles vibrationnelles de son réseau cristallin, caractérisées par les phonons, revêt un intérêt particulier. À partir des spectres phononiques il peut être possible, par exemple, de visualiser la signature d'une transition de phase. Dans le cas de la supraconductivité très spécifiquement, l'interaction électron-phonon est responsable du mécanisme de la supraconductivité conventionnelle et les fréquences phononiques entrent directement dans l'estimation du couplage électron-phonon λ (voir l'Eq. 1.1).

Une manière peu coûteuse et souvent précise pour décrire les vibrations du réseau dans un grand nombre de matériau, consiste à développer au second ordre le potentiel BO auquel sont soumis les noyaux (cf. Sec. 1.2.1), autour de leurs positions d'équilibre \mathbf{Q}_{eq} . On peut alors montrer ([81] et Chap. 4) qu'en partant de ce développement limité, il est possible d'accéder aux fréquences des phonons. Cette approximation repose implicitement sur l'hypothèse que l'amplitude de déplacement des noyaux est faible. Elle est dite harmonique car elle est la solution d'un potentiel de deuxième ordre. Dans le cas où le déplacement est large ou bien lorsque le réseau présente des instabilités, proche d'une transition structurale par exemple, l'approximation harmonique échoue [56]. On parle alors de régimes *anharmoniques*. Dans la Fig. 1.8, on représente deux régimes d'anharmonicité différents.

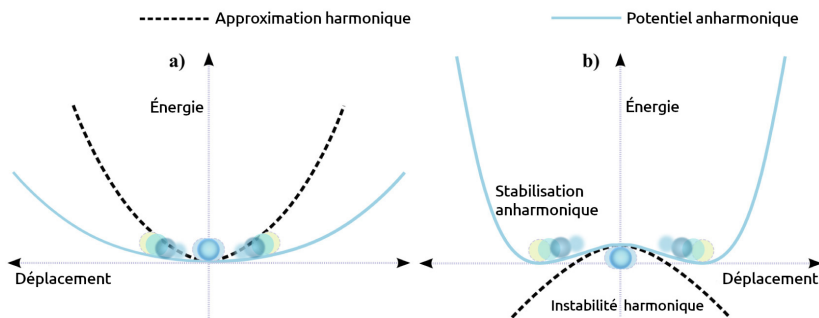


FIGURE 1.8 – Illustration de deux régimes anharmoniques différents, faible (a) et fort (b). Dans le premier cas, l'approximation harmonique reproduit bien le minimum du potentiel et conduit simplement à une mauvaise estimation de la fréquence du mode considéré. Elle peut être corrigée en considérant une approche perturbative [97, 98]. Dans le second cas, l'approximation harmonique conduit à une instabilité (fréquence imaginaire due à la courbure négative) et ne se stabilise qu'en tenant compte rigoureusement de l'anharmonicité. (Illustration adaptée de la Fig. 14 in [56])

Dans le cas particulier d' H_3S , on s'attend à ce que les effets anharmoniques ne soient pas négligeables. De précédents travaux théoriques ont en effet montré que les spectres phononiques de certains hydrures (AlH_3 [99], PdH [100, 101], PtH [101] ainsi qu' H_3S en particulier [76, 102]) étaient fortement affectés par les effets anharmoniques. Pour PdH par exemple [100], la constante de couplage électron-phonon calculée dans l'approximation harmonique vaut $\lambda = 1.55$ et $\lambda = 0.40$ en tenant compte des effets anharmoniques, ce qui induit une variation notable de la température critique. Pour l' H_3S à 200 GPa, Errea *et al.* [76] estiment $\lambda^{\text{har}} = 2.64$ et $\lambda^{\text{anh}} = 1.84$, ce qui correspond aux températures critiques $T_c^{\text{har}} = 250$ K et $T_c^{\text{anh}} = 194$ K (respectivement 226 K et 190 K à 250 GPa selon la même étude), calculées à partir des équations de Migdal-Eliashberg (Sec. 1.1.1) selon l'hypothèse que le système se situe dans la phase symétrique. Ce résultat est cohérent avec les travaux d'Akashi *et al.* [103], qui évaluent la température critique à 267 K, sans tenir compte des effets anharmoniques, pour la phase $\text{Im}\bar{3}m$ à 200 GPa avec la fonctionnelle PBE, dans le cadre de la SCDFT (une extension de la DFT pour les calculs de systèmes supraconducteurs [104, 105]). Cela confirme également la nécessité de tenir compte de tels effets.

On note cependant que les effets anharmoniques varient selon le matériau étudié. Par exemple dans le cas de LaH_{10} , il semble être possible d'obtenir une estimation fiable de la T_c , en dépit du fait que cette valeur soit calculée dans le cadre de l'approximation harmonique [52]. À l'inverse, les effets anharmoniques semblent particulièrement forts dans le cas de l'hydrogène à haute pression [25, 106], contrairement à ce qu'ont pu suggérer d'autres études antérieures [24]. On ne peut alors pas *a priori* prévoir l'impact de ces effets sur le matériau étudié, il convient donc d'en tenir compte systématiquement dans nos calculs.

Approches anharmoniques

Dans un régime de faible anharmonicité (illustration de gauche sur la Fig. 1.8), l'approche privilégiée consiste à traiter les termes d'ordres supérieures comme des *perturbations* : c'est l'approche perturbative [97, 98]. Dans le formalisme de Feynman-Dyson [107], cela se traduit par une contribution additionnelle à la *self-energy* phononique [108], notée Π_μ . Cette approximation est valide dans le cas de faible anharmonicité où la *self-energy* du phonon $|\Pi_\mu| \ll \omega$, où ω est la fréquence qui lui est associée. Dans un régime de forte anharmonicité (illustration de droite sur la Fig. 1.8), où la fréquence est imaginaire, cette approximation n'est alors plus valide.

D'autres méthodes, via l'approximation harmonique auto-cohérente (SCHA) [109] ou la méthode du champ auto-cohérent (SCF) [110, 111] permettent de traiter des cristaux anharmoniques indépendamment du régime de celui-ci, au-delà de l'approche perturbative. Une implémentation stochastique de la SCHA, dite approximation harmonique auto-cohérente stochastique (SSCHA) [112], permet de tenir compte des effets quantiques des noyaux dans les systèmes complexes comme ceux modélisés à partir des premiers principes, tels que l'hydrogène [24, 80], les systèmes aqueux [113, 114] ou encore les hydrures [100, 101]. Cette méthode repose sur la minimisation de l'énergie libre $F[\rho] = E[\rho] - TS[\rho]$ d'un système quantique, où ρ est la matrice de densité du système, approximée ici par une forme gaussienne et identifiée uniquement par les positions atomiques moyennes \mathcal{Q} et les fluctuations thermiques et quantiques Φ autour d'elles ; E le potentiel BO associé au système, T la température et S l'entropie.

Bianco *et al.*, qui font partie du groupe qui, le premier, a développé la SSCHA, l'ont utilisé pour tenir compte des effets quantiques nucléaires et de l'anharmonicité dans la description de la transition structurale $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ d' H_3S . Ils situent la transition autour de la pression $P_c = 91$ GPa (resp. 114 GPa) avec une description électronique issue des calculs DFT-PBE (resp. DFT-BLYP) en utilisant des PP de type US [80] (voir la Tab. 1.2). Ces valeurs sont largement sous-estimées par rapport à celles expérimentales. Néanmoins, ils évaluent la température critique T_c autour de 190 K pour des pressions de 200 GPa et 250 GPa dans la phase $Im\bar{3}m$, ce qui est proche de la valeur observée expérimentalement pour ces pressions, qui se situe autour de 190 K (Ref. [1]). Les auteurs de la référence [80] attribuent à l'approximation de la fonctionnelle la cause de l'écart entre pression de transition expérimentale et théorique, ce qui nous motive une fois de plus à remplacer la DFT par le QMC comme théorie électronique de référence.

La méthode que nous utiliserons dans cette thèse pour traiter quantiquement la dynamique des noyaux est une dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) qui permet de tenir compte des effets quantiques nucléaires grâce au formalisme des intégrales de chemin. Elle est appelée *Path Integral Molecular Dynamics* (PIMD) et repose sur l'isomorphisme quantique-classique des noyaux [115]. Les calculs PIMD requièrent cependant des temps de simulation relativement longs, ce qui en fait une technique coûteuse. À ce jour, la littérature concernant le cas particulier d' H_3S traité avec la PIMD n'est donc pas très avancée. On peut cependant mentionner le travail très récent de Chen et Shi [116], qui calculent une température critique $T_c = 201$ K pour la phase $Im\bar{3}m$ à partir de calculs PIMD, pour une pression de 200 GPa avec une description électronique DFT-PBE en utilisant un PP de type PAW. Néanmoins, ces auteurs ne se posent pas la question de la transition de phase liée à la symétrisation du proton, qui sera en revanche l'objet principal de cette thèse.

1.3 Ambitions et organisation de cette thèse

L'objectif de cette thèse est d'étudier le cristal d' H_3S , ayant constitué un tournant majeur dans l'émergence d'une nouvelle famille d'hydrures supraconducteurs à très haute température critique : les superhydrures. Dans ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à décrire la transition structurale $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ qui est liée à la symétrisation du proton dans la maille d' H_3S . Elle est supposée être à l'origine du maximum de T_c , mais à l'heure actuelle aucune approche théorique ne permet de la localiser à la pression où le pic de T_c est observé expérimentalement. À ce jour, aucune méthode n'a été capable de confirmer cette hypothèse et ainsi d'éclairer la vraie nature du pic de la T_c .

Pour étudier cette transition, le cristal sera traité de manière pleinement quantique et on utilisera les méthodes les plus avancées en matière condensée (QMC pour la partie électronique et PIMD pour la partie nucléaire) rarement exploitées pour ce système, mais non moins fiables et éprouvées pour des systèmes voisins comme celui du cluster d'eau [91]. Ces méthodes nous permettront de proposer un autre point de vue, dans le but de décrire avec précision ce système sous haute pression, ouvrant la voie vers une généralisation de cette approche.

À la suite de ce chapitre 1, introductif, cette thèse se divise en trois chapitres et une conclusion. Le chapitre 2 s'intéresse à la description de la partie électronique via une approche *ab initio* par champ moyen à l'origine de la plupart des travaux évoqués précédemment, la DFT. On s'intéressera dans ce chapitre aux approximations qu'elle comporte en caractérisant les erreurs et biais que celles-ci peuvent apporter dans la description du système. Dans le chapitre 3, on introduira une autre méthode, dite *corrélée*, de description de la partie électronique : le QMC. Cette méthode, comme nous le détaillerons, est construite de sorte à reproduire les interactions et corrélations électroniques de manière très précise, permettant ainsi de s'affranchir de l'approximation du terme d'échange-corrélation, intrinsèque à la DFT. Les résultats de ce chapitre constitueront ainsi une référence pour juger la qualité de l'approche DFT du Chap. 2. Enfin, dans le chapitre 4, nous nous intéresserons aux effets quantiques nucléaires, clé de voûte d'une description pleinement quantique, et donc *a priori* la plus complète et la plus fiable, du système. On abordera également dans ce chapitre la question de la dynamique ionique à température finie, traduite dans les spectres phononiques et dans la distribution quantique du proton.

DESCRIPTION ÉLECTRONIQUE PAR LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

2.1	Introduction et motivations	38
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
2.2.1	Principe général et théorèmes d’Hohenberg et Kohn	40
2.2.2	Equations de Kohn-Sham	41
2.2.3	Approximations pour l’énergie d’échange-corrélation	42
2.2.4	Cristal périodique et théorème de Bloch	44
2.2.5	Approximation de la base	44
2.3	DFT par pseudopotentiel (PP)	46
2.4	DFT <i>All-electron</i> (AE)	48
2.5	Résultats	49
2.5.1	Comparaison PP/AE	49
2.5.2	Équation d’état et transition en PBE et BLYP	56
2.5.3	Modèle unidimensionnel	60
2.5.4	Modèle tridimensionnel	63
2.6	Conclusions	70

2.1 Introduction et motivations

En vu de décrire la structure électronique du sulfure d'hydrogène, la première méthode qu'on se propose d'utiliser est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou DFT) afin de calculer l'énergie électronique et les forces ioniques. Cette méthode est la plus commune grâce à un faible coût de calcul - de par ses approximations - et à un niveau de précision acceptable dans la plupart des cas. Elle repose sur une description du système par champ moyen en terme de densité électronique $n(\mathbf{r})$ définie en tout point de l'espace comme :

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.1)$$

où N est le nombre d'électrons et $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ la fonction d'onde électronique du système $3M$ -dimensionnel, réduisant ainsi le problème many-body de $3M$ à 3 coordonnées d'espace. Cette réduction de complexité est a priori exacte grâce à la validité des théorèmes d'Hohenberg et Kohn (Sec. 2.2.1) qui permettent d'exprimer l'énergie du système quantique comme fonctionnelle unique de la densité $n(\mathbf{r})$.

De manière générale pour un système *ab initio*, l'hamiltonien électronique décrivant N électrons en interaction entre eux et avec M noyaux s'écrit :

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_j|}, \quad (2.2)$$

avec m , la masse des électrons, $\sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_j|} = \sum_i^N v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ le potentiel externe dû aux interactions avec les noyaux et $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i \neq j}^N v_{int}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ le potentiel interne dû aux interactions électroniques. Dans le cadre de la DFT, et comme on le détaillera dans la Section 2.2, on peut alors montrer que résoudre l'équation aux valeurs propres $H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ à ions fixés et trouver l'énergie fondamentale électronique revient à minimiser la *fonctionnelle* suivante :

$$E[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \iint v_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[n], \quad (2.3)$$

où T_s est le terme cinétique des électrons libres. Le deuxième terme qui dépend des interactions électroniques est appelé terme de Hartree et E_{XC} est la fonctionnelle dite *d'échange-corrélation* qui se décompose elle-même en deux parties : un terme d'échange qui rend compte de l'interaction due au principe d'exclusion de Pauli et un terme qui traite l'énergie de corrélation entre les électrons. La DFT est une théorie approximée dû au fait que l'expression exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue et doit être construite selon certaines hypothèses de sorte à décrire les propriétés du système. Ce terme introduit donc un biais qui dépend des approximations utilisées dans la fonctionnelle.

Une autre approximation courante dans les calculs DFT consiste à introduire un potentiel effectif (pseudopotentiel) pour reproduire les interactions des électrons de coeur, dont la description quantique exacte serait trop coûteuse due aux variations rapides de la fonction d'onde proche du noyau. La validité de cette approximation repose sur le fait que les électrons de coeur ne participent pas activement aux liaisons chimiques contrairement aux électrons de valence. Cependant, l'usage des pseudopotentiels peut introduire un biais additionnel, si la séparation entre électrons de coeur et de valence devient moins nette, ou, plus généralement, quand les électrons de coeur ne peuvent pas être traités comme distributions de charges rigides. Afin de pallier ce problème, des approches qui incluent tous les électrons et qui les résolvent au niveau DFT existent (approche *all-electron*, AE), mais sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul et ne sont ainsi pas toujours viables.

L'approximation de la fonctionnelle E_{XC} et celle des pseudopotentiels constituent donc des sources d'erreurs non-négligeables selon les systèmes étudiés et en particulier dans un système comme le nôtre. La validité et la précision de ces approximations sont en effet mises en cause par le rétrécissement de la cellule élémentaire sous pression, qui fait varier les corrélations électroniques dans le système, et qui augmente le recouvrement entre la région de valence et celle de coeur, en rendant la séparation entre les deux moins claire. Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, les travaux récents réalisés avec la DFT pour le système H_3S ne permettent pas de rendre compte des données expérimentales pour estimer la pression de transition de symétrisation du proton qui pourrait avoir lieu au pic de la T_c [79]. Cela peut être dû à l'échec des approximations de la DFT mais aussi à la nature quantique des noyaux, négligée dans l'équation 2.2. Les noyaux peuvent être traités quantiquement une fois que la surface énergétique est déterminée dans l'approximation de Born-Oppenheimer, par la solution du problème électronique à chaque position nucléaire (Eq.1.7).

Le but de ce chapitre est double : le premier est d'identifier et d'estimer quantitativement les biais introduits par les approximations dans le cadre de la DFT, Sec. 2.5.1 ; le second est de générer à partir des calculs DFT une surface d'énergie potentielle (PES) qui nous permettra par la suite - dans le Chapitre 4 - de traiter quantiquement le problème nucléaire. Cette surface sera paramétrée d'abord via un potentiel unidimensionnel (Sec.2.5.3), dont on justifiera l'usage et dont on pointera les limites. Ce modèle sera alors étendu au cas tridimensionnel (Sec.2.5.4), qui permet une meilleure description des fluctuations des noyaux, tout en limitant au maximum le nombre de degrés de liberté effectifs. À ce stade purement classique, les modèles que nous dériverons dans ce chapitre pour les PES nous permettent de reproduire plus ou moins précisément la structure du cristal et la pression critique déterminée en DFT.

Dans la première Section 2.2, nous présenterons la théorie générale de la DFT, les différentes approximations qui la sous-tendent, les théorèmes et équations sur laquelle elle est construite. Nous introduirons dans les Sec. 2.3 et 2.4 deux approches différentes de la DFT, respectivement l'approche par *pseudopotentiel* (PP) et l'approche *all-electron* (AE). Cette dernière servira de référence pour juger de la qualité de la première. C'est dans la Sec. 2.5 où nous présenterons la méthode et les résultats obtenus dans la détermination de la transition structurale du cristal H_3S avec noyaux classiques. Enfin, on conclura dans la Sec. 2.6 sur l'approche DFT.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.1 Principe général et théorèmes d'Hohenberg et Kohn

En mécanique quantique, toute l'information électronique d'un système constitué de N électrons est contenue dans la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. En considérant l'hamiltonien générique de l'Eq. 2.2, l'énergie E du système peut alors être obtenue en résolvant l'équation aux valeurs propre :

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.4)$$

En pratique, il n'est possible de résoudre cette équation exactement que pour un nombre restreint de cas. Dans le cas d'un solide, compte-tenu du nombre d'électrons et de noyaux interagissant entre eux, il devient impossible de résoudre exactement l'Eq. 2.4 pour $3M$ coordonnées. Comme nous l'avons déjà introduit, dans le cadre de la DFT, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est remplacée par la densité électronique $n(\mathbf{r})$, définie comme il suit :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 + \\ &\dots + \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N-1} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r})|^2 \\ &= N \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

où Ψ est normalisée ($\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$) et $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$.

Chaque système électronique peut être décrit par un hamiltonien tel que défini dans l'introduction de ce chapitre (Sec. 2.1) et, en particulier, par un potentiel externe v_{ext} dont son état fondamental est Ψ_0 . Si cet état fondamental n'est pas dégénéré, pour un potentiel externe v_{ext} donné, correspond une unique fonction d'onde ψ (définie à une phase près) et donc à une unique densité électronique n permettant de le décrire :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \longrightarrow n(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

En 1964, Hohenberg et Kohn [117] ont montré que cette correspondance peut être inversée, et qu'à chaque densité d'état fondamentale $n(\mathbf{r})$ correspond un unique potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ à une constante près :

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) + \text{const.} \quad (2.7)$$

Cette correspondance est appelée le premier théorème de Hohenberg-Kohn. Le second théorème montre quant à lui qu'il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie selon la densité électronique $n(\mathbf{r})$. L'énergie de l'état fondamental E_0 peut ainsi être obtenue de manière variationnelle par minimisation de cette fonctionnelle. Il existe une densité n_0 qui minimise l'énergie totale correspondant alors à celle de l'état fondamental E_0 exact :

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = E_0. \quad (2.8)$$

2.2.2 Equations de Kohn-Sham

En utilisant les théorèmes précédents, qui forment le coeur théorique de la DFT, Kohn et Sham proposèrent un algorithme de résolution du problème à N corps en introduisant un système de particules isolées (qui n'interagissent pas entre elles) dont la densité d'état fondamental est la même que celle pour le système en interaction mais avec un potentiel externe différent. L'équation d'une particule effective est obtenue par l'équation :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^{eff}[n(\mathbf{r})] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.9)$$

où V^{eff} correspond à la partie "potentiel", c'est-à-dire non-cinétique définie dans l'Eq. 2.3 que l'on peut résumer ainsi :

$$V^{eff}[n(\mathbf{r})] = V^{ext}[n(\mathbf{r})] + V^H[n(\mathbf{r})] + V_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (2.10)$$

où, pour un système d'électrons indépendants :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

Remarquons que le potentiel effectif inclut les effets d'interactions, évalués à la densité correspondante, en guise de potentiel externe selon un schéma typique de théorie à champ moyen.

Ces équations sont appelées équations de Kohn-Sham et peuvent être résolues par une approche auto-cohérente. La résolution de l'Eq. 2.9 nous permet d'obtenir ψ_i qui dépend de $V^{eff}[n]$ et donc de la densité $n(\mathbf{r})$, qui est définie à son tour par la fonction d'onde ψ_i selon l'Eq. 2.11. Ainsi, pour résoudre ces équations, on part d'une densité de charge d'essai arbitraire $n^0(\mathbf{r})$, on détermine alors le potentiel $V^{0,eff}$, que l'on injecte dans l'Eq. 2.9 ce qui permet de résoudre cette équation et ainsi déterminer $\psi_i^1(\mathbf{r})$ dont on déduit la nouvelle charge de densité $n^1(\mathbf{r})$ grâce à l'Eq. 2.11. On procède alors de manière itérative jusqu'à convergence de la densité de charge.

2.2.3 Approximations pour l'énergie d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation est définie de la façon suivante :

$$V_{XC} [n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{XC} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.12)$$

Or, nous l'avons dit dans l'introduction, cette fonctionnelle n'est pas connue exactement. Il est donc nécessaire de déterminer une approximation qui permette de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ainsi, un grand nombre de fonctionnelles approximées ont été développées, plus ou moins adaptées à la nature des systèmes étudiés et à leur complexité. Il est donc difficile d'anticiper à quelle fonctionnelle on doit faire appel pour résoudre un problème donné avec une précision satisfaisante. Nous esquissons ici les fonctionnelles les plus courantes et utiles pour notre étude.

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est la plus simple des approximations possibles. Elle est inspirée d'un gaz uniforme d'électrons dont la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est formulée de la façon suivante :

$$E_{XC} [n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom} [n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

$\varepsilon_{XC}^{hom} [n]$ est l'énergie d'échange-corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons (*homogeneous electron gas*, HEG). On peut décomposer ε_{XC}^{hom} en deux termes d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange pour le cas d'un gaz d'électron homogène est connue analytiquement et elle prend la forme suivante : $\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$.

Pour un HEG, la forme analytique de ε_C est connue seulement pour les cas limites à basse et haute densité. Or, des calculs Monte Carlo quantique ont été effectués sur des valeurs intermédiaires de cette densité [118]. Les valeurs d'énergies obtenues par QMC sont très précises et permettent de paramétrer une forme interpolée reproduisant exactement les comportements de la densité aux limites connues. Ainsi, la fonctionnelle ε_C est complètement déterminée pour le HEG.

Dans le cadre de la LDA, on attribue localement, à chaque point de l'espace \mathbf{r} , une densité d'énergie d'échange-corrélation propre au gaz homogène d'électrons ayant la même densité électronique que celle du vrai système en ce point.

Approximation des gradients généralisés (GGA)

Pour aller au-delà de la localité de la LDA, on peut choisir les fonctionnelles des gradients généralisés, qui sont en principe une amélioration de la fonctionnelle LDA décrite précédemment. Le terme de gradients généralisés vient du fait qu'on corrige l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, ce qui nous permet de jouer sur la portée du gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées. Les fonctionnelles des gradients généralisés prennent la forme suivante :

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC} [n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

En pratique, on utilise un facteur d'amélioration F_{XC} sur l'énergie d'échange-corrélation obtenue par LDA :

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom} F_{XC} [n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Dans notre étude, on utilisera deux fonctionnelles de type GGA, l'une proposée par Perdew, Burk et Enzerhof (PBE) [119] et l'autre par Becke, Lee–Yang–Parr (BLYP) [120, 121].

Fonctionnelle hybride de Becke, Lee–Yang–Parr (BLYP)

La fonctionnelle BLYP revêt une importance particulière dans notre étude, car celle-ci semble fournir des résultats précis pour des systèmes semblables au nôtre, notamment les systèmes sous pression à base d'hydrogène [122]. Cette fonctionnelle est composée de deux termes : $E_X[n]$, l'énergie d'échange et $E_C[n]$, l'énergie de corrélation, dont on doit le développement à Becke [120] et Lee, Yang et Parr [121] respectivement.

La fonctionnelle d'échange E_X est une fonctionnelle construite de manière semi-empirique, dont la forme à un paramètre est déduite d'une analyse dimensionnelle et corrigée de sorte à reproduire le caractère asymptotique de l'énergie d'échange exacte lorsque $r \rightarrow \infty$, où elle doit tendre vers le potentiel Coulombien $U = -1/r$. Le paramètre est quant à lui déterminé empiriquement de sorte à reproduire les données obtenues par méthode Hartree-Fock pour une large gamme d'atomes.

La fonctionnelle de corrélation E_C est une fonctionnelle adaptée à partir des formules de Corre et Solvetti, permettant de calculer l'énergie d'un système grâce aux matrices densités déterminées des calculs Hartree-Fock. Ces formules sont le fruit d'une analyse théorique et de certaines approximations qui reposent essentiellement sur l'hypothèse que la matrice densité de second ordre - qui inclue les corrélations électroniques - peut être approximée par une matrice densité de second-ordre Hartree-Fock multipliée par un facteur de corrélation. Là encore, il s'agit d'une approche semi-empirique où les paramètres de la fonctionnelle sont ajustés sur l'énergie de corrélation calculée pour l'atome d'hélium.

2.2.4 Cristal périodique et théorème de Bloch

Un cristal est défini par un motif cristallin répété dans l'espace tridimensionnel. On peut identifier ce motif, i.e. cette maille élémentaire, par trois vecteurs ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le potentiel V du cristal aura alors la symétrie de translation du réseau :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T}), \quad (2.16)$$

où \mathbf{T} est un vecteur primitif du réseau tel que $\mathbf{T} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$, avec l_i des entiers.

En tenant compte des symétries cristallines, on remarque que les équations de KS sont invariantes par translation. En théorie des solides, on doit à Félix Bloch [123] l'étude des fonctions d'ondes dans ces milieux cristallins soumis à une symétrie de translation. Son théorème énonce que dans un solide périodique, les états propres d'un hamiltonien à un corps avec un potentiel V de même périodicité que le réseau peuvent être écrits comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une fonction $f_i(\mathbf{r})$ de même périodicité que le réseau de Bravais :

$$\psi_{i,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

où $f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction de Bloch et \mathbf{k} , appelé vecteur de Bloch, joue le rôle de nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron ψ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . L'ensemble des valeurs propres $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ est appelé la *structure de bande* du système. \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

On peut alors résoudre les équations de KS pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} de la BZ, dont les valeurs propres seront indexées par i . La densité $n(\mathbf{r})$ nécessaire à l'évaluation du potentiel de KS peut s'écrire comme l'intégrale, sur tous les points \mathbf{k} couplés via leur densité individuelle $n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{k} \sum_i \alpha_i n_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})^2, \quad (2.18)$$

où $n_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ et α_i est l'occupation de l'orbitale $i\mathbf{k}$.

En pratique, l'intégrale est remplacée par une somme sur une grille de points \mathbf{k} , que l'on s'assurera d'être suffisamment dense pour permettre une description précise du système.

2.2.5 Approximation de la base

Pour résoudre l'Eq. 2.9 des orbitales de Kohn-Sham, et toujours dans l'optique d'être le plus efficient possible dans les calculs, celles-ci peuvent-être développées en série de fonc-

tions de base plus simples à manipuler. Nous présentons dans cette partie deux possibilités d'expansion qui respectent les symétries de translation des solides.

Expansion sur base gaussienne

Une première expansion est la base gaussienne, rendue périodique, que l'on peut écrire ainsi :

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \sum_{j,l,m} C_{j,l,m}^{(i)} e^{-\alpha_j |\mathbf{r}+\mathbf{T}|^2} Y_{l,m}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{T})}. \quad (2.19)$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle nécessite un nombre restreint de coefficients $C_{j,l,m}^{(i)}$ et les intégrales que l'on aura à calculer par la suite faisant intervenir ψ_i sont analytiques. Les inconvénients de ce genre de base tiennent de la non-orthogonalité possible. Le recouvrement entre les différentes gaussiennes peut conduire à des instabilités numériques lors de la diagonalisation de l'hamiltonien, dues à des matrices de recouvrement mal conditionnées. C'est l'approche utilisée dans les codes `Gaussian`, `CRYSTAL` et dans la partie DFT du code `TURBORVB`, que nous utiliserons dans cette thèse.

Expansion sur base d'ondes planes

L'expansion la plus utilisée en DFT est l'expansion en ondes planes, intrinsèquement périodique. Celle-ci peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{G}| < G_{max}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.20)$$

définie en chaque point de l'espace réel \mathbf{r} et pour un point \mathbf{k} donné de l'espace réciproque. Les vecteurs \mathbf{G} représentent les vecteurs élémentaires de l'espace réciproque.

Puisqu'il s'agit d'une expansion en série de Fourier, il est facile par des algorithmes FFT (*Fast Fourier Transform*) de passer d'une représentation dans l'espace réel à une autre dans l'espace réciproque. Cela représente un avantage car, par cette représentation, le temps de calculs ne croît que de manière quadratique avec correction logarithmique ($N^2 \log N$) en fonction du nombre N d'électrons, permettant ainsi de simuler aisément des centaines d'atomes. Aussi, ici la base est complète et orthonormal par construction. Enfin, il est possible de contrôler la précision en faisant varier le paramètre $|G_{max}|$, que l'on peut relier à une énergie cinétique, qui sera parfois appelée l'énergie de cutoff, définie comme : $E_{cut} = G_{max}^2/2$ en Hartree où $\hbar = 1$ et $m = 1$.

Cette représentation induit tout de même quelques inconvénients. À savoir qu'elle requiert notamment un grand nombre de coefficients (plusieurs milliers contre une dizaine pour la base gaussienne). Le second inconvénient est dû à la présence de "cusps" et aux fluctuations importantes des fonctions ψ_i à proximité du noyau, qui nécessiteraient alors

une expansion très large pour permettre de décrire correctement la fonction d'onde dans cette région. C'est pourquoi il devient nécessaire, dans ce formalisme, de recourir à une approximation supplémentaire et à l'usage de *pseudopotentiels*.

2.3 DFT par pseudopotentiel (PP)

Proche du noyau, la fonction d'onde des électrons présente des fluctuations rapides et des noeuds dus au principe d'orthogonalité des fonctions d'ondes atomiques, comme nous l'avons exposé précédemment. La base nécessaire à la décomposition en onde plane de cette partie dite *de coeur*, rendrait donc les calculs extrêmement coûteux, par l'utilisation d'une très grande énergie de cutoff nécessaire à la convergence en ondes planes, ou à un grand nombre de fonctions atomiques en base gaussienne. L'idée est donc de remplacer la partie de coeur, dont on précisera les contours, par une fonction d'onde plus *douce* et ainsi pouvoir la décomposer dans une base restreinte. En particulier, pour les calculs en base d'ondes planes, les PP permettent une convergence beaucoup plus rapide en fonction de l'énergie de cutoff de la base. Le potentiel des électrons de coeur est généré par des calculs atomiques de sorte à rendre compte des propriétés des électrons de valence dans une molécule ou dans un solide et donc *in fine* à reproduire les propriétés du système étudié. Cette méthode a l'avantage de réduire le temps de calcul et est une approximation suffisamment précise dans un grand nombre de cas.

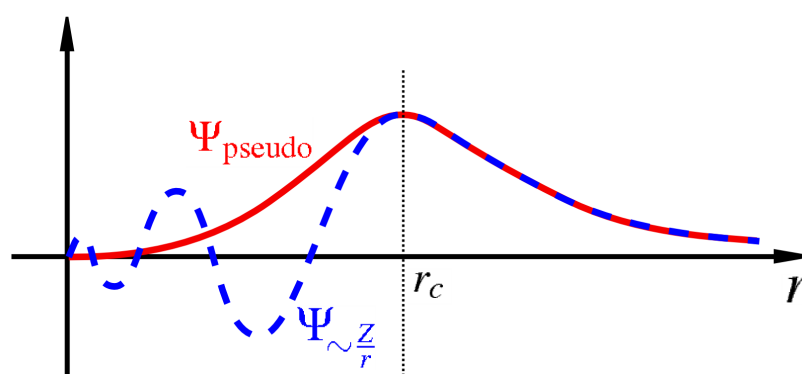


FIGURE 2.1 – Illustration de la pseudisation de la fonction d'onde. En bleu, la fonction d'onde originale qui présente des noeuds et variation rapides, en rouge fonction d'onde pseudisée. Après le rayon de coupure celle-ci coïncide parfaitement avec la fonction d'onde originale et est rendue plus douce avant

Comme on le voit notamment sur la Fig. 2.1, une part importante de la configuration d'un PP est arbitraire. Relativement au système, des compromis doivent être trouvés selon plusieurs critères comme la précision, la transférabilité (i.e. la possibilité d'utiliser le même PP pour plusieurs systèmes) ou le temps de calcul : plus la fonction est *douce* dans la partie de coeur, plus la base sera restreinte et moins les calculs seront coûteux. Un paramètre très important et en même temps représentatif de cet arbitraire est le rayon de coupure r_c . C'est le rayon qui délimite la zone de coeur et la zone de valence : au-delà, la fonction *pseudisée* doit reproduire le plus fidèlement possible la fonction d'onde du système réel (Fig.2.1). On présente rapidement différentes approches dans la construction des PP :

Norm-conserving (NC) PP : Dans cette construction, on impose à la norme des pseudo-fonctions d'être égale à la norme des fonctions AE. L'avantage majeure de cette construction est qu'elle permet une grande précision et une grande transférabilité. Cependant, elle n'est pas appropriée pour les éléments légers et les métaux de transition, car elle rend la pseudo-fonction beaucoup trop *dure* [124], ce qui constitue un désavantage pour le développement de la base.

Ultrasoft (US) PP : En relâchant la contrainte de conservation de la norme, on obtient des PP beaucoup plus doux, c'est ce que propose de réaliser cette approche. Dans ce cas, la base est alors considérablement restreinte et le coût de calcul beaucoup moins important. On perd cependant en transférabilité et en précision.

Projector augmented waves (PAW) PP : L'approche du PP PAW est une des plus précises, le pseudopotentiel est directement ajusté sur des calculs atomiques *all-electron* en utilisant des projecteurs locaux, centrés sur les noyaux, et en gardant explicitement la charge du coeur dans les calculs PP. Une généralisation de cette approche est constituée par la méthode LAPW que l'on développera ci-après, où la charge du coeur n'est plus gelée mais est développée sur une base atomique augmentée, en faisant de LAPW une méthode *all-electron*. On s'attend donc à ce que les PP PAW donnent des résultats proches des approches *all-electron* comme la méthode LAPW.

Effective core potential (ECP) PP : L'approche par ECP est une méthode très largement utilisée par la communauté de chimie quantique qui a développé des PP particulièrement adaptés à une utilisation dans le cadre des calculs en base gaussienne ou base localisée. Les PP ECP eux-mêmes sont développés sur une base gaussienne, à l'inverse des précédents, construits sur une base d'ondes planes. Ils prennent la forme du potentiel défini de la manière suivante :

$$V_{ECP}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{k=1}^{N_l} \frac{A_l^k \exp(-a_l^k r^2) \hat{P}_l}{r^{2-n_l^k}} + \sum_{k=1}^{N_{loc}} \frac{A_{loc}^k \exp(-a_{loc}^k r^2)}{r^{2-n_{loc}^k}}, \quad (2.21)$$

avec \mathbf{r} un vecteur qui relie un noyau à un électron lui orbitant autour, où Z est la pseudo-charge, $r = |\mathbf{r}|$, N_l le nombre de gaussiennes par moment angulaire l , l_{max} le nombre total de composantes angulaires, \hat{P}_l est le projecteur sur un sous-espace d'Hilbert de symétrie angulaire l et A_l^k , A_{loc}^k , a_l^k , a_{loc}^k , n_l^k et n_{loc}^k des paramètres du pseudopotentiel. V_{ECP} remplace donc le potentiel coulombien électron-noyau dans l'Eq. 2.2. Il est un pseudopotentiel semi-local avec une dépendance des moments angulaires qui reproduit les effets de répulsion et d'orthogonalité des électrons de coeur et de valence. Le dernier terme de l'équation 2.21 est la partie locale du pseudopotentiel qui inclut les composantes supérieures.

Les ECP décrits par l'Eq. 2.21 sont en général beaucoup plus *durs* (localisés), ce qui leur permet d'atteindre des niveaux de précision, de transférabilité et de vitesse parmi les plus élevés. Entre autre, ils sont très adaptés pour les calculs en Monte Carlo quantique (Chap. 3), car ces calculs utilisent eux-aussi des bases localisées. Leur construction se base sur un *fit* du spectre d'excitations atomiques généré par des méthodes de chimie quantique telles que l'Hartree-Fock ([125, 126]) ou le Coupled Cluster ([127]). Dans ce dernier cas, les corrélations électroniques sont explicitement incluses dans la génération du PP ECP ce qui lui

vaut le nom de *correlation consistent* ECP (ccECP [128]). Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cadre des calculs QMC, car les parties de coeur et de valence sont traitées au même niveau vis-à-vis des corrélations.

Des pseudopotentiels d'énergie ajustée ont été développés par plusieurs groupes comme Burzatki, Filippi et Dolg (BFD) [125, 126], Trail et Needs [129, 130], Mitas *et al.* (ccECP) [128]. Pour certains d'entre eux, la forme gaussienne a été traduite sous une forme maniable par le code DFT à ondes planes.

Cependant, la méthode des pseudopotentiels, et selon toutes les approches développées précédemment, reste une approximation qui peut, comme nous le verrons ultérieurement, présenter des biais et fausser nos résultats. Il est donc nécessaire de pouvoir comparer ces différents pseudopotentiels et quantifier leurs biais. C'est pourquoi il est nécessaire de considérer l'utilisation d'une approche *all-electron* qui permettra de tenir compte des effets de coeurs sans pseudopotentiel et nous servira donc de référence pour une comparaison directe.

2.4 DFT *All-electron* (AE)

Dans l'approche *all-electron*, nous utiliserons la méthode LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) [131]. Dans cette approche, l'espace est divisé en différentes régions : à chaque atome est associé une région dite *muffin-tin*, caractérisée par son rayon (*muffin-tin radius*, MTR). Entre chacune de ces régions, on définit une région dite *intersticielle*. La motivation derrière ce découpage est de garder l'approximation de décomposition en ondes planes pour les électrons éloignés du coeur, étant alors plus ou moins libres. A l'inverse, proche du coeur, on utilisera des fonctions d'ondes de type atomique, très précises pour décrire les électrons de coeur.

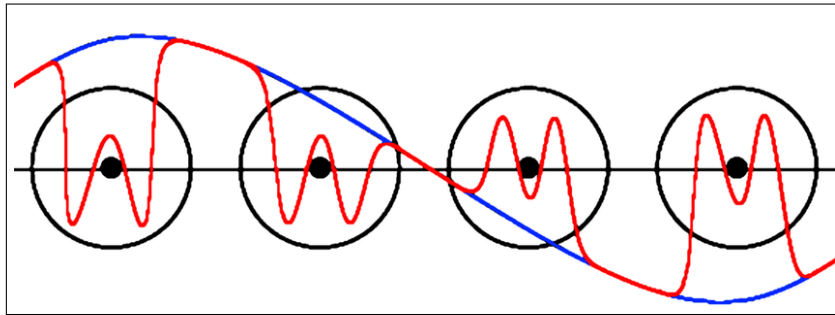


FIGURE 2.2 – Illustration de la méthode LAPW. En rouge la fonction d'onde LAPW qui coïncide, dans la région intersticielle avec une fonction d'onde plane (en bleu)

Ainsi, la fonction d'onde Ψ peut être décomposée sur les éléments de base suivants :

$$\psi_{\mathbf{G}}^{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I, \\ \sum_{\ell,m} \left(A_{\ell,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + B_{\ell,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \tilde{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^{\ell}(\mathbf{r}') & \mathbf{r} \in S_{\alpha}, \end{cases} \quad (2.22)$$

où $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$ est la position dans la sphère S_{α} , relativement au centre \mathbf{r}_{α} de celle-ci. I

est la région intersticielle, A et B des coefficients pour assurer une correspondance continue entre les deux régions, u_ℓ^α les parties radiales de la solution à l'équation de Schrödinger pour un atome α d'énergie E et $Y_m^\ell(\mathbf{r}')$ les harmoniques sphériques.

2.5 Résultats

Après avoir exposé les différentes approches, approximations et limites de la DFT, on présente dans cette partie les résultats de notre étude du système H_3S . Dans la première partie (Sec. 2.5.1), il sera question de définir les PP utilisés et d'illustrer qualitativement et quantitativement leurs différences pour les fonctionnelles PBE et BLYP. On développera alors une méthode pour juger de la qualité des PP, ce qui nous permettra finalement de déterminer quels sont les PP les plus adaptés à notre système. Dans la seconde partie (Sec. 2.5.2) on construit l'équation d'état (EOS) du système, qui relie l'énergie ou la pression au volume du cristal H_3S , dans le but de déterminer par la suite la pression critique P_c pour laquelle a lieu la transition de symétrisation du proton. Enfin, dans les Sec. 2.5.3 et 2.5.4, nous développerons un modèle simplifié du PES du système (respectivement unidimensionnel puis tridimensionnel) dans le but de réaliser un échantillonnage du paysage énergétique en réduisant considérablement la dimension de l'espace de configuration de l'espace des noyaux - et donc le coût de calcul - afin de déterminer le volume de transition V_c .

Tous les résultats DFT présentés dans ce chapitre sont obtenus en utilisant le code *Quantum Espresso* ([132, 133]) pour les calculs PP sur une base d'ondes planes et le code Elk [134] pour la méthode LAPW. Tous les calculs sont réalisés sur une cellule de type BCC qui contient deux unités élémentaires d' H_3S . Tous les volumes mentionnés sont ceux de la maille élémentaire et peuvent s'écrire comme $V = d_{SS}^3/2$ où d_{SS} est la distance entre deux soufres premiers voisins et arête du cube de la cellule BCC.

2.5.1 Comparaison PP/AE

Paramètres de convergence PP

Les principaux paramètres à fixer, c'est-à-dire ceux dont on doit vérifier la convergence, sont les paramètres $|G_{max}|$ (Sec. 2.2.5), qui est ici exprimé en énergie $E_{cut} = |G_{max}|^2/2$, la valeur du paramètre de smearing qui fixe l'occupation des électrons (ici grâce à une méthode gaussienne et déterminé par le paramètre `degauss` du code QE) et le nombre de points \mathbf{k} . Pour respecter les symétries du système, on prendra une grille de points \mathbf{k} cubique; on aura donc une grille de taille $N_{k_1} \times N_{k_2} \times N_{k_3} = N_k^3$. La précision souhaitée est de l'ordre du meV par unité H_3S .

Au vu des calculs présentés sur la Fig. 2.3, nous fixerons alors : $N_k = 32$, `degauss` = 0.002 Ry, $E_{cut} = 60$ Ry. Ces valeurs de convergence sont valables pour des pseudopotentiels de type PAW.

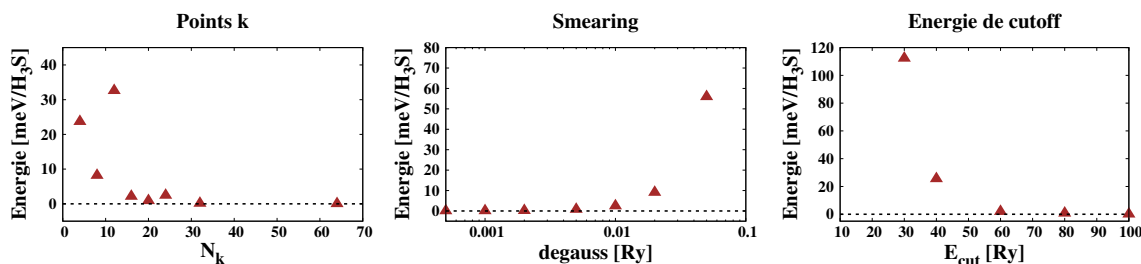


FIGURE 2.3 – Calculs de convergence pour les différents paramètres utilisés dans Quantum Espresso. Les calculs sont réalisés sur une cellule de volume $110 a_0^3$ avec la fonctionnelle BLYP. Les énergies sont données en meV/H_3S afin de les comparer avec la précision souhaitée de l'ordre du meV/H_3S et dont l'énergie de référence ($E_0 = 0$) est la valeur associée à la valeur de convergence de chaque paramètre.

Paramètres de convergence AE

Les deux méthodes PP et AE étant basées sur la DFT, il existe un jeu de paramètres communs entre les deux approches (nombre de points k , *smearing* etc.). Après avoir vérifié la convergence dans les deux approches, on les prendra alors égaux par cohérence dans les calculs.

Les principaux paramètres libres qu'il reste alors pour la méthode AE sont d'une part le nombre de points dans l'espace réel de la région *muffin-tin* autour de l'atome considéré (H ou S) et le moment angulaire des fonctions APW (Eq. 2.22) d'autre part, dont la valeur est fixée par le paramètre `lmaxapw` dans la code Elk.

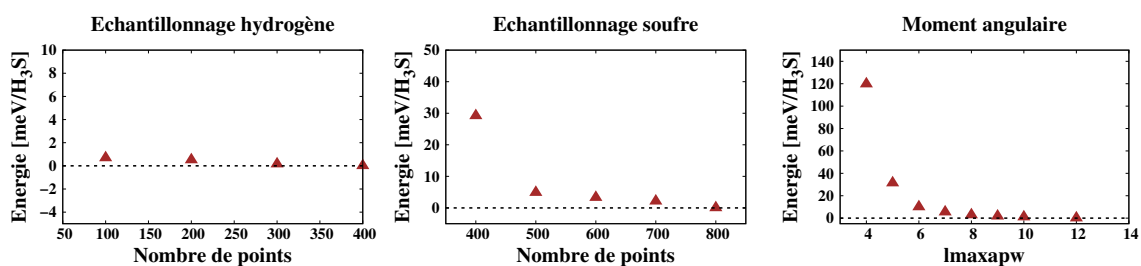


FIGURE 2.4 – Calculs de convergence pour les différents paramètres utilisés dans Elk. Les calculs sont réalisés sur une cellule de volume $110 a_0^3$ avec la fonctionnelle BLYP. Les énergies sont données en meV/H_3S afin de les comparer avec la précision souhaitée de $1 meV/H_3S$ et dont l'énergie de référence ($E_0 = 0$) est la valeur associée à la valeur à convergence des chaque paramètre.

Notre critère de convergence étant toujours fixé à une précision de l'ordre du meV, on prendra ici une grille de 300 points pour l'hydrogène et 600 pour le soufre. Pour le moment angulaire, on fixera la valeur de cutoff à 8.

Choix des PP

Nous allons ici étudier la qualité de quelques PP des types présentés dans la Section 2.3 pour l'hydrogène et le soufre, afin de déterminer quelle est la meilleure combinaison donnant les résultats les plus proches aux calculs *all-electron* effectués avec la même fonctionnelle.

Pseudopotentiel de l'hydrogène : Pour l'hydrogène nous allons essentiellement comparer trois PP différents : l'un de type US, un autre de type PAW et le dernier de type Coulomb. Celui-ci reproduit complètement les interactions coulombiennes électron-noyau de l'atome, c'est-à-dire le potentiel en $-1/r$ de l'hydrogène, que l'on coupe à une distance r_c très proche du noyau. Ayant fixé un r_c à une valeur très faible, on s'attend donc à ce qu'il serve de référence. Ce pseudopotentiel reste viable seulement pour l'hydrogène. Pour les autres éléments, l'interaction devient trop attractive pour être traitée en ondes planes. Il est à noter qu'un tel PP requerra une énergie de cutoff plus élevée, que l'on prendra égale à 90 Ry.

Pseudopotentiel du soufre : Le soufre ($Z = 16$, $N_{\text{valence}} = 6$), est un atome relativement lourd, dont le processus de pseudisation peut donc s'avérer délicat. Comme on le verra, la qualité de nos calculs est extrêmement dépendante du choix du PP utilisé pour cet atome. Dans notre étude, nous utiliserons deux PP de type PAW notés S-PAW 2 et S-PAW 3, et générés via le code `atomic` de la suite Quantum Espresso¹ que nous comparerons avec le pseudo S-US utilisé pour ce système par Errea, Calandra et al. [79]. La différence entre S-PAW 2 et S-PAW 3 repose sur le rayon de coupure du pseudopotentiel, situé respectivement à 1.6 et 1.8 a_0 . On s'attend donc à ce que la transférabilité pour des conditions thermodynamiques différentes soit améliorée pour le PP S-PAW 2 qui a, par construction, un rayon de coeur plus petit. Enfin, on utilisera un PP de type ECP [135] très adapté pour des théories électroniques corrélées, comme le Monte Carlo Quantique, ou pour les méthodes chimiques post-Hartree-Fock. Bien que ce type de PP soit développé à l'origine sur une base gaussienne, il existe une version "traduite" dans une forme compatible avec Quantum Espresso².

Méthodes de comparaison

La comparaison de ces différents PP est basée à la fois sur des grandeurs macroscopiques, comme la pression de transition, et sur une approche plus microscopique qui s'appuie sur la comparaison directe de la surface d'énergie potentielle générée par ces PP en fonction du déplacement nucléaire. La cohérence entre ces deux approches nous garantira la fiabilité de nos conclusions sur la qualité de ces PP.

En ce qui concerne l'approche microscopique, on considérera la surface d'énergie potentielle calculée pour un agencement simplifié de la structure, où l'atome d'hydrogène reste strictement dans l'axe S-S. Cette contrainte nous permettra de réduire le calcul de la

1. <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/ps-library/s> respectivement : S.pbe-n-kjpaw-psl.1.0.0.UPF pour S-PAW 2 et S.pbe-nl-kjpaw-psl.1.0.0.UPF pour S-PAW 3

2. <https://pseudopotentiallibrary.org/>

surface aux configurations les plus importantes pour la symétrisation du proton. En effet, dans une géométrie totalement relaxée l'atome d'hydrogène évolue également dans le plan perpendiculaire à l'axe S-S, de l'ordre de quelques dizaines de mBohr. Même si cette relaxation hors-axe fait gagner quelques dizaines de meV et peut déplacer la transition de manière non-négligeable, nous nous contentons ici d'étudier la surface potentielle aux alentours du vrai minimum. Cela est tout à fait suffisant pour déterminer la qualité des PP et va rendre l'analyse plus simple.

Dans ce cadre, pour une gamme de volumes allant de 85 à 110 a_0^3 , on réalisera un échantillonnage du paysage énergétique en fonction du déplacement δ de l'hydrogène sur l'axe S-S. La valeur de δ sera reportée ici en unité cristalline, fraction de la longueur de l'axe S-S. Pour $\delta = 0.5$, l'hydrogène se trouve exactement au milieu de l'arête S-S, entre les deux soufres premiers voisins. En prenant la même énergie de référence $E_0 = E(\delta = 0.5) = 0$ pour les deux méthodes AE et PP, on peut comparer les paysages énergétiques entre eux pour chaque volume. On cherche donc à construire une grandeur \mathcal{D} qui quantifie la différence entre le paysage énergétique PP et celui AE. On peut définir trois *sondes* différentes :

- L'intégrale de la différence entre chaque paysage (sonde "absolue")

$$\mathcal{D}_a = \int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} d\delta |E_{AE}(\delta) - E_{PP}(\delta)|; \quad (2.23)$$

- L'intégrale du rapport entre la différence et la valeur AE estimée localement pour chaque δ (sonde "locale")

$$\mathcal{D}_l = \int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} d\delta \frac{|E_{AE}(\delta) - E_{PP}(\delta)|}{|E_{AE}(\delta)|}; \quad (2.24)$$

- Le rapport de l'intégrale de différence sur l'intégrale du paysage énergétique (sonde "globale")

$$\mathcal{D}_g = \frac{\int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} d\delta |E_{AE}(\delta) - E_{PP}(\delta)|}{\int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} d\delta |E_{AE}(\delta)|}; \quad (2.25)$$

où $\delta_{\min} = 0.435$ et $\delta_{\max} = 0.565$, symétriquement disposés par rapport à $\delta = 0.5$. On s'attend à ce que la forme du paysage énergétique $E_{AE}(\delta)$ ou $E_{PP}(\delta)$ soit un puits centré autour de $\delta = 0.5$ pour les faibles volumes où le proton est symétrique, et qu'elle devienne un double puits pour les plus grands volumes dans le régime de configuration asymétrique. Dans l'approche macroscopique, on peut identifier le volume critique V_c pour lequel le double puits apparaît. Grâce à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (voir Section 2.5.2) ajustée aux données correspondantes, nous serons alors en mesure de déterminer la pression critique P_c associée. Finalement, on pourra comparer ces données avec celles de la méthode AE, qui serviront de référence.

Comparaison PBE et BLYP selon les calculs PP et AE

On trace d'abord le paysage énergétique pour différentes fonctionelles et différents PP, dans la Fig. 2.5. Nous remarquons que, parmi les PP testés, celui US est le plus éloigné des calculs AE, car la barrière énergétique est surestimée, ce qui conduit à une sous-estimation du volume de transition et donc à une surestimation de la pression associée.

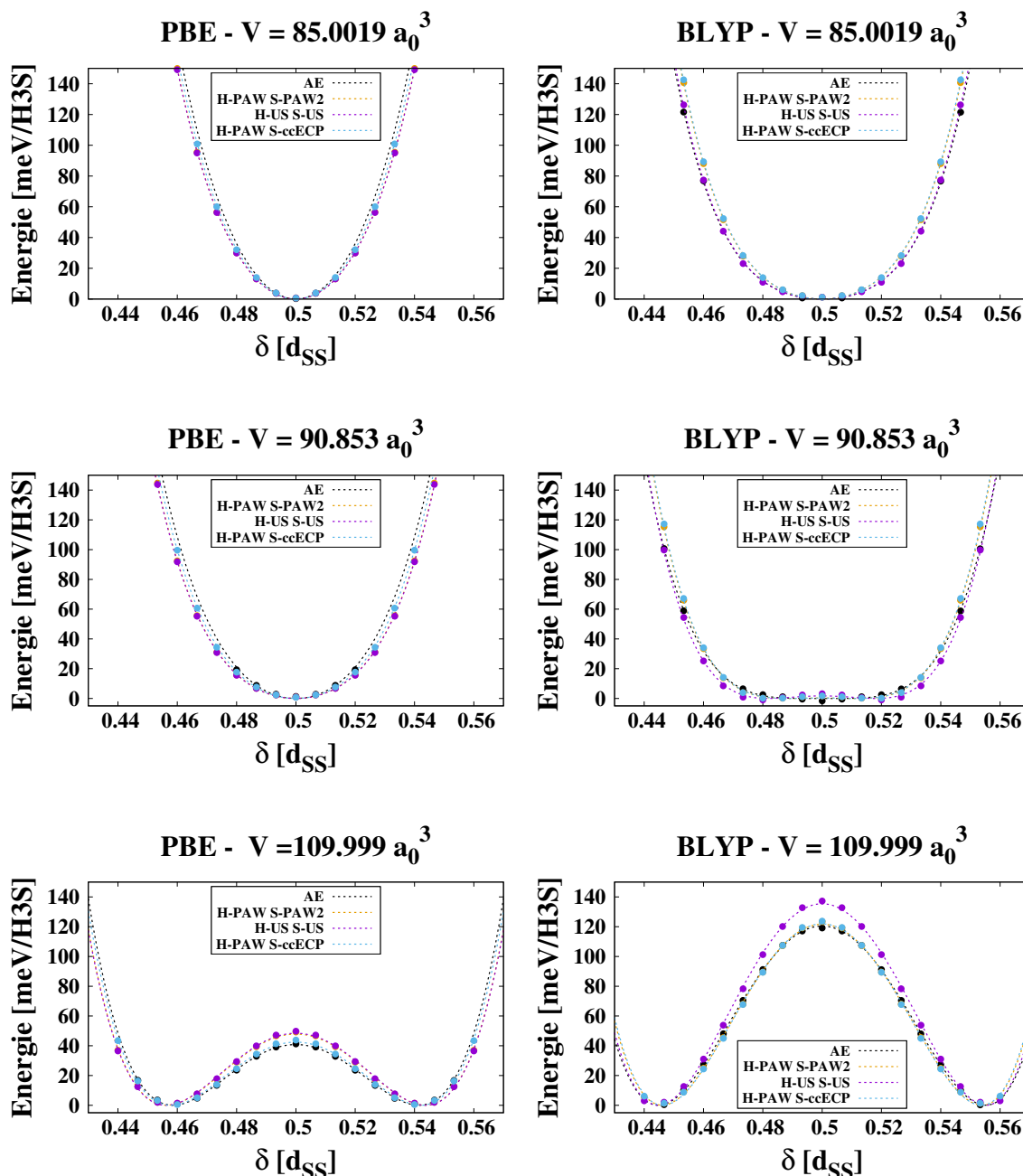


FIGURE 2.5 – Illustration du paysage énergétique et de l'influence de différents pseudopotentiels en fonction du volume. Sont représentés ici trois volumes correspondant à trois régimes (symétrique, proche de la transition, asymétriques de gauche à droite) et quatre PES calculés pour différents PP et en AE (trait noir).

Pour quantifier ces différences avec un plus large ensemble de PP, on évalue alors les grandeurs $\mathcal{D}_{\{a,g,l\}}$ définis précédemment que l'on représente en fonction du volume et de la fonctionnelle (PBE ou BLYP) dans les Fig. 2.6 et 2.7.

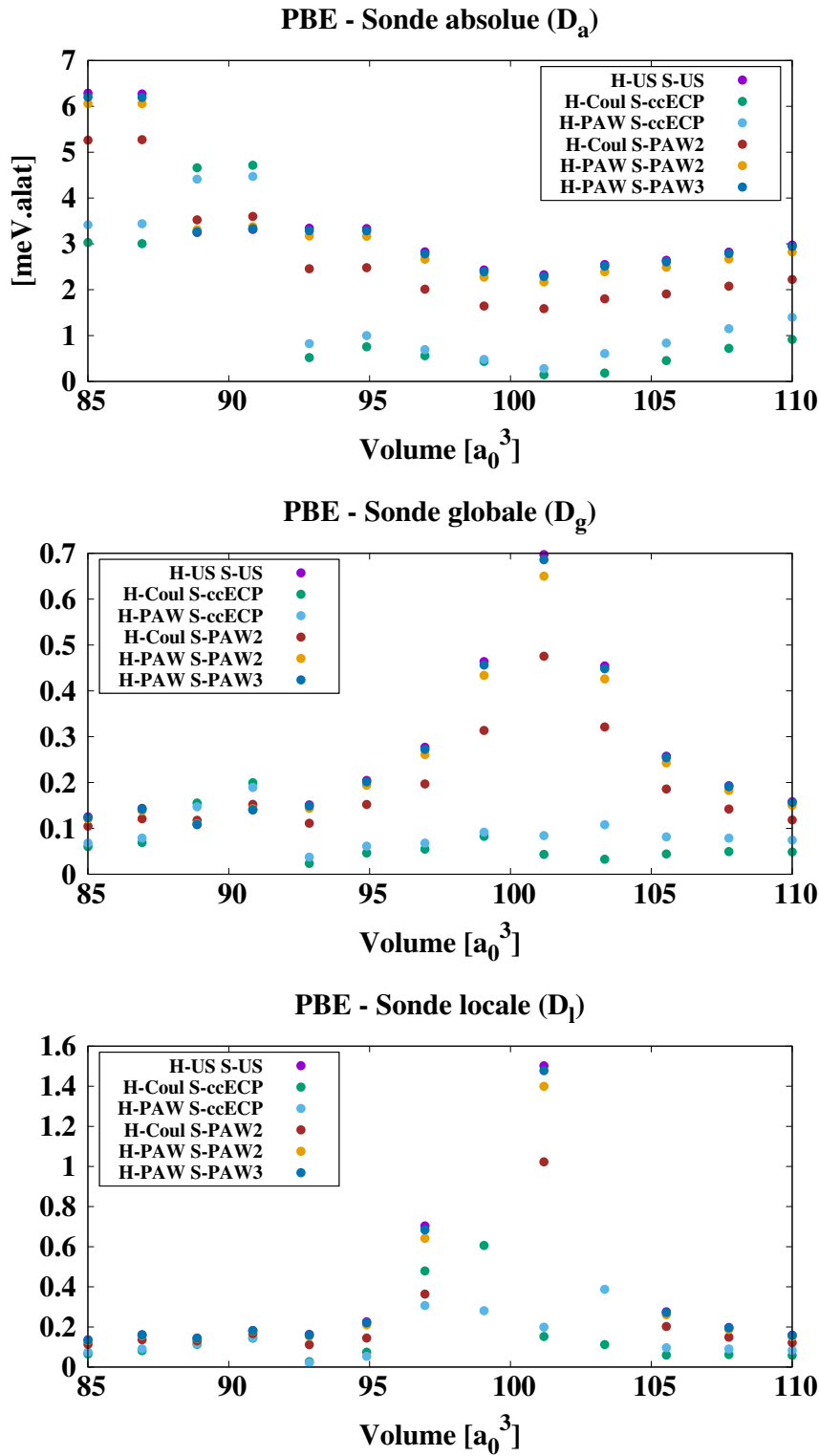


FIGURE 2.6 – Comparaison des différents pseudopotentiels utilisées en PBE pour les trois sondes.

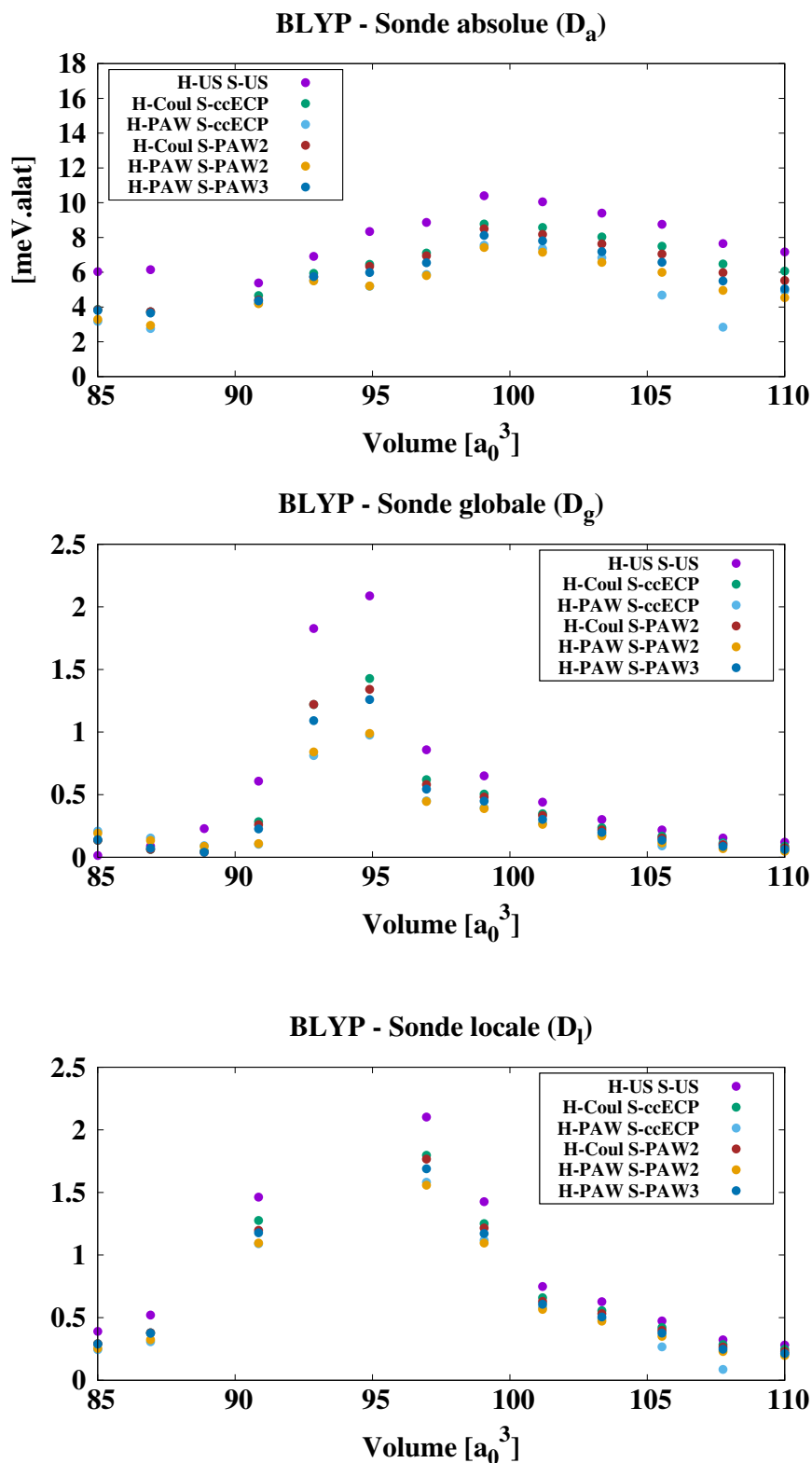


FIGURE 2.7 – Comparaison des différents pseudopotentiels utilisées en BLYP pour les trois sondes.

Nous remarquons une certaine hiérarchie, indépendamment de la sonde utilisée pour la comparaison. D'abord, comme évoqué précédemment, parmi les PP testés, celui US reste le plus éloigné, ce qui met en cause la précision des résultats déjà publiés dans certains articles [78-80]. Pour ce qui est du soufre, les PP S-PAW2 et ECP sont les meilleurs avec une plus grande constance pour le PP ECP, aussi bien pour BLYP que pour PBE. Pour l'hydrogène, l'impact du choix du PP est plutôt négligeables si on compare H-PAW et H-Coulomb. Cela est particulièrement clair dans le cas de la fonctionnelle PBE, où remplacer H-Coulomb par H-PAW donne les mêmes résultats. Il semble évident que le biais du pseudopotential vient majoritairement du soufre avec une meilleure performance de S-ECP par rapport aux S-PAW. La meilleure combinaison est H-Coulomb et S-ECP.

On remarque également que le biais introduit par l'usage des PP est plus important pour la fonctionnelle BLYP que pour PBE, car les différences sont plus grandes et leur variabilité en fonction du volume plus marquée.

Ces résultats sont confirmés par l'approche d'analyse macroscopique, qui se base sur les volumes et les pressions de transition toujours dans le cas unidimensionnel (proton contraint dans l'axe S-S), reportés dans la Table 2.1. Dans les calculs DFT-PP qui suivront, on utilisera alors le pseudopotential ECP pour le soufre et le potentiel Coulomb pour l'hydrogène, afin d'étudier plus en détail la transition dans ce système.

PBE	$V_c (a_0^3)$	P_c (Gpa)	BLYP	$V_c (a_0^3)$	P_c (Gpa)
<i>All-electron</i>	97.01	151.4	<i>All-electron</i>	90.93	209.0
H-Coul S-ECP	97.52	151.6	H-Coul S-ECP	90.17	217.3
H-PAW S-ECP	97.34	152.6	H-PAW S-ECP	89.67	221.7
H-Coul S-PAW2	97.11	154.7	H-PAW S-PAW2	88.95	225.5
H-PAW S-PAW2	96.55	154.4	H-Coul S-PAW2	88.64	227.6
H-PAW S-PAW3	96.51	155.3	H-PAW S-PAW3	88.65	228.7
H-US S-US	96.50	155.3	H-US S-US	87.82	234.5

TABLE 2.1 – Tables comparatives des volumes et pressions de transition pour l'hydrogène contraint dans l'axe S-S, obtenus avec les fonctionnelles PBE et BLYP. Les valeurs de référence sont représentées par les résultats AE, et les lignes sont ordonnées par ordre croissant des pressions de transition P_c .

2.5.2 Équation d'état et transition en PBE et BLYP

Une fois les meilleurs pseudopotentials déterminés, nous allons étudier la symétrisation du proton dans H_3S sans contrainte sur la position des atomes d'hydrogène. Cela permettra l'évaluation des propriétés thermodynamiques de la transition, telles que le volume et la pression critique.

Afin d'associer à chaque volume V une pression P correspondante, nous allons établir l'équation d'état $E(V)$ décrivant l'évolution de l'énergie interne du système en fonction

du volume, pour les phases symétriques et asymétriques d'H₃S. Grâce à cette équation, la pression peut être calculée directement, selon la relation suivante :

$$P(V) = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (2.26)$$

Pour étudier le diagramme de phase des matériaux en fonction des variables thermodynamiques, il existe un grand nombre d'équations d'état (*equation of state*, EOS) empiriques qui permettent de déterminer la fonction $E = E(V)$ sur la base de quelques paramètres physiques, tels que le volume d'équilibre et le module d'élasticité isostatique. Une des EOS les plus utilisées en physique du solide est l'équation de Birch-Murnaghan [136], qui est particulièrement adaptée pour décrire leurs propriétés sur une gamme de pression modérée et qui prend la forme suivante :

$$\begin{cases} E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left[(\eta^2 - 1) B'_0 + (\eta^2 - 1)^2 (6 - 4\eta^2) \right], \\ P(V) = \frac{3B_0}{2} (\eta^7 - \eta^5) \left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) (\eta^2 - 1) \right), \end{cases} \quad (2.27)$$

avec E_0 l'énergie de référence, V_0 le volume d'équilibre, $B_0 = -V \frac{dP}{dV}$ le module d'élasticité isostatique, B'_0 sa dérivée et $\eta = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$. Cette EOS a été utilisée pour calculer les pressions dans les calculs préliminaires reportés dans la Sec. 2.5.1, afin de vérifier la qualité de nos pseudopotentiels (voir Table 2.1).

L'EOS de Birch-Murnaghan (BM) a été améliorée en 1987 par Rose et Vinet [137], dans le but de décrire les solides à très haute pression et pour corriger la surestimation de la rigidité (*stiffness*) obtenue par BM. Dans l'étude de la symétrisation du proton dans H₃S, nous allons donc utiliser régulièrement l'EOS de Rose-Vinet, qui s'écrit comme il suit :

$$\begin{cases} E(V) = E_0 + \frac{2V_0 B_0}{(B'_0 - 1)^2} \left[2 - (5 + 3\eta(B'_0 - 1) - 3B'_0) \exp(-3/2(B'_0 - 1)(\eta - 1)) \right], \\ P(V) = 3B_0 \left(\frac{1-\eta}{\eta^2} \right) \exp(3/2(B'_0 - 1)(1 - \eta)). \end{cases} \quad (2.28)$$

Cette EOS s'avère très adaptée et précise pour décrire les solides à plusieurs dizaines voire centaines de GPa, comme on en retrouve notamment dans les couches internes de la Terre [138, 139] ou bien produits en laboratoire dans les cellules à enclume de diamant.

Dans un premier temps, on réalise des calculs DFT (PBE et BLYP) en n'imposant aucune contrainte géométrique au système, sauf pour la position des soufres qui sont agencés selon une maille cubique centrée (*body-centered cubic*, BCC). Les protons sont alors libres de prendre la position qui minimise l'énergie interne du système. Afin de reproduire la physique correcte du système sous pression, ces calculs sont donc, à fonctionnelle et pseudopotentiel fixés, plus pertinents que ceux auxquels nous avons eu recours dans la section précédente, dont le but était limité à la comparaison des pseudopotentiels entre eux.

En relâchant la pression du système les protons s'excentrent. On est alors dans la phase asymétrique. Par des calculs de relaxation, et indépendamment de la fonctionnelle et des pseudopotentiels utilisés, on peut remarquer qu'en plus de s'excentrer selon l'axe S-S, ils

sortent également de cet axe. On reporte dans la Tab. 2.2 les coordonnées des atomes de la mailles élémentaire (en coordonnée fraction de la distance S-S correspondant au volume) après relaxation de la géométrie pour différents volumes dans le cadre de la fonctionnelle BLYP.

$V = 85 \text{ a}_0^3$	x	y	z	90.85 a_0^3	x	y	z	110 a_0^3	x	y	z
S	0.0	0.0	0.0	S	0.	0.	0.	S	0.	0.	0.
H_x	0.5	0.0	0.0	H_x	0.4749	0.0092	0.0092	H_x	0.4432	0.0144	0.0144
H_y	0.0	0.5	0.0	H_y	0.0092	0.4749	0.0092	H_y	0.0144	0.4432	0.0144
H_z	0.0	0.0	0.5	H_z	0.0092	0.0092	0.4749	H_z	0.0144	0.0144	0.4432

TABLE 2.2 – Table comparative des positions des différents atomes de la maille élémentaire à différents volumes avant et après transition.

Après relaxation, la coordonnée $\delta \in [0, 1]$ exprime la position du proton dans les unités d_{SS} sur chacun des trois axes S-S orientés dans les directions x, y et z . Cette coordonnée δ est représentée dans la Fig. 2.8 pour les fonctionnelles PBE et BLYP. Le système devient asymétrique au moment où $\delta \neq 0.5$. Pour optimiser cette géométrie, nous sommes partis des plus gros volumes, en configuration asymétrique, et nous avons réduit progressivement la dimension de la cellule, afin d'éviter que les protons ne soient bloqués sur le point-selle au milieu des arêtes S-S, dans le cas du chemin inverse.

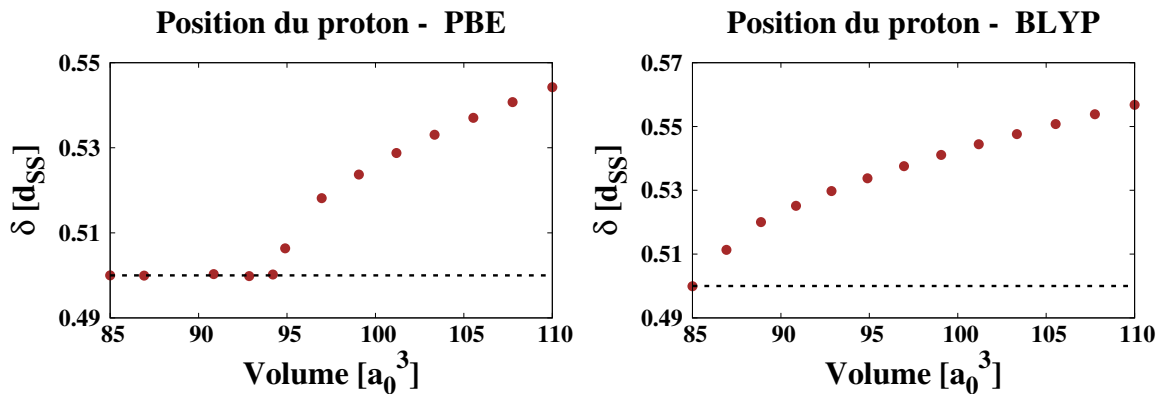


FIGURE 2.8 – Évolution de la position du proton projeté sur l'axe S-S divisé par sa longueur (d_{SS}) en fonction du volume pour les fonctionnelles PBE (à gauche) et BLYP (à droite). On peut estimer le volume de transition V_c au point V où la courbe se détache du trait pointillé noir qui correspond à $\delta(V) = 0.5$.

Par le biais de l'observable δ , on peut estimer que la transition se situe autour du volume $V_c \simeq 94 \text{ a}_0^3$ pour PBE et $V_c \simeq 85 \text{ a}_0^3$ pour BLYP.

Comme illustré dans la Fig. 2.9, le gain énergétique entre les phases symétrique et asymétrique se développe de manière lisse à partir du volume critique, sans présenter de brisure. On retrouve ce comportement dans la pression, dont l'EOS asymétrique se détache de l'EOS symétrique de manière continue. Cela traduit une transition de second ordre, conformément à ce que l'on peut retrouver dans la littérature [79].

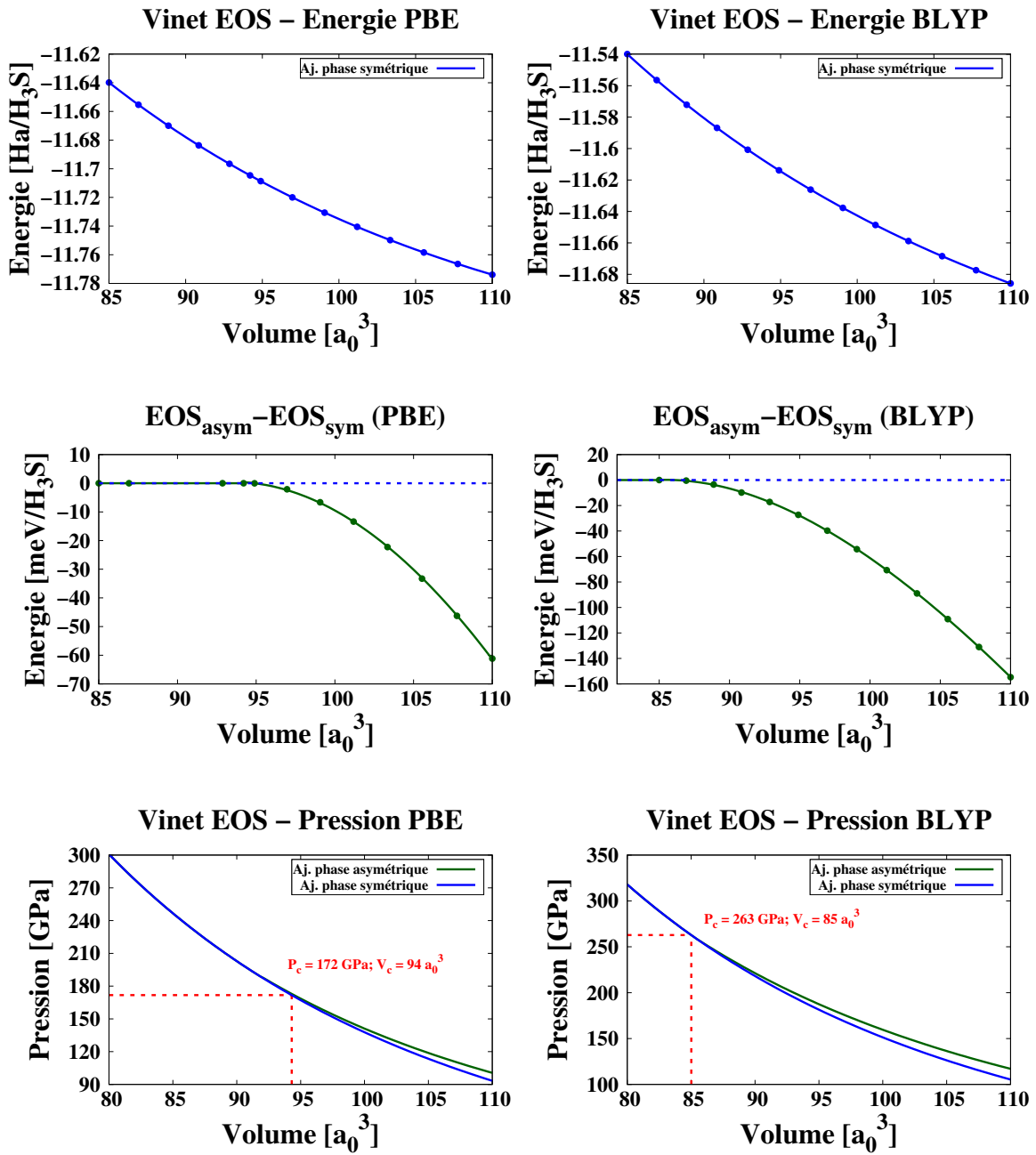


FIGURE 2.9 – Équations d'états en énergie pour une maille élémentaire, ajusté sur les énergies DFT-PBE et BLYP selon les Eq. 2.28 de Rose-Vinet. Les panneaux du haut représente l'énergie de la phase symétrique (en Ha/H₃S), les panneaux du milieu le gain énergétique de la phase asymétrique par rapport à la phase symétrique (en meV/H₃S), et les panneaux du bas les pressions associées à ces EOS (en GPa).

Dans la suite, nous prendrons donc comme référence l'EOS de la phase symétrique, obtenue en ajustant les énergies calculées en DFT pour la maille H₃S toujours dans le cadre des fonctionnelles PBE et BLYP en fonction du volume. Dans la configuration où l'hydrogène se situe au milieu de deux sulfures premiers voisins, les coordonnées internes sont entièrement déterminées par la symétrie de la cellule. Seul le paramètre de maille cubique (d_{SS}) va

changer en fonction du volume correspondant. L'ajustement des énergies DFT-PBE via les équations de Rose-Vinet (Eq. 2.28) donne alors les courbes en énergie et en pression tracées dans la Fig. 2.9.

2.5.3 Modèle unidimensionnel

Dans cette partie, on développe et justifie l'usage d'un modèle dit *unidimensionnel*, de sorte que le paysage énergétique pour chaque volume puisse être décrit à l'aide d'une seule coordonnée nucléaire collective, δ . On en étudie également les limites, que l'on dépassera alors dans la partie suivante où l'on enrichira le modèle unidimensionnel par d'autres coordonnées géométriques, celles transverses, qui donnent lieu au modèle tridimensionnel.

Description du modèle

Afin de construire notre modèle, on se base sur la Table 2.2. Nous pouvons remarquer que :

1. Les composantes hors-axe sont les mêmes pour chaque axe et pour chaque proton de la maille élémentaire, une conséquence de la symétrie cubique du système ;
2. Le déplacement hors-axe est faible par rapport au déplacement sur l'axe S-S ;
3. Le déplacement hors-axe s'annule dans la phase symétrique ;
4. Le déplacement hors-axe s'accroît avec le volume.

Sur la base des remarques 2 et 3, on peut alors construire en première approximation un modèle où l'on néglige les composantes hors-axe. Le mouvement collectif des trois protons est alors décrit par l'unique composante δ avec les protons contraints sur les axes cubiques S-S (Fig. 2.10). La quatrième remarque, quant à elle, nous enjoint à pointer la limite de ce modèle notamment pour les grands volumes. Cependant, le modèle unidimensionnel est très utile pour comprendre la physique de la transition structurale et l'impact des effets quantiques nucléaires (Chapitre 4) dans un système qui retient les ingrédients fondamentaux pour décrire la physique du système.

Échantillonnage et paysage énergétique (PES)

Afin de dériver le potentiel du modèle unidimensionnel, on échantillonne le paysage énergétique pour différents volumes en DFT-BLYP. Entre PBE et BLYP on choisit la deuxième fonctionnelle pour modéliser des potentiels effectifs, car elle est censée être plus précise que la fonctionnelle PBE pour ce genre de système comme le suggère la littérature. C'est en effet le cas avec l'hydrogène pur [122], et c'est ce que l'on peut déduire des précédents travaux sur l' H_3S [79, 80]. La précision de ces fonctionnelles sera évaluée dans le chapitre suivant par comparaison directe avec les calculs QMC, ce qui confirmera cette hypothèse. Ainsi, à chaque volume, on calcule l'énergie totale BLYP pour différentes géométries en faisant

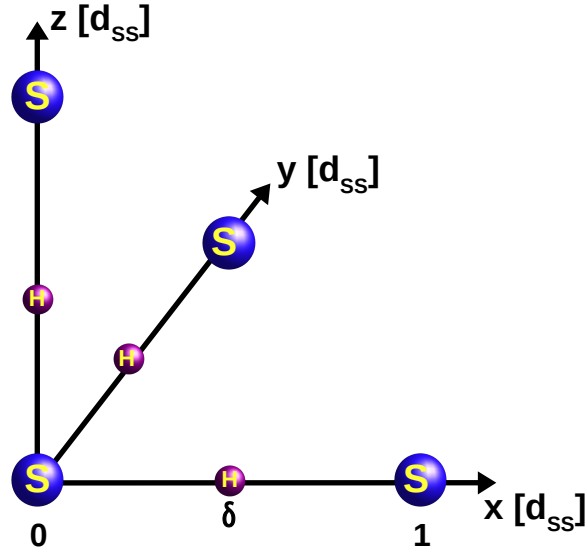


FIGURE 2.10 – Illustration du modèle unidimensionnel, où les protons sont confinés sur l’axe S-S de longueur d_{SS} . Les trois atomes d’hydrogènes sont identifiés par une même coordonnée sur les trois axes, δ

varier les positions des protons sur l’axe S-S selon la coordonnée $\delta \in [0.44 : 0.56]$ (unité fraction de la distance S-S, d_{SS}) et on trace dans la Fig. 2.11 les paysages obtenus.

On remarque que le potentiel est symétrique par rapport au centre de l’axe S-S de coordonnée $\delta = 0.5$ et sa forme est typique d’un potentiel de Landau, que l’on peut écrire comme :

$$f(\delta) = a + \frac{1}{2}b(\delta - 0.5)^2 + \frac{1}{4}c(\delta - 0.5)^4. \quad (2.29)$$

En ajustant les énergies DFT par la fonction de l’Eq. 2.29, on obtient les courbes reportées dans la Fig. 2.11 en trait continu.

On remarque ici que, selon ce modèle unidimensionnel, la transition (en considérant les protons comme classiques et à température nulle) doit avoir lieu entre les volumes $V = 85.0 a_0^3$ et $90.8 a_0^3$. Afin de mieux quantifier le volume de transition, on peut étudier l’évolution du paramètre du terme quadratique b en fonction du volume. Ce terme traduit la courbure au point $\delta = 0.5$, négative dans le cas asymétrique, positive dans le cas symétrique et nulle au point de transition où $b = 0$. Dans la Fig. 2.12, on représente l’évolution du paramètre b en fonction du volume, que l’on ajuste ici par un polynôme de degré 2. En déterminant le volume de transition par interpolation, on trouve alors $V_c = 90.2 a_0^3$ qui correspond à une pression $P_c = 217$ GPa, selon l’EOS de l’Eq. 2.28 ajusté pour la phase symétrique (Fig. 2.9).

Nous venons d’étudier la variation du paramètre b en fonction du volume. Pour ce qui concerne l’évolution du paramètre a , elle doit suivre le même comportement que l’EOS pour la phase symétrique dans la Fig. 2.9, construite sur les énergies DFT au point $\delta = 0.5$. La dépendance de a en fonction du volume est ainsi donnée par l’EOS de Vinet Eq. 2.28. Nous remarquons que ces deux paramètres a et b ont une évolution douce en fonction du

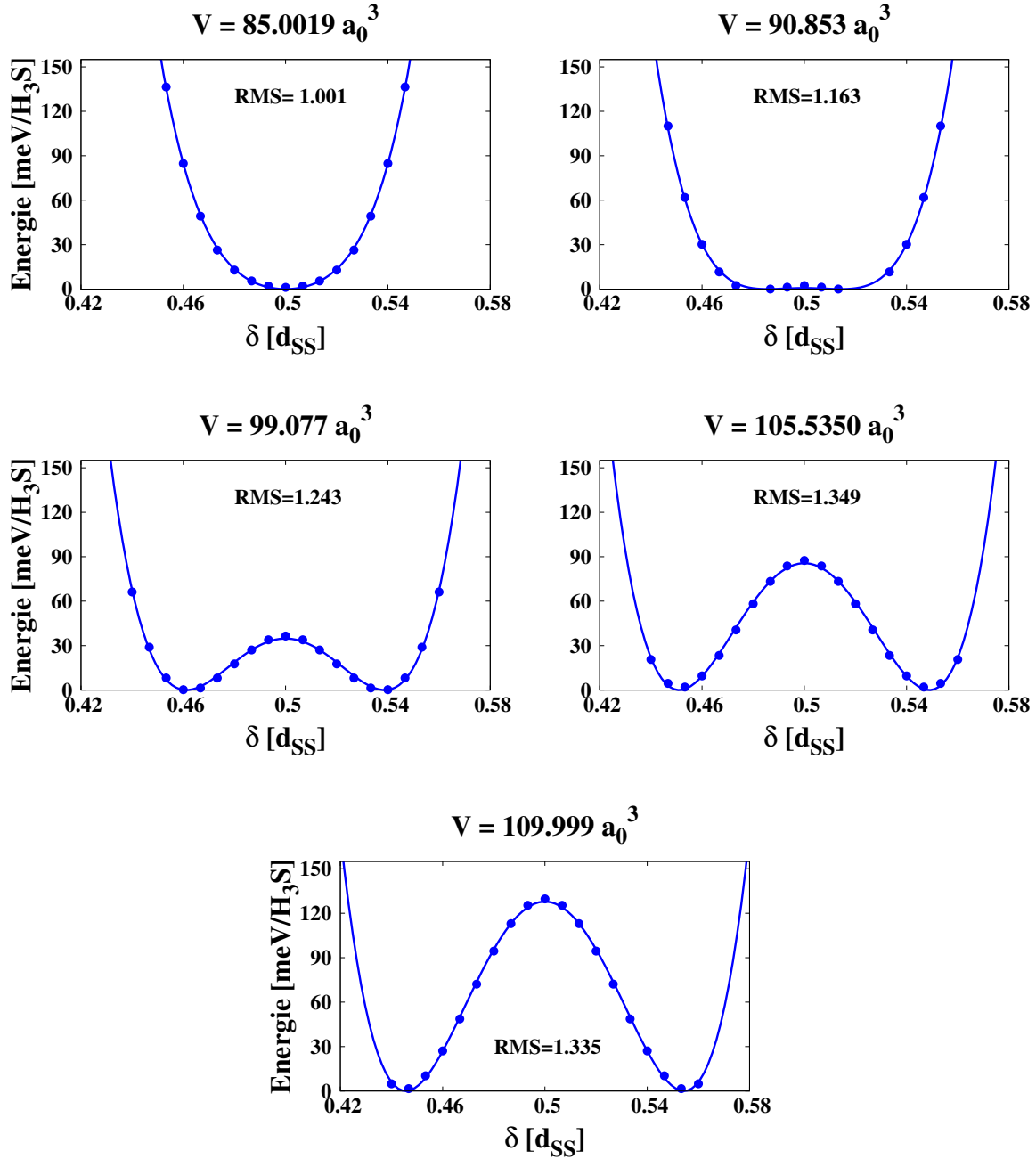


FIGURE 2.11 – Tranches en volume du paysage énergétique échantillonné en δ (points bleus) et ajusté (trait continu bleu) sur les énergies BLYP par le potentiel de Landau dans l'Eq. 2.29. Le minimum de chaque tranche est mis à 0. L'erreur quadratique moyenne (RMS, pour Root Mean Square), qui permet de juger de la qualité de l'ajustement est inscrite sur chaque figure en $\text{meV}/\text{H}_3\text{S}$

volume. En ajustant maintenant le paramètre c par une droite, qui semble fournir une interpolation raisonnable, on peut alors définir un potentiel $U_{\text{DFT}}^{\text{1D}}(\delta, V)$ qui nous permet d'interpoler l'énergie DFT pour toute position δ et pour n'importe quel volume dans l'intervalle d'interpolation. Pour des raisons pratiques, comme on le verra dans le Chapitre 4 où les protons du modèle unidimensionnel seront traités quantiquement, on préfère remplacer la

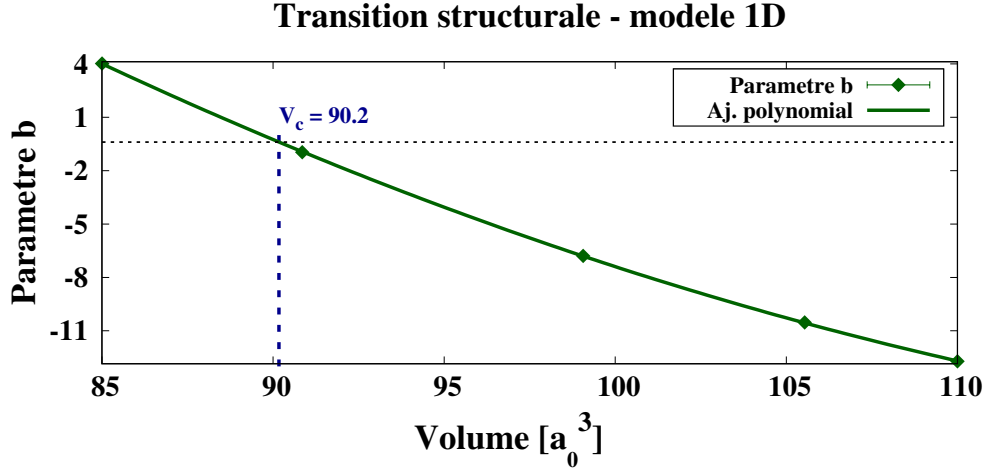


FIGURE 2.12 – Évolution du paramètre b de l'Eq. 2.29, traduisant la courbure du paysage énergétique au point $\delta = 0.5$ et donc la phase, symétrique ou asymétrique, de la position du proton. La transition a lieu lorsque ce paramètre s'annule, ici pour $V = 90.2 a_0^3$, valeur obtenue par ajustement polynomiale des points sur les données BLYP.

dépendance en V par celle en d_{SS} . On peut alors réécrire l'Eq. 2.29 comme :

$$U_{\text{DFT}}^{1\text{D}}(\delta, d_{SS}) = a(d_{SS}) + \frac{1}{2}b(d_{SS})(\delta - 0.5)^2 + \frac{1}{4}c(d_{SS})(\delta - 0.5)^4, \quad (2.30)$$

avec les fonctions $a(d_{SS})$, $b(d_{SS})$ et $c(d_{SS})$ définies comme il suit :

$$\begin{cases} a(d_{SS}) = E_0 + \frac{2V_0 B_0}{(B'_0 - 1)^2} [2 - (5 + 3\eta(B'_0 - 1) - 3B'_0) \exp(-3/2(B'_0 - 1)(\eta - 1))], \\ b(d_{SS}) = a_b d_{SS}^2 + b_b d_{SS} + c_b, \\ c(d_{SS}) = a_c d_{SS} + b_c, \end{cases} \quad (2.31)$$

où $\eta = (V/V_0)^{\frac{1}{3}} = d_{SS}(1/2V_0)^{\frac{1}{3}}$ et avec $E_0 = -11.83680202$, $V_0 = 6.37366711$, $B_0 = 2.79508963$, $B'_0 = -0.11490885$, $a_b = 8.7154$, $b_b = -117.622$, $c_b = 386.305$, $a_c = -422.621$ et $b_c = 4676.93$, dans les unités telles que u est exprimé en Ha par H_3S .

On note que la valeur critique $V_c = 90.2 a_0^3$ s'éloigne de celle déterminée *ab initio* via les calculs par relaxation, située autour de $85 a_0^3$. Cela indique une lacune dans le modèle 1D, insuffisant pour décrire la transition. On peut étendre ce modèle en introduisant les coordonnées transverses à l'axe S-S, négligées jusqu'à maintenant.

2.5.4 Modèle tridimensionnel

Motivé par la remarque sur la limite du modèle unidimensionnel, qui néglige la contribution des coordonnées hors-axe, on s'intéresse à améliorer ce modèle en tenant compte de la dynamique des protons dans tout l'espace. De la même façon que dans la partie unidimensionnelle, on échantillonnera le paysage énergétique dans le but d'identifier, par interpolation, le volume et la pression pour laquelle on passe d'une phase symétrique à une asymétrique.

Description du modèle

Dans ce modèle, les protons sont autorisés à sortir de leur axe respectif. Le choix le plus judicieux au vu de la géométrie d'équilibre du système reportée dans la Table 2.2 est de considérer des coordonnées cylindriques autour de chaque axe S-S. La position de chaque proton sera alors décrite par les coordonnées δ , r et ϕ , où δ - la côte - désigne la coordonnée du proton projetée sur l'axe S-S, r la distance à l'axe et ϕ l'angle. On peut alors représenter le modèle comme reporté dans la Fig. 2.13.

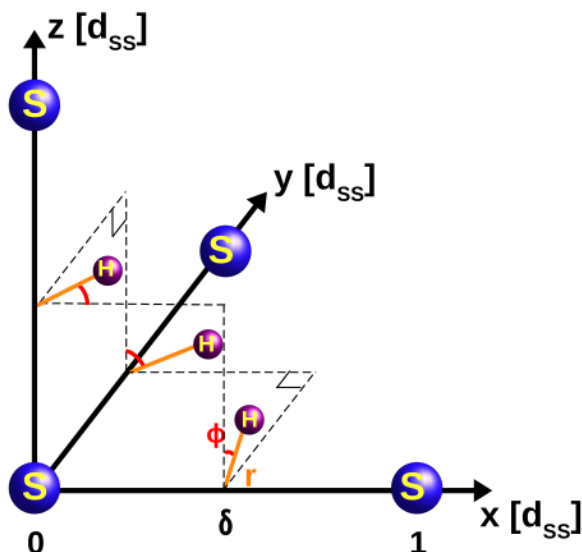


FIGURE 2.13 – Illustration de la géométrie du modèle tridimensionnel, où chaque proton de la maille élémentaire est identifié selon les mêmes coordonnées cylindriques (δ , r , ϕ) autour de son axe.

Conformément aux remarques évoquées plus haut, on peut considérer le mouvement collectif des protons comme paramétré par les trois coordonnées cylindriques δ , r et ϕ , qui vont déterminer la position des trois hydrogènes. Leurs coordonnées cartésiennes, exprimées en base cylindrique, peuvent alors s'écrire, selon une des jauges permises par la symétrie du réseau, comme il suit :

$$\begin{aligned}
 H_1 &: \delta, r \sin \phi, r \cos \phi \\
 H_2 &: r \sin \phi, \delta, r \cos \phi \\
 H_3 &: r \cos \phi, r \sin \phi, \delta
 \end{aligned}
 \tag{2.32}$$

Le *mapping* formulé par les coordonnées de l'équation 2.32 permet de réduire la liberté variationnelle de l'espace 9 dimensionnel des configurations des trois protons à une surface d'énergie potentielle qui ne dépend que de 3 coordonnées cylindriques. Cette réduction de coordonnées définit une surface qui passe par le minimum global du système et permet de décrire le point de selle au milieu de l'arête S-S, tout en respectant les symétries du système relaxé.

Échantillonnage et paysage énergétique (PES)

Afin de déterminer la forme du potentiel $U_{\text{DFT}}^{3\text{D}}$ qui permet de décrire le paysage énergétique tridimensionnel, on s'intéresse à la forme de celui-ci et à ses symétries. Comme nous l'avons remarqué précédemment, dans les géométries d'équilibre où $\delta \leq 0.5$, la configuration qui minimise l'énergie est celle où les coordonnées hors-axes des protons sont positives et égales (Tab. 2.2), autrement dit, lorsque $\phi = \pi/4$ dans l'Eq. 2.32. À l'inverse, on peut montrer, par calcul DFT explicite, qu'elle est maximale lorsque les coordonnées hors-axes sont négatives et égales, c'est-à-dire $\phi = 5\pi/4$. Par une étude de l'évolution de l'énergie DFT-BLYP en fonction de l'angle ϕ pour $\delta \leq 0.5$ et r fixés, on peut ainsi déterminer que l'évolution de l'énergie selon ϕ est 2π -périodique avec un minimum pour $\phi = \pi/4$ et un maximum à $\phi = 5\pi/4$ et que son comportement angulaire est bien représenté par une fonction sinus déphasée de $5\pi/4$ (Fig. 2.14).

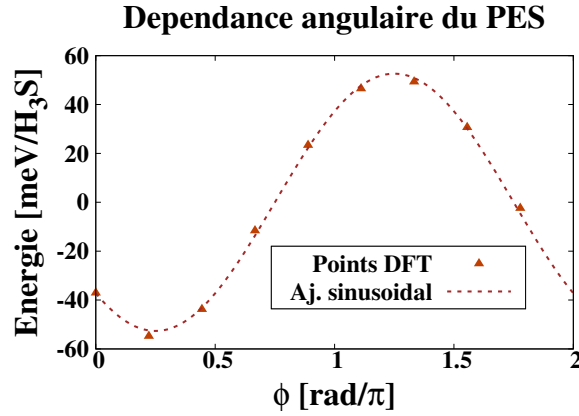


FIGURE 2.14 – Dépendance angulaire de l'énergie calculée en DFT-BLYP pour $\delta = 0.44 d_{SS}$ et $r = 0.02 d_{SS}$. Les points (orange foncé) sont 2π -périodique et ils peuvent être ajustés par une fonction sinus déphasée de $5\pi/4$ (trait pointillé brun).

Pour appréhender la variation en ϕ du potentiel U , nous n'aurons alors besoin que des deux plans (δ, r) définis respectivement par les lieux des points $\phi = \pi/4$ et $\phi = 5\pi/4$ constants, dont les énergies seront décrites par les fonctions $f_{\min}(\delta, r)$ et $f_{\max}(\delta, r)$ paramétrées plus loin dans l'Eq. 2.35. On peut donc simplifier énormément la dépendance de la fonction U par la forme suivante :

$$U(\delta, r, \phi) = A(\delta, r) + B(\delta, r) \sin(\phi + 5\pi/4), \quad (2.33)$$

avec :

$$A(\delta, r) = \frac{f_{\max}(\delta, r) + f_{\min}(\delta, r)}{2}, \quad B(\delta, r) = \frac{f_{\max}(\delta, r) - f_{\min}(\delta, r)}{2}, \quad (2.34)$$

En considérant maintenant les coordonnées $1 - \delta$ au lieu de celles δ , on a vérifié que le comportement sinusoidal s'inverse : le maximum est situé à $\phi = 5\pi/4$ et le minimum à $\phi = \pi/4$. On en déduit donc une symétrie supplémentaire qui peut s'exprimer par la relation suivante : $U(1 - \delta, r, \phi + \pi) = U(\delta, r, \phi)$. Cela implique que les fonctions f_{\min} et f_{\max} doivent obéir à la symétrie suivante : $f_{\min}(\delta, r) = f_{\max}(1 - \delta, r)$.

Pour déterminer f_{\min} et f_{\max} , nous avons déjà vu dans la Section 2.5.3 que le potentiel unidimensionnel, obtenu par projection du PES tridimensionnel avec $r = 0$, δ fixé et ϕ quelconque, peut être décrit par la fonction de Landau de l'Eq.2.29. Cela définit la forme de f_{\min} et f_{\max} à $r = 0$, telle que $f_{\min}(\delta, 0) = f_{\max}(\delta, 0) = f(\delta)$. Pour ce qui est de la dépendance radiale, on explore le paysage énergétique par tranche δ et pour ϕ fixés, comme représenté dans la Fig. 2.15. Ici on remarque que l'évolution de l'énergie par rapport à r peut être décrite par un polynôme du second ordre.

À la suite de toutes ces considérations, nous parvenons finalement à établir la forme des fonctions f_{\min} et f_{\max} , comme il suit :

$$\begin{aligned}
 f_{\min,\max}(\delta, r) = & a + \frac{1}{2}b(\delta - 0.5)^2 + \frac{1}{4}c(\delta - 0.5)^4 \\
 & + dr + \frac{1}{2}er^2 \\
 & \pm f(\delta - 0.5)r \pm g(\delta - 0.5)r^2 \\
 & \pm h_1(\delta - 0.5)^3r \pm h_2(\delta - 0.5)^3r^2 \\
 & + h_3(\delta - 0.5)^2r + h_4(\delta - 0.5)^2r^2 \\
 & + h_5(\delta - 0.5)^4r + h_6(\delta - 0.5)^4r^2.
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Cette expression inclut les termes polynomiaux croisés jusqu'au quatrième ordre en δ et au deuxième ordre en r .

Les Equations 2.33, 2.34 et 2.35 permettent de décrire le paysage énergétique en tenant compte des symétries du système avec un nombre très restreint de paramètres. Afin d'échantillonner l'espace réel tridimensionnel, on peut alors le découper en définissant une grille telle que $\delta = [0.42, 0.44, 0.46, 0.48, 0.5]$ (en unité d_{SS}), $r = [0.00, 0.02, 0.05, 0.08]$ (en unité d_{SS}) et $\phi = [\pi/4, 5\pi/4]$. Une fois les énergies du PES évaluées par DFT-BLYP sur les points de la grille, nous effectuons un ajustement des Équations 2.33, 2.34 et 2.35. L'ajustement est réalisé en quatre temps :

- $r = 0$, on détermine a, b et c de l'Eq. 2.35
- $\delta = 0$, on détermine d et e
- On détermine les paramètres des termes croisés en ajustant l'Eq. 2.35 pour différents δ et ϕ fixés (cf. Fig. 2.15)
- On relâche toutes les contraintes et on réajuste l'Eq. 2.35.

Les potentiels obtenus pour différents volumes depuis les calculs DFT-BLYP sont représentés dans la Fig. 2.16, qui montre leur projection selon la coordonnée δ en abscisse (x) et les coordonnées hors-axes ($y = z$).

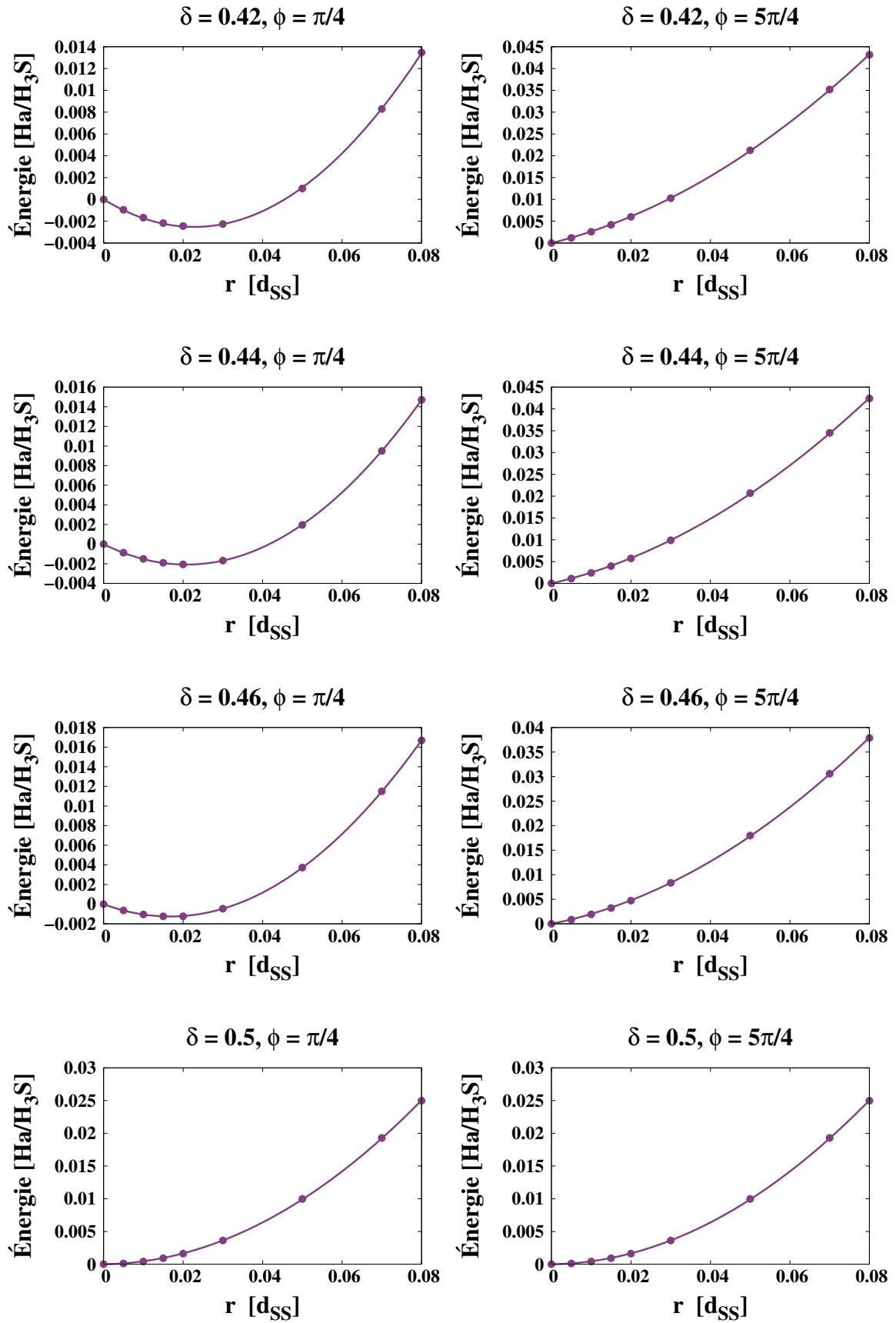


FIGURE 2.15 – Évolution de la partie radiale de l'énergie pour δ et ϕ fixés. Le volume est ici de $110 a_0^3$.

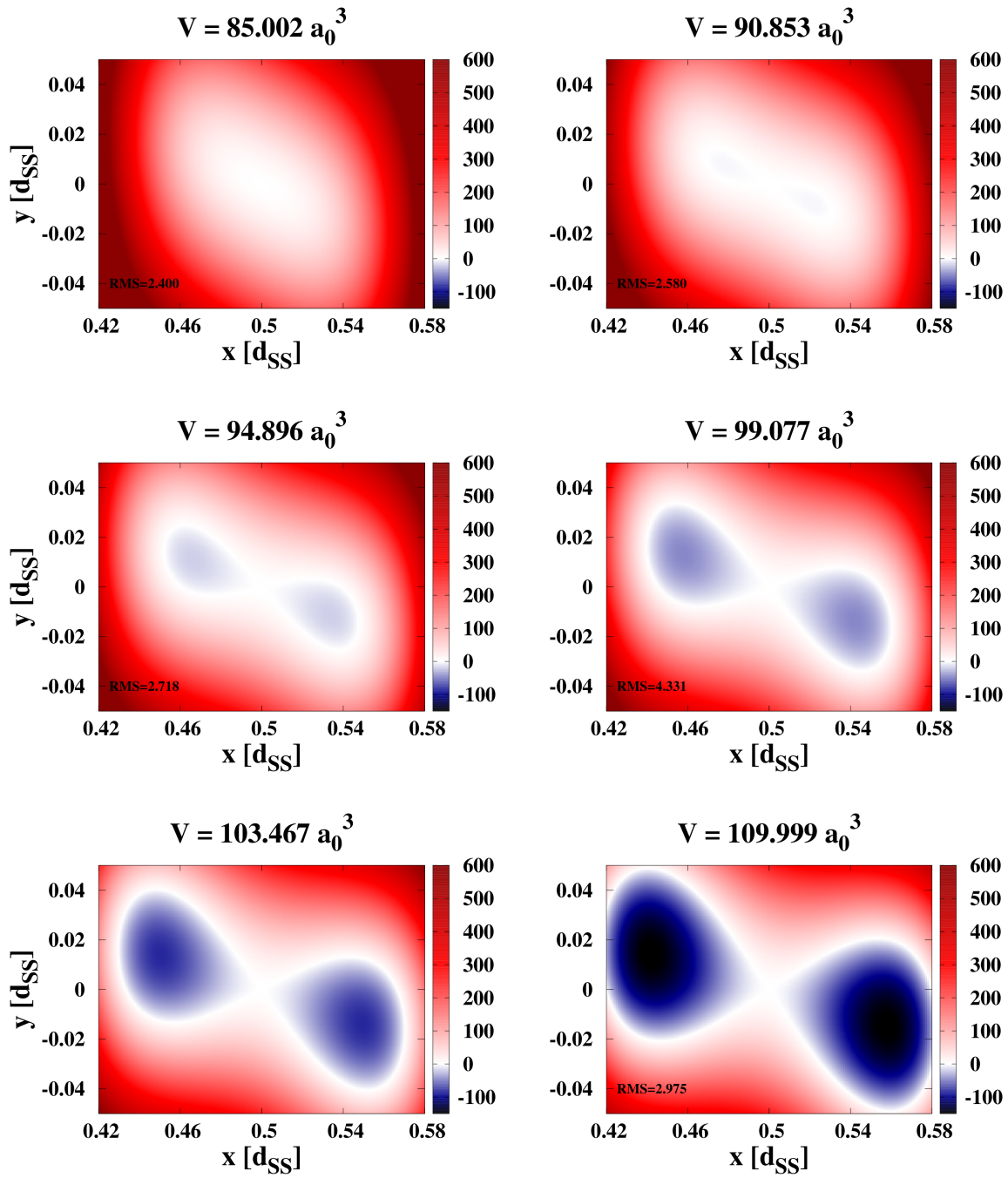


FIGURE 2.16 – Projection à deux dimensions du potentiel tridimensionnel. Les énergies sont données en meV. L'énergie de référence $U_{DFT}^{3D}(0.5, 0, 0) = 0$ est représentée en blanc. L'erreur quadratique moyenne est indiquée sur les PES directement issus des calculs et est donnée en meV.

Détermination du point de transition

On remarque clairement sur la Fig. 2.16, que les minima de la phase asymétriques sont en-dehors de l'axe S-S et l'erreur en énergie introduite en ne considérant que la contribution sur l'axe S-S est de l'ordre de quelques dizaines de meV/H₃S dans l'estimation de la profondeur du puits pour $V = 110 a_0^3$ par exemple. Le modèle unidimensionnel introduit donc un biais non-négligeable, particulièrement pour les grands volumes. Pour quantifier cette différence, on peut alors étudier l'évolution du potentiel et identifier les phases symétriques et asymétriques. Ici, la transition apparaît autour de $V = 85 a_0^3$, le même du volume trouvé pour les calculs *ab initio* BLYP.

Pour une comparaison plus fine avec les calculs *ab initio* relaxés, on compare l'écartement du proton en fonction du volume ainsi que l'évolution de la hauteur de la barrière énergétique entre le minimum et le point de selle ($\delta = 0.5$), représentés respectivement en Figs. 2.8 et 2.9 pour les données DFT-BLYP, avec les résultats obtenus en minimisant le PES du modèle 3D avec l'algorithme BFGS [140]. La comparaison entre ces données est illustrée dans les deux graphes de la Figure 2.17.

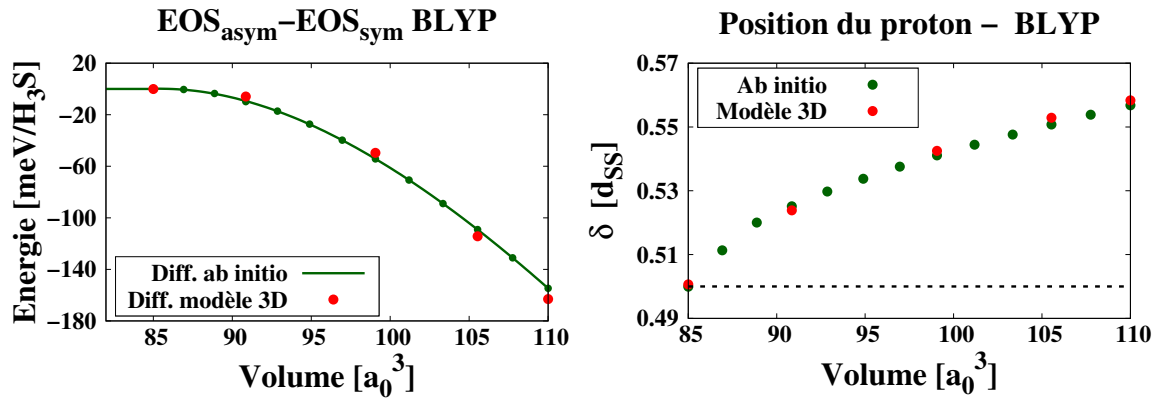


FIGURE 2.17 – Comparaison énergétique et structurale entre les calculs *ab initio* et le modèle 3D (en rouge). À gauche le gain énergétique entre les EOS de la phase symétrique et asymétrique (en meV/H₃S) pour les calculs DFT-BLYP, à droite l'évolution de la position du proton selon l'axe S-S.

En relâchant la contrainte de la dynamique du proton et lui permettant de sortir hors de l'axe S-S, le modèle tridimensionnel améliore donc la description structurale du cristal par rapport au modèle unidimensionnel et permet de décrire avec précision la surface énergétique, conformément aux calculs DFT relaxés.

Pour avoir une résolution des propriétés physiques plus dense en volume, nous pouvons interpoler le modèle 3D grâce à un ajustement polynomial des paramètres de fit de l'Eq. 2.35. Cet ajustement est reporté en Annexe A.1 pour tous les paramètres du fit.

2.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons pointé les limites de la méthode DFT et nous avons développé un PES modèle 3D qui permet de reproduire de manière précise les données énergétiques et structurales obtenues en DFT. Nous avons identifié et quantifié deux sources majeures d'erreur, issues des approximations intrinsèques à la méthode :

- Les pseudopotentiels ;
- La fonctionnelle utilisée.

En comparant différents pseudopotentiels avec des calculs *all-electron*, on a pu voir que l'usage de PP-US (ultrasoft), ne permettait pas de rendre compte des volume et pression de transition déterminés selon les calculs AE. Le PP ECP est le plus approprié pour décrire le soufre et le PP Coulomb pour l'hydrogène. Ceux-là donnent les meilleurs résultats aussi bien pour PBE que pour BLYP, comme on l'a vu dans la Section 2.5.1. Nous les avons pris comme référence pour tous les calculs DFT du cristal d' H_3S qui suivront.

Nous avons également vu que les volume et pression de transition sont extrêmement dépendant du choix de la fonctionnelle, qui est censée décrire les interactions électroniques, comme déjà évoqué dans l'introduction et comme représenté dans la Figure 2.18 et dans la Table. 2.3.

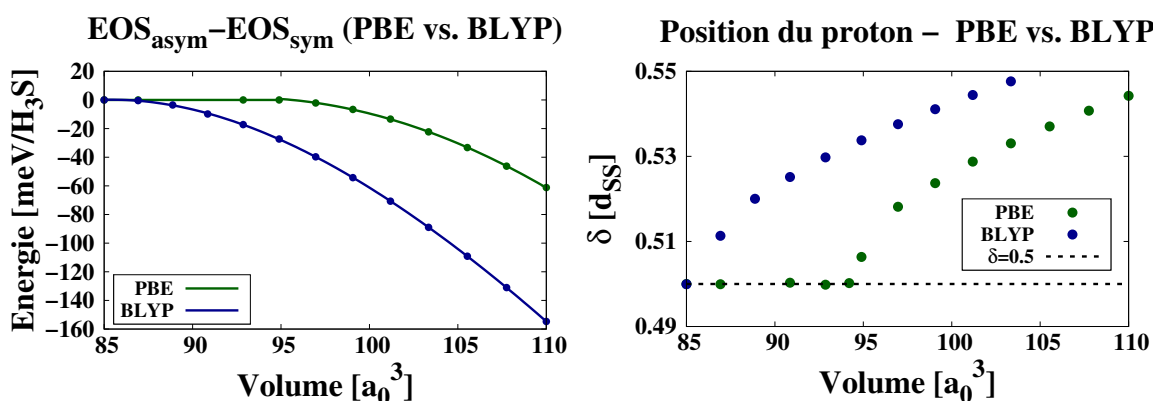


FIGURE 2.18 – Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux fonctionnelles PBE et BLYP.

Dans la Tab. 2.3, on reporte les observables (volume et pression de transition) déterminés précédemment en les comparant avec la littérature et l'expérience.

En considérant la structure électronique quantique et les noyaux classiques, l'écart entre nos calculs avec l'expérience est important, en particulier pour BLYP. On note également que nos résultats convergent avec ceux d'Errea *et al.*, en dépit du fait qu'ils utilisent un PP qui surestime la hauteur barrière énergétique, comme étudié en Sec. 2.5.1. La différence en terme de pression de transition n'est que de l'ordre de quelques GPa, aussi bien pour PBE que pour BLYP. Nous verrons plus tard que dans le cas quantique, en revanche, la différence entre nos résultats et les leurs est accrue.

	PBE		BLYP	
	V_c [a_0^3]	P_c [GPa]	V_c [a_0^3]	P_c [GPa]
H-Coul S-ECP	94	172	85	263
H-US S-US [79]	93	175	85	257
Expérience [1]	-	≈ 150	-	≈ 150

TABLE 2.3 – Résumé des volumes et pression de transition calculés selon la fonctionnelle et le pseudo-potential utilisé. On compare ici ces observables avec le meilleur PP déterminé Sec. 2.5.1 (H-Coulomb S-ECP) avec les observables déterminées par Errea et al. [79] avec le PP-US, ainsi qu’avec la valeur expérimentale du pic de la T_c [1]

Par anticipation des résultats à venir dans les chapitres suivants, nous avons utilisé la fonctionnelle BLYP pour construire un modèle de dimension réduite ($3M \rightarrow 3$ coordonnées) qui nous permet d’une part de reproduire les grandeurs macroscopiques de la transition et que nous utiliserons dans le Chapitre 4, lorsque nous nous intéresserons aux effets quantiques nucléaires.

Comme nous l’avons vu, ce modèle est construit par échantillonnage du paysage énergétique via DFT-BLYP et de son analyse. Nous avons d’abord construit un modèle unidimensionnel, où le proton est confiné à se déplacer selon l’axe S-S du cube, que l’on a étendu par la suite en étudiant le PES lorsque le proton sort de l’axe. Ce dernier modèle permet de décrire de manière précise l’évolution de la structure d’ H_3S en fonction du volume, aussi bien d’un point de vue énergétique que structural, comme nous l’avons montré dans la Fig 2.17 pour BLYP. Le modèle 3D améliore largement la description par rapport au modèle unidimensionnel comme on le voit dans la Fig. 2.19 et dans la Table 2.4, qui montrent la comparaison directe entre les deux. Les pression et volume de transitions sont reportés dans la Table 2.4.

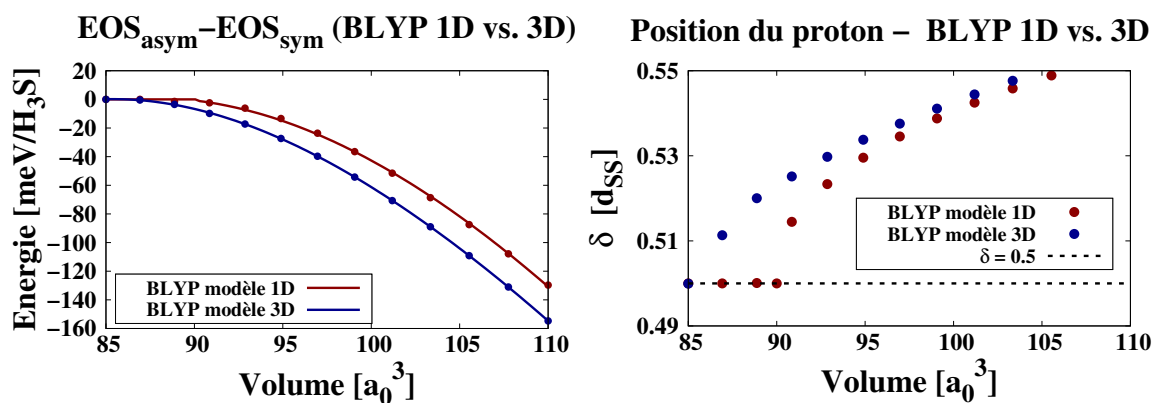


FIGURE 2.19 – Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux modèles uni et tridimensionnel, ajustés sur les données *ab initio* BLYP.

Ayant donc éprouvé la qualité du modèle 3D, qui offre les mêmes résultats que les calculs *ab initio* (Tab. 2.4), on l’utilisera par la suite dans le chapitre suivant, consacré à l’étude du cristal d’ H_3S par Monte Carlo Quantique (QMC). Le coût des calculs QMC étant plus important qu’en DFT, il devient alors hors de portée de réaliser des calculs d’optimisation

	BLYP	
	$V_c [a_0^3]$	$P_c [\text{GPa}]$
<i>ab initio</i> (3MD)	85	263
Modèle 3D	85	263
Modèle 1D	90.2	217

TABLE 2.4 – Comparaison des volume et pression de transition selon le type de PES déterminé sur la base de la fonctionnelle DFT-BLYP où M est le nombre de noyaux dans la cellule unitaire.

géométrique. C'est pourquoi nous utiliserons ce modèle, dont on connaît maintenant la précision, afin de déterminer le PES basé sur l'ajustement des énergies QMC. Nous pourrions finalement l'utiliser dans le Chapitre 4, lorsqu'on s'intéressera aux effets quantiques nucléaires.

DESCRIPTION ÉLECTRONIQUE PAR MÉTHODE CORRÉLÉE (QMC)

3.1	Introduction	74
3.2	Théorie	75
3.2.1	Approche variationnelle (VMC)	75
3.2.2	Approche diffusionnelle (DMC)	81
3.3	Paramètres des calculs QMC	86
3.3.1	Choix du pseudopotentiel ECP	86
3.3.2	Base gaussienne	86
3.3.3	Points k	87
3.3.4	Extrapolation	87
3.3.5	Résumé du <i>workflow</i>	88
3.4	Dérivation par QMC du modèle 1D	90
3.4.1	Échantillonnage du paysage énergétique	90
3.4.2	Équation d'état	91
3.4.3	Interpolation et volume de transition	91
3.4.4	Comparaison QMC et DFT-BLYP pour le modèle 1D	93
3.5	Dérivation par QMC du modèle 3D	95
3.5.1	Échantillonnage du PES	95
3.5.2	Détermination du point de transition	95
3.5.3	Comparaison entre les modèles 1D et 3D	97
3.5.4	Comparaison entre QMC et DFT-BLYP pour le modèle 3D	98
3.6	Conclusions	100

3.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons décrit la transition structurale du cristal d'H₃S - en ne tenant compte que de la contribution électronique - via une théorie du champ moyen : la DFT. Nous avons souligné l'importante différence entre les résultats DFT-PBE et DFT-BLYP et donc le rôle central du choix de la fonctionnelle, censée décrire les corrélations électroniques. Ainsi, cette étude ne nous a pas permis de conclure sur la robustesse de ces résultats.

Pour cette raison, on se propose ici de réaliser une étude analogue via une méthode dite *corrélée*, qui permet de tenir compte explicitement des corrélations électroniques, se passant ainsi de l'approximation de la fonctionnelle. L'approche considérée ici est stochastique, le Monte Carlo quantique (*Quantum Monte Carlo*, QMC). Comme nous le verrons, elle permet de décrire le paysage énergétique électronique avec un haut niveau de précision et permettra de servir de référence en ce qui concerne les calculs électroniques.

À la différence de la DFT, le QMC est une approche qui utilise la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \Psi(\mathbf{R})$ pour décrire le système, et non pas la densité de charge $n(\mathbf{r})$ comme en DFT. Comme nous le détaillerons, le but est alors de calculer l'énergie E_0 de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ du système, tel que $H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$, où H est l'hamiltonien et E_0 la valeur propre la plus basse. Au lieu de résoudre l'équation aux valeurs propres, on peut estimer l'énergie de l'état fondamental sur la base du principe variationnel, dont on peut tirer l'équation suivante :

$$\langle H \rangle = E = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) H \Psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} |\Psi(\mathbf{R})|^2} \geq E_0, \quad (3.1)$$

et dont on peut évaluer les intégrales via une approche stochastique par la méthode de Monte Carlo. Une telle approche suppose néanmoins de connaître la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R})$. Dans un premier temps, l'enjeu est de construire une fonction d'onde paramétrée $\Psi_T(\mathbf{R}; \{\alpha_k\}_{k=1, \dots, p})$ dont on optimise les p paramètres $\{\alpha_k\}_{k=1, \dots, p}$ (où comme nous le verrons p est de l'ordre du millier), de sorte à minimiser l'énergie. C'est l'approche *variationnelle* du Monte Carlo (VMC). La fonction d'onde Ψ_T , que l'on détaillera dans la Sec. 3.2.1 doit permettre de rendre compte des interactions entre les électrons et de leurs corrélations. On utilisera pour ce faire un *ansatz* de la fonction d'onde appelé JSD pour *Jastrow Slater Determinant* qui prend la forme :

$$\Psi_T = \Phi_{\text{SD}} \cdot e^J, \quad (3.2)$$

où Φ_{SD} est le déterminant de Slater sur les orbitales moléculaires à un corps et J le terme dit de *Jastrow* qui traite des corrélations électroniques.

Pour aller plus loin, on utilisera dans un second temps une autre méthode, complémentaire, qui consiste à projeter la fonction d'onde d'essai optimisée Ψ_T sur la fonction d'onde d'état fondamental du système Ψ_0 via un processus de diffusion-branchement, appelé Monte Carlo diffusionnel (DMC), lui aussi stochastique. Parmi la famille des méthodes

diffusionnelles, nous utiliserons le Monte Carlo diffusionnel régularisé sur réseau (*Lattice regularized diffusion Monte Carlo*, LRDMC), qui permet une évaluation stable de l'énergie projetée du système, même en présence des pseudopotentiels.

Ce chapitre nous permettra d'une part de confronter la qualité des calculs DFT et en particulier de conclure sur la validité et la précision des approximations de la fonctionnelle de la densité. D'autre part, les calculs QMC nous permettront d'évaluer, en utilisant les mêmes modèles de PES - uni et tridimensionnel - le volume et la pression de transition, pour ce qui est de la contribution électronique. Ces modèles prennent tout leur sens dans cette approche. En effet, s'il était encore envisageable de réaliser des calculs d'optimisation géométrique en DFT, le coût important des calculs QMC ne permet pas d'effectuer aisément ce genre de calcul. C'est pourquoi nous procéderons par échantillonnage du PES via un nombre restreint de configurations afin de dériver les modèles à plus basse dimensionalité. Les potentiels alors obtenus nous seront en outre d'autant plus nécessaires dans le chapitre suivant, consacré aux effets quantiques nucléaires, car c'est en partant de ces potentiels que nous pourrions traiter les noyaux comme particules quantiques.

Dans la Sec. 3.2, nous décrirons la théorie qui sous-tend les calculs QMC. On abordera les généralités sur l'aspect stochastique des calculs Monte Carlo, la forme de la fonction d'onde ainsi que son contenu physique, l'algorithme qui permet d'optimiser ses paramètres et enfin le processus de diffusion incluant ses développements récents, qui font de cette méthode une approche de haute précision. Par la suite nous détaillerons dans la Sec. 3.3 les critères de convergence en QMC, tels que l'extrapolation à la limite thermodynamique, dont nous soulignerons le sens et l'importance. En revenant aux applications de la méthode QMC en relation avec notre problème scientifique, les Sec. 3.4 et 3.5 nous permettront de déterminer la pression de transition dans l' H_3S par échantillonnage du PES, dans le cadre de nos modèles, et de comparer ces résultats et ces PES avec ceux obtenus dans le chapitre précédent via les calculs DFT et en particulier DFT-BLYP. Nous conclurons finalement ce chapitre à la Sec. 3.6.

3.2 Théorie

3.2.1 Approche variationnelle (VMC)

Généralités et algorithme Metropolis-Hasting

Comme évoqué en introduction, le Monte Carlo Quantique (QMC) est une méthode basée sur la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ du système à N électrons là où, pour rappel, la DFT ne dépendait que de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ en tout point \mathbf{r} de l'espace. Dans l'approche variationnelle du Monte Carlo, on propose une fonction d'onde d'essai à p paramètres $\{\alpha_k\}_{k=1, \dots, p}$, $\Psi_T(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \{\alpha_k\})$, construite sur la base de considérations physiques qui seront détaillées plus loin.

L'énergie électronique totale peut être définie comme la valeur moyenne de l'hamiltonien H du système sur la fonction d'onde. Elle s'écrit alors :

$$\langle H \rangle = E_{\text{VMC}} = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) H \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} |\Psi_T(\mathbf{R})|^2}, \quad (3.3)$$

avec $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, le vecteur des coordonnées multi-électroniques. Le principe variationnel qui postule que l'état fondamental du système à E_0 est l'état de plus basse énergie associé à l'Hamiltonien H et qu'il est décrit par sa fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{R})$, impose que $E_{\text{VMC}} \geq E_0$. On cherche alors les paramètres $\{\alpha_k\}$ qui minimisent E_{VMC} en s'approchant, par conséquent, de la vraie énergie de l'état fondamental E_0 .

En multipliant et en divisant par $\Psi_T(\mathbf{R})$, on peut réécrire l'Eq. 3.3 sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{\text{VMC}} &= \int d\mathbf{R} \frac{|\Psi_T(\mathbf{R})|^2}{\int d\mathbf{R}' |\Psi_T(\mathbf{R}')|^2} \frac{H \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} \\ &= \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}) e_L(\mathbf{R}) = \langle e_L \rangle \geq E_0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne statistique, ici de la quantité $e_L = \frac{H \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ appelée énergie locale, selon la densité de probabilité $\rho(\mathbf{R}) = \frac{|\Psi_T(\mathbf{R})|^2}{\int d\mathbf{R}' |\Psi_T(\mathbf{R}')|^2}$.

Cette approche statistique, nous permet finalement d'écrire :

$$E_{\text{VMC}} = \langle e_L \rangle \simeq \frac{1}{N_{\text{gen}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{gen}}} e_L(\mathbf{R}_i), \quad (3.5)$$

où les configurations de position \mathbf{R}_i sont générées aléatoirement selon la distribution $\rho(\mathbf{R})$ définie précédemment. La somme en Eq. 3.5 reproduit la valeur de l'intégrale en Eq. 3.3 pour $N_{\text{gen}} \rightarrow \infty$, avec une erreur qui décroît comme $\sigma \propto 1/\sqrt{N_{\text{gen}}}$ distribution est échantillonnée en utilisant l'algorithme de Metropolis-Hastings, introduit en 1953 par Metropolis [141] puis généralisé par Hastings [142]. Cet algorithme Monte Carlo permet d'échantillonner une densité de probabilité par un processus stochastique de marche aléatoire dit *sans mémoire*, c'est-à-dire une marche aléatoire où une configuration \mathbf{R}_{i+1} ne dépend que de la configuration \mathbf{R}_i au pas i et non des états antérieurs. Une telle marche aléatoire est appelée *chaîne de Markov* [143] et permet de générer un ensemble de configuration $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1, \dots, N_{\text{gen}}}$ distribuée selon une densité de probabilité quelconque ρ .

Fonction d'onde

Dans les approches historiques basées sur la fonction d'onde pour décrire les systèmes à N corps, telles que la méthode Hartree-Fock [144, 145], la fonction d'onde est souvent approximée par un déterminant de Slater des orbitales moléculaires pour tenir compte des

interactions entre les électrons en préservant le caractère fermionique de la fonction d'onde. Cette approximation permet de résoudre l'équation de Schrödinger à moindre coût mais reste peu précise. Il existe de nombreuses méthodes dites *post-Hartree-Fock* qui permettent d'améliorer cette description. On peut par exemple considérer une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater, comme dans la méthode d'interaction de configuration (CI) [146], ou bien un développement sur les excitations électroniques comme dans celle dite du cluster couplé (CC) [147, 148].

Bien que ces méthodes permettent de décrire, de manière plus ou moins approximative, les interactions entre les électrons, elles souffrent d'une très lente convergence. Une approche pour palier ce problème, est une théorie initialement proposée par Pauling pour décrire les molécules aromatiques [149] puis généralisée pour décrire les systèmes métalliques et supraconducteurs [150]. Cette approche appelée RVB (pour *Resonating Valence Bond*), considère un état de superposition entre les différentes manières d'appairer deux électrons entre eux par un singulet. Ces paires d'électrons, qui forment alors des liaisons chimiques entre deux sites distincts, peuvent être sujettes à une "résonance", c'est à dire une superposition d'états sur tout le cristal ou la molécule, qui permet la stabilisation de l'état électronique.

C'est Anderson qui fournit en premier un cadre mathématique rigoureux à la fonction d'onde RVB et suggéra que ce cadre permettrait de décrire les matériaux fortement corrélés [151] dont les nouveaux supraconducteurs à haute température critique comme les cuprates [152, 153] et les supraconducteurs non-conventionnels à base d'oxyde de fer. Selon Anderson, la convergence de la fonction RVB est accélérée par le facteur de Gutzwiller, dont le Jastrow est une généralisation, qui empêche le recouvrement entre deux paires singulets.

Le code que nous utiliserons, TurboRVB [154], est largement inspiré de ce modèle, car il est basé sur une fonction d'onde d'essai Ψ_T de type RVB. Cependant, pour notre application à H_3S , nous ferons appel une forme plus simple qui peut s'écrire comme :

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \Phi_{\text{SD}} e^{J(\mathbf{R})}, \quad (3.6)$$

avec $\Phi_{\text{SD}} = \det [\Psi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r}_j)]$ le déterminant de Slater simple, qui assure la fermionité de la fonction d'onde et permet de décrire les interactions électroniques au niveau HF; et J , appelé justement Jastrow, de nature bosonique qui traite de la corrélation des électrons (entre eux et avec les noyaux), au-delà du terme d'échange.

Dans notre discussion, on considérera le cas d'un système non-polarisé à N électrons ($N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$), mais cette approche peut être généralisée aux systèmes polarisés. Dans le déterminant de Slater de l'Eq. 3.6, les termes $\Psi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r}_j)$ sont les orbitales moléculaires, chacune étant occupée par deux électrons de spins opposés. Les orbitales $\Psi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r}_j)$ sont développées sur une base gaussienne à un corps $\{\chi_k\}$, centrée sur les noyaux atomiques,

$$\Psi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r}_j) = \sum_k \mu_{ik} \chi_k(\mathbf{r}_j). \quad (3.7)$$

Les coefficients μ_{ik} et les exposants de l'ensemble de la base gaussienne primitive $\{\chi_k\}$ sont des paramètres variationnels. L'indice k regroupe l'ensemble des centres atomiques et les orbitales atomiques gaussiennes centrées sur chaque noyau. La génération initiale de Ψ_i^{MO} est produite par un calcul DFT-LDA, qui est effectué dans la même base d'orbitales.

Il est possible de réduire le coût de calcul en réduisant la taille de la base. Un schéma proposé par Sorella et collaborateurs [155] repose sur l'hybridation d'orbitales naturelles obtenues par contraction d'une base primitive après diagonalisation de la fonction d'appariement locale (atomique) entre deux électrons (*Geminal Embedded Orbitals*, GEO), réduisant ainsi le nombre d'orbitales considérées dans nos calculs.

Le Jastrow quant à lui peut être décomposé en trois termes $J = J_1 + J_2 + J_3$. Le terme J_1 est appelé *terme à un corps*. Il permet de décrire l'interaction entre l'électron i de position \mathbf{r}_i et le noyau j de position \mathbf{q}_j . Il se décompose en deux parties $J_1 = J_{\text{cusp}} + J_{\text{inhom}}$. La partie J_{cusp} qui respecte la condition de *cusp* électron-noyau peut s'écrire comme :

$$J_{\text{cusp}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i,j} -(2Z_j)^{3/4} u((2Z_j)^{1/4} |\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_j|), \quad (3.8)$$

avec $u(|\mathbf{r} - \mathbf{q}|) = \frac{1}{2a}(1 - e^{-a|\mathbf{r} - \mathbf{q}|})$ une interaction à courte portée qui assure de respecter la condition de *cusp* à l'origine, où a est un paramètre variationnel. La partie inhomogène est une combinaison linéaire des orbitales atomiques j développée sur une base gaussienne et peut s'écrire :

$$J_{\text{inhom}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i,j} L_j \chi_j(\mathbf{r}_i). \quad (3.9)$$

avec L_j un jeu de paramètres variationnels.

Le terme J_2 est appelé *terme à deux corps* et rend compte de la corrélation des électrons entre eux selon leur distance relative $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Il peut s'écrire :

$$J_2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (3.10)$$

avec $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{2(1+b|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}$ un terme d'interaction longue portée où b est un paramètre variationnel. Ce terme satisfait les conditions de *cusp* électron-électron.

Enfin, le dernier terme J_3 est lui aussi un terme de corrélation entre électrons qui dépend cette fois de la position des électrons par rapport aux noyaux et non pas uniquement de leur distance relative. Il s'écrit :

$$J_3(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} \sum_{l,m} M_{l,m} \chi_l(\mathbf{r}_i) \chi_m(\mathbf{r}_j), \quad (3.11)$$

où les termes $M_{l,m}$ ainsi que les exposants des gaussiennes χ sont des paramètres variationnels. La base gaussienne χ en Eq. 3.11 est la même qu'en Eq. 3.9 mais elle est en

générale différente de celle utilisée pour développer les orbitales moléculaires du déterminant en Eq. 3.7.

Algorithme de reconfiguration stochastique (SR)

Comme nous venons de le voir, la fonction d'onde d'essai Ψ_T peut être décrite grâce à un très grand nombre de paramètres variationnels. Dans nos calculs, le nombre de paramètres est typiquement de l'ordre de 10^3 . L'optimisation de fonctions multi-dimensionnelles à si grand nombre de paramètres représente un véritable défi algorithmique. Nous utiliserons ici l'algorithme de reconfiguration stochastique (SR).

L'algorithme de reconfiguration stochastique a initialement été proposé par Sorella et Capriotti afin de résoudre le problème de signe dans le cadre du Monte Carlo par fonction de Green [156]. Il a ensuite été introduit dans le cadre de la VMC et s'est avéré très efficace comme méthode d'optimisation pour une fonction d'onde d'essai *many-body* [157, 158]. L'avantage de cette méthode sur celle du point col (*steepest descent*), largement rependue pour l'optimisation de fonctions à plusieurs variables, est qu'elle utilise plus d'informations sur la fonction d'onde, en particulier sur la topologie de l'espace d'Hilbert, permettant ainsi une convergence plus rapide.

On considère la fonction d'onde $\Psi_T(\boldsymbol{\alpha}^0)$ avec $\boldsymbol{\alpha}^0$ l'ensemble des p paramètres variationnels $\{\alpha_k^0\}_{k=1,\dots,p}$. Considérons alors, pour chaque paramètre α_k une légère perturbation $\delta\alpha_k$. La nouvelle fonction d'onde obtenue $\Psi'_T(\boldsymbol{\alpha})$ peut être développée et s'écrire :

$$|\Psi'_T(\boldsymbol{\alpha})\rangle = |\Psi_T(\boldsymbol{\alpha}_0)\rangle + \sum_{k=1}^p \delta\alpha_k \frac{\partial}{\partial\alpha_k} |\Psi_T(\boldsymbol{\alpha}_0)\rangle. \quad (3.12)$$

En introduisant des opérateurs locaux sur chaque configuration $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ comme les dérivées logarithmiques par rapport aux paramètres variationnels :

$$\hat{O}_k = \frac{\partial}{\partial\alpha_k} \ln \Psi_T(\mathbf{R}), \quad (k > 0) \quad \text{et} \quad \hat{O}_0 \equiv 1, \delta\alpha_0 = 1, \quad (3.13)$$

on peut réécrire l'Eq. 3.12 sous la forme suivante :

$$|\Psi'_T\rangle = \sum_{k=0}^p \delta\alpha_k \hat{O}_k |\Psi_T\rangle. \quad (3.14)$$

Pour une fonction d'onde d'essai Ψ_T non-orthogonale à l'état fondamental, il est possible d'obtenir itérativement une nouvelle fonction d'onde qui s'approche de l'état fondamental en appliquant l'opérateur $(\Lambda - H)$, avec Λ une valeur d'énergie suffisamment grande :

$$|\Psi_T^P\rangle = (\Lambda - H) |\Psi_T\rangle, \quad (3.15)$$

où $|\Psi_T^P\rangle$ est la fonction d'onde projetée.

Pour avoir $|\Psi_T'\rangle$ aussi proche que possible de $|\Psi_T^P\rangle$ dans le sous-espace engendré par les $\hat{O}_k|\Psi_T\rangle$, on impose les contraintes SR suivantes :

$$\langle\Psi_T|\hat{O}^k|\Psi_T'\rangle = \langle\Psi_T|\hat{O}^k|\Psi_T^P\rangle, \quad \text{pour } k = 0, \dots, p \quad (3.16)$$

qui sont équivalentes au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \delta\alpha_0 + \sum_{l=1} \delta\alpha_l \langle\hat{O}^l\rangle = \Lambda - \langle\hat{H}\rangle, & (3.17) \\ \delta\alpha_0 \langle\hat{O}^k\rangle + \sum_{l=1} \delta\alpha_l \langle\hat{O}^k \hat{O}^l\rangle = \Lambda \langle\hat{O}^k\rangle - \langle\hat{O}^k \hat{H}\rangle \quad \text{pour } k > 0. & (3.18) \end{cases}$$

Puisque $\delta\alpha_0$ est seulement une renormalisation de la fonction d'onde d'essai et que ce paramètre n'affecte aucune observable physique du système, on peut remplacer $\delta\alpha_0$ de l'Eq. 3.17 dans l'Eq. 3.18. On obtient les équations linéaires :

$$\sum_{l=1} \delta\alpha_l S_{kl} = \frac{1}{2} f^k, \quad (3.19)$$

où S_{kl} est la matrice de covariance :

$$S_{kl} = \langle(\hat{O}^k - \langle\hat{O}^k\rangle)(\hat{O}^l - \langle\hat{O}^l\rangle)\rangle, \quad (3.20)$$

et f_k , la force généralisée :

$$f_k = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} = -\frac{\langle\Psi_T|\hat{O}^k H + H \hat{O}^k|\Psi_T\rangle}{\langle\Psi_T|\Psi_T\rangle} + 2\frac{\langle\Psi_T|\hat{O}^k|\Psi_T\rangle\langle\Psi_T|H|\Psi_T\rangle}{\langle\Psi_T|\Psi_T\rangle^2} \quad (3.21)$$

$$= 2(\langle\hat{O}^k\rangle\langle H\rangle - \langle\hat{O}^k H\rangle), \quad (3.22)$$

où H est indépendant des paramètres variationnels.

En inversant la matrice \mathbf{S} , l'Eq. 3.19 se reformule de la façon suivante :

$$\delta\boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{2}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{f}. \quad (3.23)$$

La matrice \mathbf{S} et le vecteur \mathbf{f} sont calculés stochastiquement par intégration Monte Carlo.

Une fois le système d'équations linéaires Eq. 3.23 résolu, à la fin d'une itération, on met à jour les paramètres variationnels :

$$\boldsymbol{\alpha}' = \boldsymbol{\alpha} + \Delta_t \delta \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha} + \frac{1}{2} \Delta_t \mathbf{S}^{-1} \mathbf{f}, \quad (3.24)$$

où Δ_t est le pas de temps choisi suffisamment petit pour minimiser la valeur moyenne de l'énergie. En effet la variation de l'énergie ΔE pour une itération doit tendre vers une valeur négative pour un pas de temps Δ_t suffisamment petit. Dans cette limite, on a

$$\Delta E = -\Delta_t \sum_i f_i^2 + O(\Delta_t^2). \quad (3.25)$$

À proprement parler, la méthode SR a atteint l'énergie la plus basse lorsque les forces disparaissent. Cependant, comme l'estimation des forces est stochastique, celles-ci ne sont jamais nulles. La méthode SR converge alors lorsque les forces sont statistiquement proches de leur valeur zéro dont la distance est mesurée en unité de σ , leur barre d'erreur.

3.2.2 Approche diffusionnelle (DMC)

Principe général

Après avoir optimisé les paramètres, il est possible d'obtenir une meilleure optimisation de l'énergie via le Monte Carlo diffusionnel (DMC) [159]. Cette méthode consiste à résoudre l'équation de Schrödinger en temps imaginaire ($it \rightarrow t$) pour une fonction d'onde Ψ associée au Hamiltonien H du système. Notons, toutefois, que cette méthode ne touche pas à la fonction d'onde d'essai Ψ_T ni à ses paramètres, et ne permet donc pas une meilleure optimisation de la fonction Ψ_T . Elle permet en revanche un meilleur échantillonnage stochastique de l'espace des configurations électroniques, dont les marcheurs suivent la distribution $\Psi_T(\mathbf{R})\Psi_0(\mathbf{R})$, plus fidèle à la densité de probabilité associée au "vrai" état fondamental $|\Psi_0\rangle$ d'un Hamiltonien donné (au lieu d'échantillonner la distribution associée à $|\Psi_T(\mathbf{R})|^2$ comme en VMC).

L'équation de Schrödinger à N corps en temps imaginaire peut donc s'écrire :

$$-\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = (H - \Lambda)\Psi(\mathbf{R}, t), \quad (3.26)$$

où Λ est un décalage d'énergie que l'on explicitera plus loin. La solution de cette équation pour $|\Psi(t)\rangle$ est donnée par :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-(H-\Lambda)t}|\Psi\rangle. \quad (3.27)$$

En utilisant la décomposition spectrale de $|\Psi(t)\rangle$ sur les différents états propres $\{|\Psi_i\rangle\}$ et en faisant tendre $t \rightarrow \infty$, on a donc pour $|\Psi(t)\rangle$ de l'Eq. 3.27 :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi(t)\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_i e^{-(E_i - \Lambda)t} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle, \quad (3.28)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-(E_0 - \Lambda)t} |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0 | \Psi \rangle. \quad (3.29)$$

Nous remarquons alors d'une part que l'évolution en temps infini sera dominée par l'état Ψ_0 , de plus basse énergie puisque tous les états $E_i > E_0$ donnent des exponentielles qui décroissent plus rapidement. Par ailleurs, l'exponentielle $e^{-(E_0 - \Lambda)t}$ peut être éliminée en faisant tendre Λ vers E_0 . Les deux états $|\Psi\rangle$ et $|\Psi_0\rangle$ ayant un recouvrement non-nul, on aura donc finalement une fonction $\Psi(t)$ proportionnelle à l'état fondamental Ψ_0 :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi(t)\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle, \quad (3.30)$$

avec $c_0 = \langle \Psi_0 | \Psi \rangle$. En décomposant le hamiltonien dans l'Eq. 3.26, que l'on peut alors réécrire ainsi :

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left(\underbrace{\frac{1}{2} \nabla^2}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{(V(\mathbf{R}) - E_0)}_{\text{Branchement}} \right) \Psi(\mathbf{R}, t), \quad (3.31)$$

nous remarquons pour le terme cinétique une analogie avec l'équation de diffusion classique à $3N$ dimensions, qui peut alors être simulée par une marche aléatoire en temps imaginaire. Le second terme, celui associé au potentiel, peut être rapproché d'une équation dynamique du premier ordre spatialement inhomogène qui peut être simulée par un processus de branchement.

Prenons donc chaque terme séparément. On considère d'abord l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}, t). \quad (3.32)$$

Nous reconnaissons ainsi dans l'équation 3.32, celle maîtresse d'un processus stochastique de solution $\Psi(\mathbf{R}, t)$ qui décrit la distribution d'une particule suivant un mouvement brownien dans le temps et dans l'espace. Ainsi, la distribution $\Psi(\mathbf{R}, t)$ peut être échantillonnée par un ensemble de marcheurs aléatoires.

La solution de cette équation est donnée sous sa forme intégrale par :

$$\Psi(\mathbf{R}, t + \tau) = \int G(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \tau) \Psi(\mathbf{R}', t) d\mathbf{R}'. \quad (3.33)$$

avec G la fonction de Green résultante, qui respecte la condition $G(\mathbf{R}, \mathbf{R}', 0) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. La solution de l'équation 3.33 est un propagateur de diffusion libre, dont l'expression est une gaussienne à $3N$ dimensions de variance τ pour chaque dimension :

$$G(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2}{2\tau}}. \quad (3.34)$$

Cette fonction de Green peut être interprétée comme la densité de probabilité de transition pour l'évolution de ces marcheurs.

Le second terme, nous l'avons dit, est celui de branchement. En négligeant la partie de diffusion de l'Eq. 3.31, la solution est donnée par :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = e^{-(V(\mathbf{R})-E_0)t}. \quad (3.35)$$

Ce terme peut être interprété comme une probabilité de réplication ou de suppression d'un marcheur d'une itération à l'autre en fonction du poids qui lui est associé et qui évolue selon $V(\mathbf{R}) - E_0$. On parle alors de processus stochastique de type mort/naissance, qui est mis en place par un algorithme à plusieurs marcheurs [160].

Pour permettre d'itérer dans le temps l'Eq. 3.27 et ainsi projeter la fonction d'onde sur l'état fondamental (l'Eq. 3.30), on procède alors à une décomposition de Trotter-Suzuki [161, 162] :

$$e^{T+V} = e^{-V\tau/2} e^{-T\tau} e^{-V\tau/2} + O(\tau^3), \quad (3.36)$$

qui permet de décomposer l'exponentielle et donc ici de résoudre séparément la partie diffusion et la partie de branchement. Cette approximation est valable dans le cas de temps τ suffisamment courts.

Néanmoins, l'algorithme DMC résultant de cette approche est inefficace. En effet, la fonction d'onde Ψ peut comporter des divergences de l'énergie cinétique locale $K\Psi/\Psi$ aux points où les électrons sont amenés à se rencontrer (points de coalescence). Le potentiel V diverge également. Les marcheurs de notre algorithme stochastique sont alors affectés par ces divergences, induisant un biais incontrôlable lors des simulations.

Une approximation supplémentaire permettant de résoudre ce problème consiste à forcer les marcheurs à suivre des directions spécifiques, les éloignant des points de divergences. Pour ce faire, au lieu de considérer la fonction $\Psi(\mathbf{R}, t)$ dans l'Eq. 3.31, on introduit une fonction mixte $f(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R}, t)\Psi_T(\mathbf{R})$. L'Eq. 3.31 devient alors :

$$\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{2}\nabla^2 f}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla \cdot \left(\frac{2\nabla\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} f \right)}_{\text{Dérive}} - \underbrace{(E_L(\mathbf{R}) - E_0)f}_{\text{Branchement}}, \quad (3.37)$$

faisant apparaître un nouveau terme, dit de dérive. Aussi, le terme de branchement ne dépend plus explicitement du potentiel mais de l'énergie locale $E_L(\mathbf{R}) = H\Psi_T\mathbf{R}/\Psi_T\mathbf{R}$ que nous avons défini dans la partie VMC. Ce terme a l'avantage de ne pas diverger aux points de coalescence grâce aux conditions de *cusp* vérifiées par construction par la fonction d'essai Ψ_T . Par le biais de cet échantillonnage préférentiel guidé par Ψ_T , l'algorithme devient stable.

On peut alors calculer l'énergie DMC E_{DMC} comme :

$$E_{DMC} \equiv E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_T \rangle} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int f(\mathbf{R}, t) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int f(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}. \quad (3.38)$$

Cependant, il y a un dernier point à considérer qui empêche l'algorithme DMC d'être exact. L'intégration Monte Carlo, comme décrite dans la partie VMC, n'est possible que si la fonction f est définie positive partout. Cela ne pose pas de problème pour un système bosonique, mais pour un système fermionique, nous avons une alternance de signes à cause de l'antisymétrie. La fonction f peut ainsi présenter des noeuds. Une manière de résoudre ce problème est de travailler avec l'approximation des noeuds fixes. Les changements de signes dans $\Psi_T(\mathbf{R})$, dus à la statistique fermionique, doivent être compensés par les mêmes changements de signe dans $\Psi(\mathbf{R})$ qui partage ainsi les mêmes noeuds que la fonction $\Psi_T(\mathbf{R})$. En pratique, on considère un hamiltonien H_{FN} (pour *fixed nodes*) à la place du vrai hamiltonien H du système, dans lequel on place des barrières infinies à proximité des noeuds de $\Psi_T(\mathbf{R})$, repoussant ainsi les marcheurs via le terme de dérive. Cette approximation devient exacte lorsque les noeuds de la fonction d'essai Ψ_T tombent sur les noeuds de l'état fondamental Ψ_0 . En général, E_{DMC} sera une borne supérieure de la vraie énergie E_0 de l'état fondamental : $E_{DMC} \geq E_0$.

Pseudopotentiels et *Lattice Regularized Diffusion Monte Carlo* (LRDMC)

La dépendance du temps de calcul de la DMC est de l'ordre de $Z^{5.5} \sim Z^{6.5}$ [163, 164] où Z le numéro atomique, ce qui limiterait l'usage du QMC au cas de systèmes légers et/ou simples. Afin de réduire le temps de calcul, et à la manière de la DFT, il est possible d'utiliser des pseudopotentiels non-locaux (Sec. 2.3). Néanmoins, l'ajout d'un opérateur pseudopotentiel appliqué à la fonction f peut conduire à un branchement non-local et ainsi pousser la diffusion en-dehors des poches nodales. Il serait possible de négliger les termes non-locaux dans l'équation de Schrödinger en temps imaginaire (Eq. 3.26), mais cela se ferait alors aux dépens du caractère variationnel, que nous souhaitons préserver. Autrement dit, l'énergie obtenue en DMC avec l'échantillonnage préférentiel ne serait plus une valeur s'approchant variationnellement vers l'énergie de l'état fondamental.

Pour résoudre ce problème, Casula, Filippi et Sorella ont développé un algorithme pour traiter les systèmes ayant des atomes lourds avec pseudopotentiels permettant d'utiliser des termes non-locaux, le Monte Carlo diffusionnel régularisé sur réseau (LRDMC) [165, 166].

Le principe de cette méthode est de discrétiser le laplacien (partie cinétique), ce qui implique ensuite de régulariser le potentiel.

L'espace continu peut être discrétisé localement en utilisant une seule longueur a en rendant aléatoires les coordonnées cartésiennes qui sont calculées à chaque pas de temps pendant que les positions des électrons sont mises à jour. Cette méthode qui est appelée "la randomisation du réseau" est similaire à l'approche utilisée pour calculer l'intégration angulaire de la partie non-locale \hat{V}^{NL} du pseudopotentiel qui dépend des projecteurs \hat{P}_l de l'Eq. 2.21.

Dans l'approche LDRMC, nous pouvons inclure dans la définition de l'opérateur cinétique la discrétisation du laplacien et la partie non-locale du pseudopotentiel (celle qui dépend des projecteurs sur les moments angulaires dans l'Eq. 2.21).

L'opérateur non-local total s'écrit de cette façon :

$$\hat{T}^a = - \sum_{i=1}^N \Delta_i^a(\theta_i, \phi_i)/2 + \hat{V}^{NL}, \quad (3.39)$$

où $\Delta_i^a(\theta_i, \phi_i)$ est le laplacien agissant sur le i -ième électron avec une discrétisation au second ordre : $\Delta_i^a(\theta_i, \phi_i) = \Delta_i + O(a^2)$. Le laplacien discrétisé est calculé avec les angles θ_i et ϕ_i qui sont choisis aléatoirement et indépendamment de ceux utilisés dans le calcul de \hat{V}^{NL} . Tandis que le pas de discrétisation a est fixé à $0.25 a_0$, qui garantit une convergence dans les différences d'énergie. Dans ce formalisme, l'erreur liée à l'extrapolation des limites continues dépend du paramètre a .

En plus du laplacien, on régularise également l'opérateur v à un corps qui est défini comme l'interaction de Coulomb électron-ion dans un atome coeur-plein ou comme la partie locale du pseudopotentiel (Eq. 2.21). On peut alors remplacer $v(r_i)$ par \hat{V}_i^a selon la relation est la suivante :

$$\hat{V}_i^a(\mathbf{R}) = v(\mathbf{r}_i) - \frac{(\Delta_i - \Delta_i^a)\Psi_T(\mathbf{R})}{2\Psi_T(\mathbf{R})}, \quad (3.40)$$

qui agit sur le i -ième électron. Le nouvel opérateur \hat{V}_i^a possède un terme à N corps qui dépend de la configuration de tous les électrons.

Le potentiel total est donné par la forme suivante :

$$\hat{V}^a = \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^a + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (3.41)$$

où la régularisation ne s'applique pas aux termes prenant en compte les interactions de Coulomb électron-électron \hat{V}_{ee} et ion-ion \hat{V}_{nn} . La régularisation du réseau nous donne accès à un hamiltonien approché $\hat{H}^a = \hat{T}^a + \hat{V}^a$ qui converge vers l'hamiltonien exact quand $a \rightarrow 0$, soit $\hat{H}^a = \hat{H} + a^2 \Delta \hat{H}$. L'erreur de la méthode LRDMC est donc de l'ordre de $O(a^2)$. L'erreur induite par le paramètre a en LRDMC remplace le biais du pas de temps dû à l'approximation des temps courts en DMC. La convergence en a^2 de l'énergie LRDMC est accélérée par le fait que $\frac{H\Psi_T}{\Psi_T} = \frac{H^a\Psi_T}{\Psi_T}$. Grâce à la régularisation à la fois du laplacien en T^a (Eq. 3.39) et du potentiel V^a (Eq. 3.40), l'énergie locale de l'hamiltonien régularisé est toujours égale par construction à celle du vrai hamiltonien du système.

Une fois qu'on a défini l'hamiltonien, il est possible d'appliquer l'algorithme de projection $\Lambda - H$ dit de *Monte Carlo avec fonction de Green* (GFMC) développé sur réseau qui peut traiter les termes non-locaux sans l'approximation de localité. On récupère ainsi le

caractère variationnel au sein d'une méthode projective qui donne une valeur pour l'énergie dont l'état fondamental reste une borne inférieure. Cela offre également la possibilité d'utiliser des pseudopotentiels avec une projection stable vers l'état fondamental. En effet, l'utilisation des pseudopotentiels est nécessaire pour réduire raisonnablement le temps de calcul. Les pseudopotentiels ECP développés dans les méthodes de chimie quantique sont les plus adaptés pour les méthodes QMC, *a contrario* de ceux de la méthode DFT qui sont générés avec une formulation différente de l'hamiltonien du système.

3.3 Paramètres des calculs QMC

3.3.1 Choix du pseudopotentiel ECP

Comme en DFT nous pouvons recourir à l'usage de pseudopotentiels. Dans nos calculs, nous utiliserons une librairie de PP développés par Burzatki, Filippi and Dolg (BFD) [125], spécialement conçus pour le QMC. Ces pseudopotentiels à base gaussienne très dures (i.e. avec un rayon de coeur très petit) permettent de réduire de manière significative l'erreur lors du DMC.

On vérifie la qualité du PP BFD dans la Fig. 3.1, que l'on compare avec un autre PP de type ECP (ccECP), dont nous avons déjà montré la précision dans le chapitre précédent. En effet, il permet d'obtenir des résultats suffisamment précis aussi bien en PBE qu'en BLYP. Ce PP, à l'inverse du PP BFD, admet un format compatible avec le code Quantum Espresso utilisé en DFT. On trouve en QMC que les deux PP ccECP et BFD sont également précis dans le calcul du PES pour H_3S , comme on peut le voir dans la Fig. 3.1. Entre les deux, notre choix se porte sur le PP BFD pour lequel nous avons une base gaussienne correspondante bien testée.

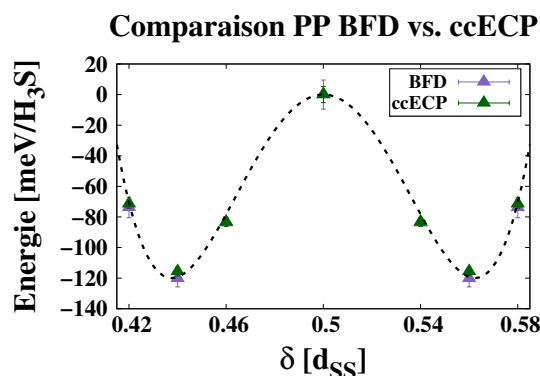


FIGURE 3.1 – Comparaison des PP BFD (en violet) et ccECP (en vert) pour un volume $V = 109.999 a_0^3$. L'énergie de référence est fixée telle que $E(\delta = 0.5) = 0$.

3.3.2 Base gaussienne

Dans la suite nous travaillerons avec une base contractée (GEO, cf. Sec. 3.2.1) développée sur une hybridation des orbitales gaussiennes de la base primitive. Cette dernière est composée des orbitales gaussiennes atomiques. Pour les deux atomes que nous considérons, elle se développe comme il suit :

- Soufre : $6s\ 6p\ 2d\ 1f$
- Hydrogène : $3s\ 2p\ 1d$

Pour la base contractée, on utilisera 11 orbitales pour le soufre et 6 pour l'hydrogène, en s'assurant que cette contraction reproduise au mieux les énergies de la base primitive.

3.3.3 Points k

Comme nous l'avons étudié dans le chapitre précédent pour les calculs DFT, la densité de points k doit être choisie avec soin afin de décrire correctement la surface de Fermi et donc assurer une évaluation non-biaisée des énergies. En QMC particulièrement, ce choix revêt un intérêt particulier au vu du coût de calcul de cette méthode. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la précision et le temps de calcul.

Nous avons pu voir par exemple en Sec. 2.5.1 que pour une grille de taille $12 \times 12 \times 12$ points k , l'erreur DFT sur l'énergie était d'environ 4 meV par unité cristalline d' H_3S , ce qui est une précision acceptable pour nos calculs et comparable avec l'erreur stochastique intrinsèque à la méthode QMC. Nous prendrons donc cette grille pour nos calculs QMC, en supposant la transférabilité de la précision des calculs de la DFT au QMC. On s'attend en fait que les calculs à méthode corrélée, comme le QMC, lissent la surface de Fermi et permettent une description énergétique plus précise à nombre de points k égal. Nous justifierons dans la partie suivante en quoi ce choix est particulièrement pertinent pour nos calculs.

3.3.4 Extrapolation

Grâce au théorème de Bloch [123], il est possible en DFT de réaliser des calculs sur une maille élémentaire généralisables pour le cristal complet, sans introduire de biais grâce à la somme sur les points k . À l'inverse, et par construction, le QMC ne permet pas l'usage du théorème de Bloch - ou d'un théorème équivalent - qui autoriserait à simplifier les calculs à la maille élémentaire. Chaque électron étant corrélé à tous les autres via le potentiel coulombien et le Jastrow qui, comme on l'a vu, contient des termes d'interactions à longue portée, la taille de la cellule sur laquelle nous réalisons les calculs introduit donc un biais dans l'évaluation de l'énergie totale du système. La somme sur les points k ne suffit pas à atteindre la limite thermodynamique. Elle corrige les effets à un corps liés au "remplissage" des états électroniques autour de la surface de Fermi, mais pas à ceux à deux corps liés à l'interaction électron-électron. Cette remarque est d'autant plus vraie dans les systèmes où les électrons sont fortement corrélés. Il est néanmoins possible de corriger ces biais et de généraliser à l'ensemble du cristal des calculs effectués sur une cellule de taille restreinte.

Une première approche consiste à utiliser la fonctionnelle KZK (Kwee-Zhang-Krakauer) [167]. Cette fonctionnelle est basée sur la solution du gaz d'électron d'une cellule de taille finie, non-extrapolée à la limite thermodynamique. Par comparaison avec les calculs LDA, elle permet d'évaluer l'erreur introduite par les effets de taille finie (FS) à l'étape DFT et d'appliquer ensuite cette correction en *post-processing* sur l'énergie obtenue via LRDMC. La correction est alors définie comme la différence entre l'énergie calculée avec la fonctionnelle KZK et l'énergie calculée avec la fonctionnelle LDA (dans la limite thermodynamique) pour un système donné.

Dans un second temps, on peut reproduire les mêmes calculs pour des mailles de tailles différentes, que l'on extrapole ensuite à une super-cellule de taille infinie, i.e. à la limite thermodynamique. Dans notre cas, ces calculs sont réalisés pour des cellules de taille $[2, 2, 1]$,

[2, 2, 2], [3, 2, 2] et [3, 3, 2], impliquant donc respectivement un nombre $N = 72, 144, 216$ et 324 d'électrons. Afin d'être consistant, il est nécessaire de conserver la densité de points de l'espace réciproque, d'où l'intérêt de choisir soigneusement le nombre de points k . On aura donc respectivement des grilles de $6 \times 6 \times 12, 6 \times 6 \times 6, 4 \times 6 \times 12$ et $4 \times 4 \times 6$ points k . On extrapole alors les énergies obtenues en fonction de $1/N$ dans la limite où $N \rightarrow \infty$, soit $1/N \rightarrow 0$. Des exemples sont représentés dans la Fig. 3.2 avec les valeurs correspondantes dans la Table 3.1.

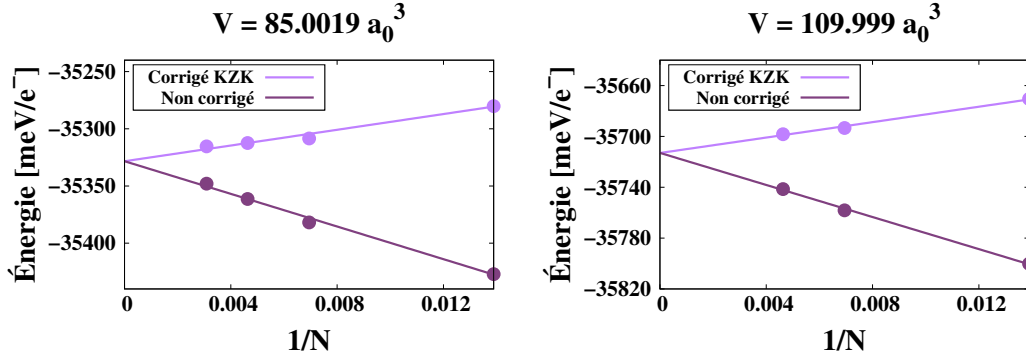


FIGURE 3.2 – Illustration de l'extrapolation pour deux volumes différents, $V = 85.0019 a_0^3$ et $V = 109.999 a_0^3$ pour le point $\delta = 0.5$.

V [a_0^3]	85.0019		109.999	
	Non-corrigée	Corrigée	Non-corrigée	Corrigée
Énergie [meV/e ⁻]	-35328	-35328	-35713	-35713
Erreur énergie [meV/e ⁻]	2.8	2.8	2.1	2.1
Pente	-7137	3439	-6308	3033
Erreur pente	268	273	244	244

TABLE 3.1 – Comparaison des valeurs extrapolées et des pentes pour les deux mêmes volumes que la Fig. 3.2.

Comme on le voit dans la Fig. 3.2 et dans la Table 3.1, les valeurs à la limite thermodynamique sont les mêmes avec et sans la correction KZK. Néanmoins la pente est environ deux fois plus faible pour la correction KZK. Il reste toutefois une dépendance résiduelle qu'il est nécessaire de corriger par extrapolation en $1/N$. On remarque aussi qu'il existe un léger écartement du point $N = 144$ ($1/N = 0.007$) qui correspond à la cellule de taille [2,2,2], seule super-cellule, parmi celles que l'on a considéré, qui préserve les symétries cubiques du système dans les trois directions d'espace. $N = 144$ correspond à ce que l'on appelle une *magic shell* et qui rend l'extrapolation en $1/N$ moins lisse.

3.3.5 Résumé du workflow

On présente dans la Fig. 3.3, un résumé général du workflow d'un calcul QMC. Tous nos calculs ont été réalisés sur le superordinateur Fugaku, situé à Kobé au Japon et classé premier au monde en terme de puissance de calcul (442 pétaFLOPS) de 2020 à 2021.

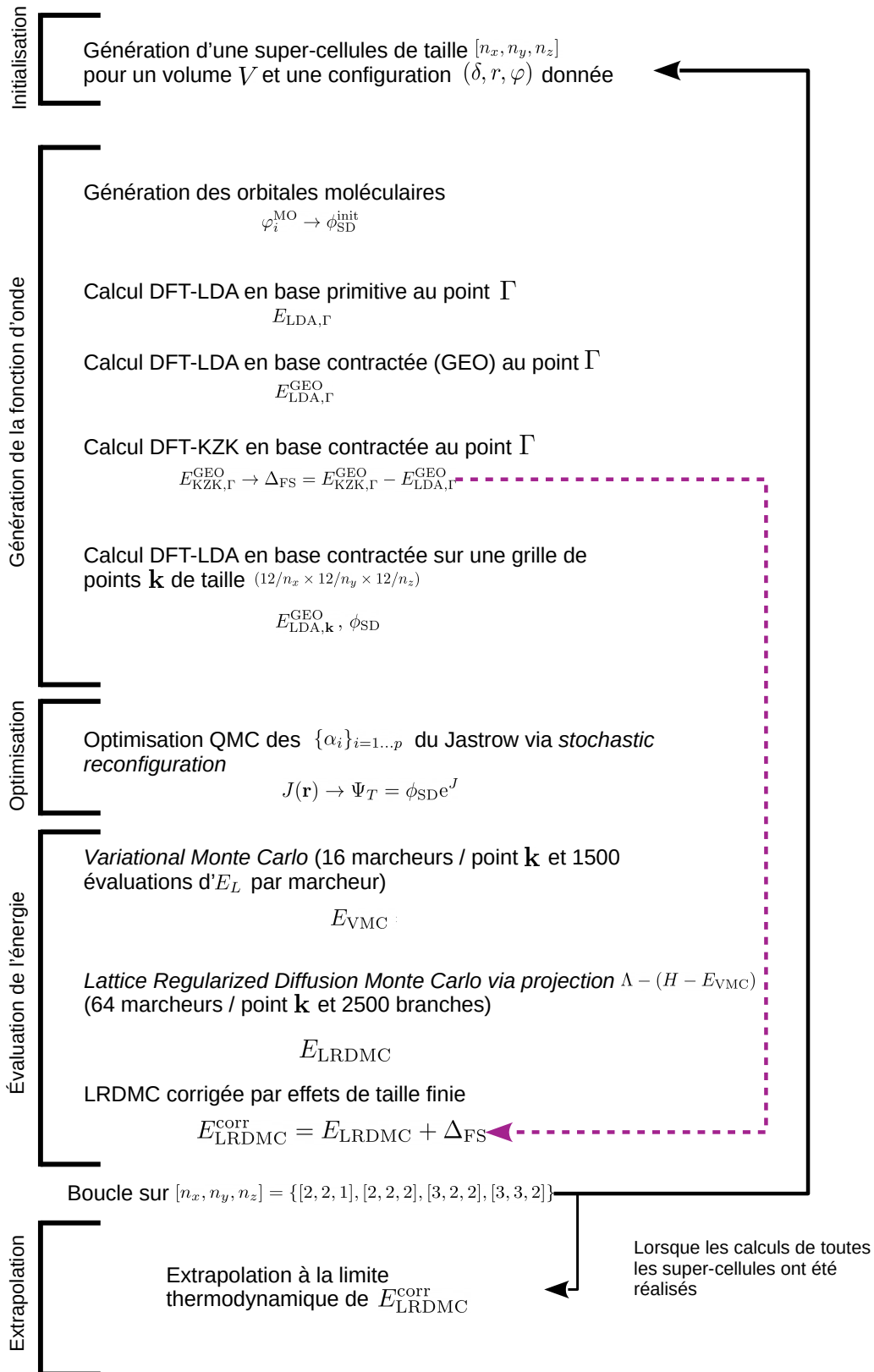


FIGURE 3.3 – Workflow général pour un calcul QMC de configuration (δ, r, φ) et de volume V quelconque. La taille de la supercellule $[n_x, n_y, n_z]$ est exprimée comme multiple de celle cubique dans les trois directions x, y, z .

3.4 Dérivation par QMC du modèle 1D

On reprend dans cette partie la même analyse que celle effectuée dans la Section 2.5.3 pour les calculs DFT-BLYP. En partant du même modèle, dont la pertinence et les limites ont été prouvées en DFT, on veut étudier la transition classique en QMC.

3.4.1 Échantillonnage du paysage énergétique

Dû aux limites imposées par le coût de la méthode QMC, on se restreint ici à l'étude de 5 volumes, couvrant la même gamme que celle étudiée en DFT. Les points δ seront eux-aussi choisis de sorte à ajuster l'équation de Landau (Eq. 2.29). On représente dans la Fig. 3.4 les résultats obtenus avec $\delta = [0.42, 0.44, 0.46, 0.5]$ pour les deux plus grands volumes et $\delta = [0.44, 0.46, 0.48, 0.5]$ pour les autres.

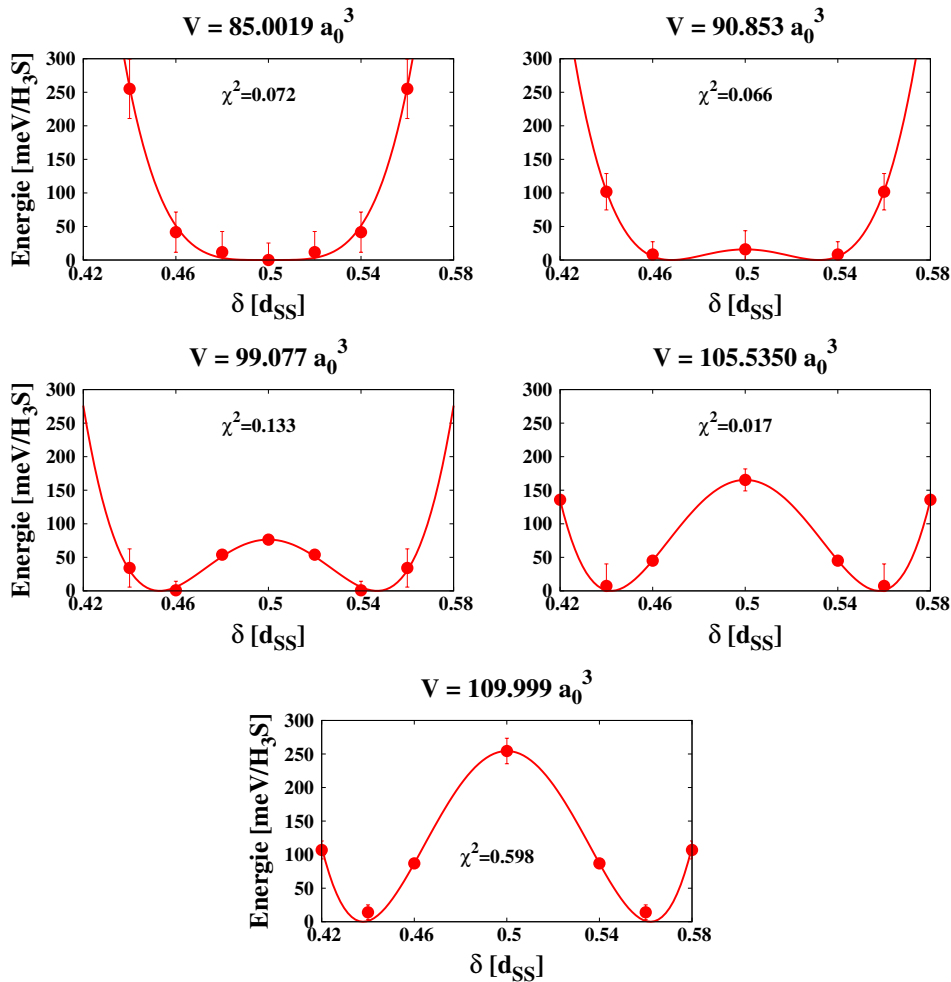


FIGURE 3.4 – Tranches en volume de paysage énergétique échantillonné en δ (points rouges) et ajusté (trait continue rouge) sur les énergies QMC par le potentiel de Landau de l'Eq. 2.29. Le minimum de chaque tranche est mis à 0. Le χ^2 , qui permet de juger de la qualité de l'ajustement est inscrit sur chaque figure.

3.4.2 Équation d'état

Afin de déterminer la pression de transition à partir du volume, on procède de manière analogue à la méthode étudiée en DFT, Sec. 2.5.2. On ajuste l'énergie QMC des points $\delta = 0.5$ à l'EOS de Rose-Vinet. Les équations d'état correspondantes (énergie et pression) sont représentées sur la Fig. 3.5

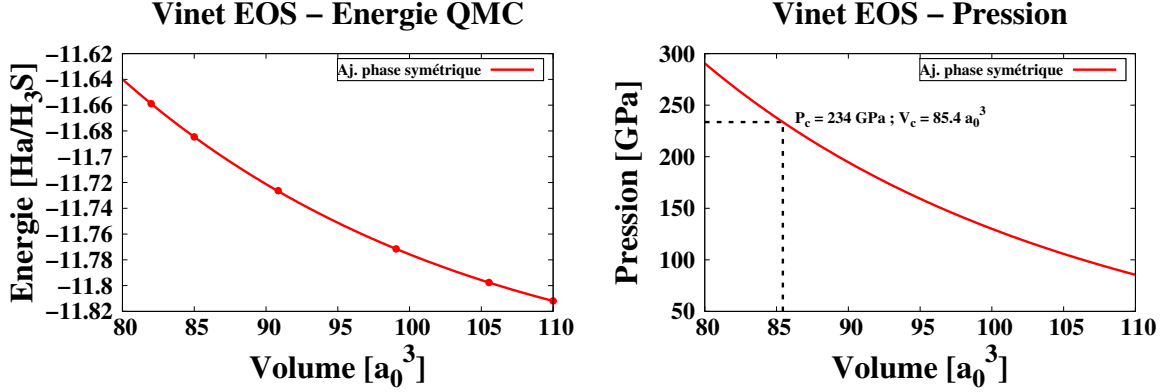


FIGURE 3.5 – Équation d'état, ajusté sur les énergies QMC selon les Eq. 2.28. L'énergie $E(V)$ à gauche est représentée en $\text{Ha}/\text{H}_3\text{S}$ et la pression en GPa.

En ajustant les points QMC avec l'Eq. 2.28 dans la phase symétrique, on obtient les paramètres suivants : $E_0 = -11.8614 \text{ Ha}$, $V_0 = 154.749 \text{ a}_0^3$, $B_0 = 130.21769 \text{ GPa}$ et $B'_0 = 3.99377$.

3.4.3 Interpolation et volume de transition

Comme en DFT, il est possible d'interpoler le paysage énergétique en fonction de V (ou d_{SS}). Ici, le potentiel QMC $U_{\text{QMC}}^{\text{1D}}$ peut alors s'écrire

$$U_{\text{QMC}}^{\text{1D}}(\delta, d_{SS}) = a(d_{SS}) + \frac{1}{2}b(d_{SS})(\delta - 0.5)^2 + \frac{1}{4}c(d_{SS})(\delta - 0.5)^4, \quad (3.42)$$

avec les fonctions $a(d_{SS})$, $b(d_{SS})$ et $c(d_{SS})$ définies comme il suit :

$$\begin{cases} a(d_{SS}) = E_0 + \frac{2V_0B_0}{(B'_0-1)^2} [2 - (5 + 3\eta(B'_0 - 1) - 3B'_0) \exp(-3/2(B'_0 - 1)(\eta - 1))], \\ b(d_{SS}) = a_b + b_b d_{SS}, \\ c(d_{SS}) = a_c + b_c d_{SS} + c_c d_{SS}^2, \end{cases} \quad (3.43)$$

où $a(d_{SS})$ a la forme fonctionnelle tirée de l'EOS Rose-Vinet précédemment ajustée, avec $\eta = (V/V_0)^{\frac{1}{3}} = d_{SS}(1/2V_0)^{\frac{1}{3}}$ et les paramètres E_0, V_0, B_0, B'_0 déterminés ci-dessus. Les autres paramètres valent $a_b = 112.72$, $b_b = -20.2806$, $a_c = 236835$, $b_c = -80562.8$ et $c_c = 6915.7$, dans les unités telles que $U_{\text{QMC}}^{\text{1D}}$ est exprimé en Hartree par H_3S .

De la même façon qu'en DFT-BLYP, cette interpolation en volume nous permet de déterminer avec précision le volume de transition, obtenu par l'annulation du terme b . Cela

se produit au volume critique $V_c = 85.4 a_0^3$ qui, selon l'EOS de la Fig. 3.5 correspond à une pression critique P_c d'environ 234 GPa.

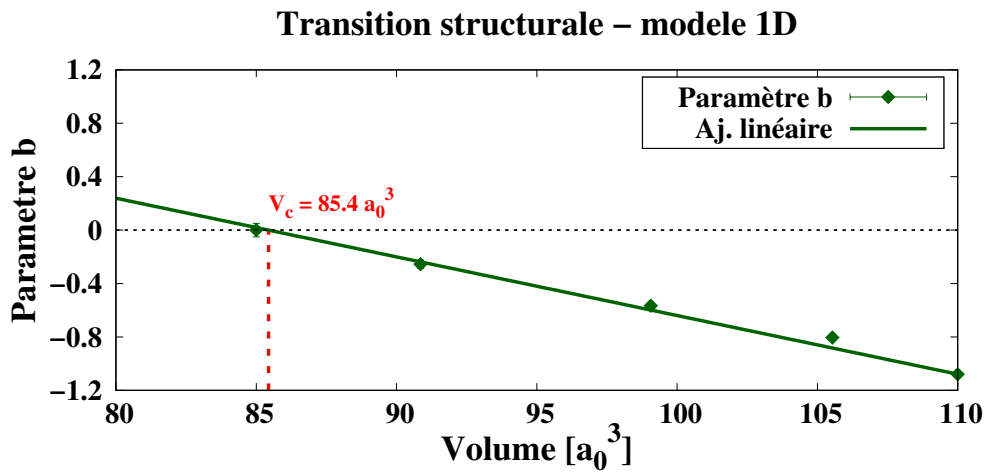


FIGURE 3.6 – Évolution du paramètre b de l'Eq. 2.29, traduisant la courbure du paysage énergétique au point $\delta = 0.5$ et donc la phase, symétrique ou asymétrique, de la position du proton. La transition a lieu lorsque ce paramètre s'annule, ici pour $V = 85.4 a_0^3$, valeur obtenue par ajustement linéaire des points sur les données QMC.

3.4.4 Comparaison QMC et DFT-BLYP pour le modèle 1D

On représente dans la Fig. 3.7 les PES le long de l'axe S-S pour différents volumes, obtenus à partir des calculs DFT-BLYP et QMC.

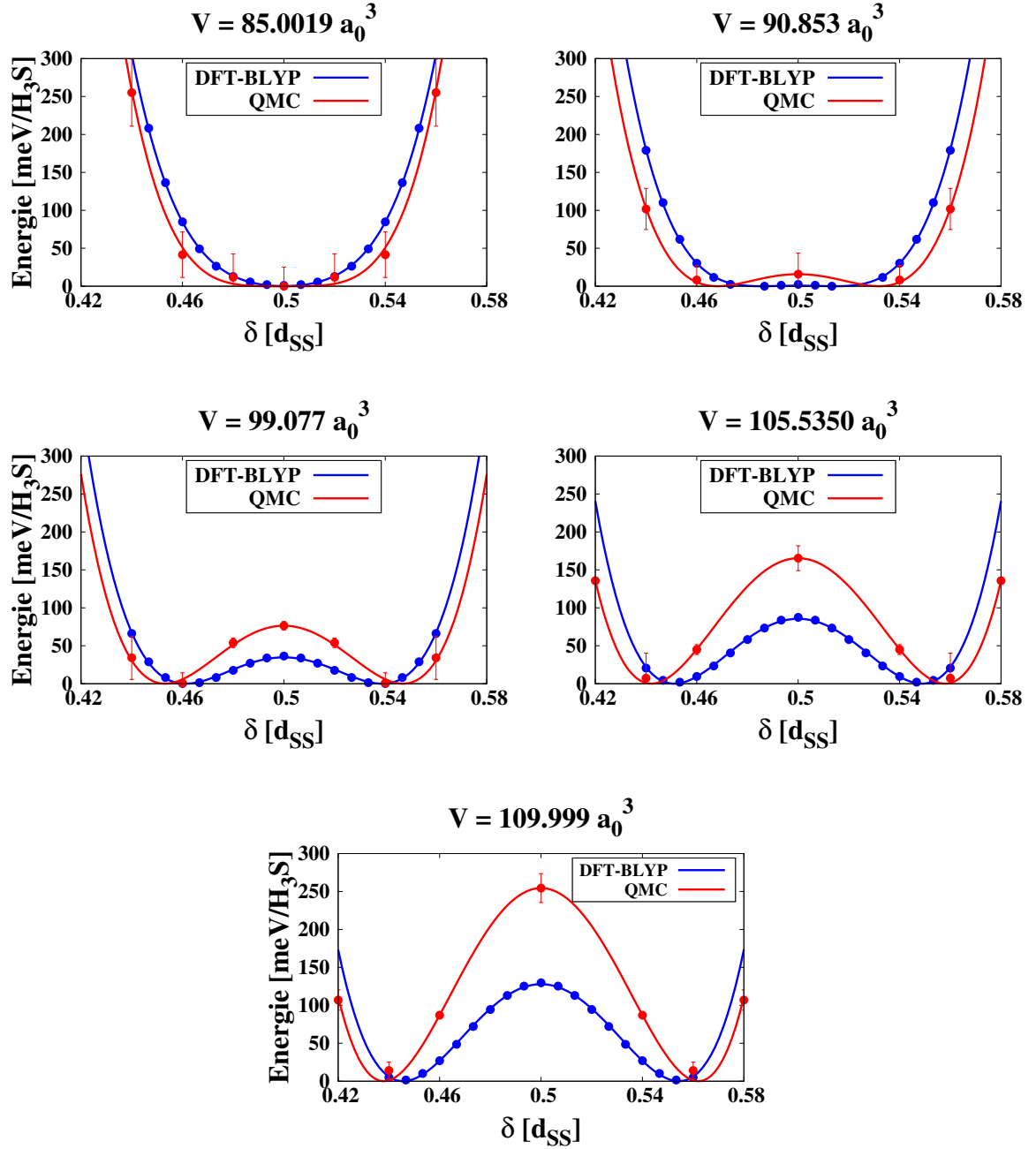


FIGURE 3.7 – Comparaison des PES 1D (en meV/H₃S). En bleu les énergies DFT-BLYP et fits associés, obtenus en Sec. 2.5.3 et en rouge les énergies QMC et fits associés obtenus ci-dessus.

On remarque qu'en QMC la transition a lieu pour un volume plus faible et une pression plus grande que ceux calculés en DFT-BLYP pour le modèle 1D. Les valeurs de volume et pression critiques associées aux deux méthodes sont reportées dans la Table 3.2.

Modèle 1D	DFT-BLYP	QMC
$V_c [a_0^3]$	90.2	85.4
P_c [GPa]	217	234

TABLE 3.2 – Comparaison des volumes et pressions de transition pour le modèle unidimensionnel en DFT-BLYP et en QMC.

Nous remarquons également que non seulement la phase asymétrique devient plus stable à un volume plus faible, mais aussi que la hauteur de la barrière énergétique s'accroît plus rapidement en fonction du volume en QMC qu'en DFT-BLYP. Par ailleurs, les minima semblent légèrement décalés vers l'extérieur du centre de l'arrête $\delta = 0.5$.

En comparant maintenant les deux EOS $P = P(V)$ associées aux énergies calculées en QMC et en DFT-BLYP, on obtient le graphe représenté sur la Fig. 3.8.

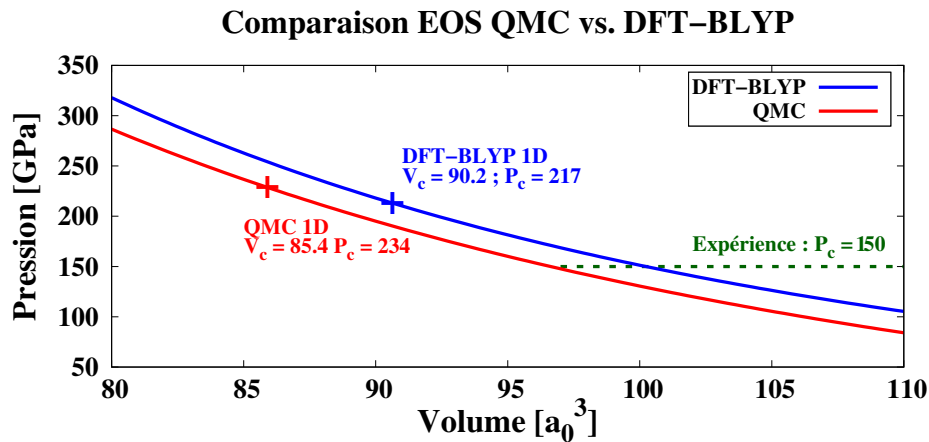


FIGURE 3.8 – Équations d'états obtenues à partir des calculs DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge). Les énergies considérées sont les énergies de la phase symétrique pour chaque volume et sont ajustées par l'EOS de Rose-Vinet de l'Eq. 2.28. On affiche également les volume et pression de transition obtenus par le modèle 1D pour la DFT-BLYP et le QMC.

Le comportement des deux EOS est à peu près similaire, mais nous remarquons que dans la gamme de volumes étudiée, la pression associée aux QMC est systématiquement inférieure à la pression des calculs DFT-BLYP.

3.5 Dérivation par QMC du modèle 3D

3.5.1 Échantillonnage du PES

L'échantillonnage du paysage énergétique est réalisé selon le même modèle que celui développé dans le chapitre précédent consacré à la DFT, à la Sec. 2.5.4. Dans le cas du QMC, les volumes échantillonnés sont les suivants : $V = [109.999, 105.535, 99.077, 90.853, 85.002] a_0^3$. À chaque volume, la grille de δ, r et φ est la même en QMC qu'en BLYP. Les volumes intermédiaires sont obtenus par interpolation des paramètres des Eqs. 2.33 et 2.35. Ces interpolations sont fournies dans l'Annexe B.2.

3.5.2 Détermination du point de transition

On représente sur la Fig. 3.9 six projections du PES obtenus des calculs QMC selon la méthode décrite précédemment (Sec.2.5.4).

On remarque que le comportement du PES basé sur les énergies QMC est semblable à celui des énergies DFT-BLYP, à ceci près que les puits sont plus profonds pour le QMC. C'est ce à quoi nous nous attendions suite à l'exploration du PES unidimensionnel de la Sec. 3.4.1.

En se basant sur cette figure, on identifie le point de transition autour de $85 a_0^3$. En se référant à l'EOS QMC déterminée plus haut, dont la représentation est fournie à la Fig. 3.5, la pression critique associée à ce volume est d'environ 238 GPa, contre 263 GPa pour le modèle 3D BLYP. On peut retrouver un résumé de ces résultats dans la Tab. 3.3.

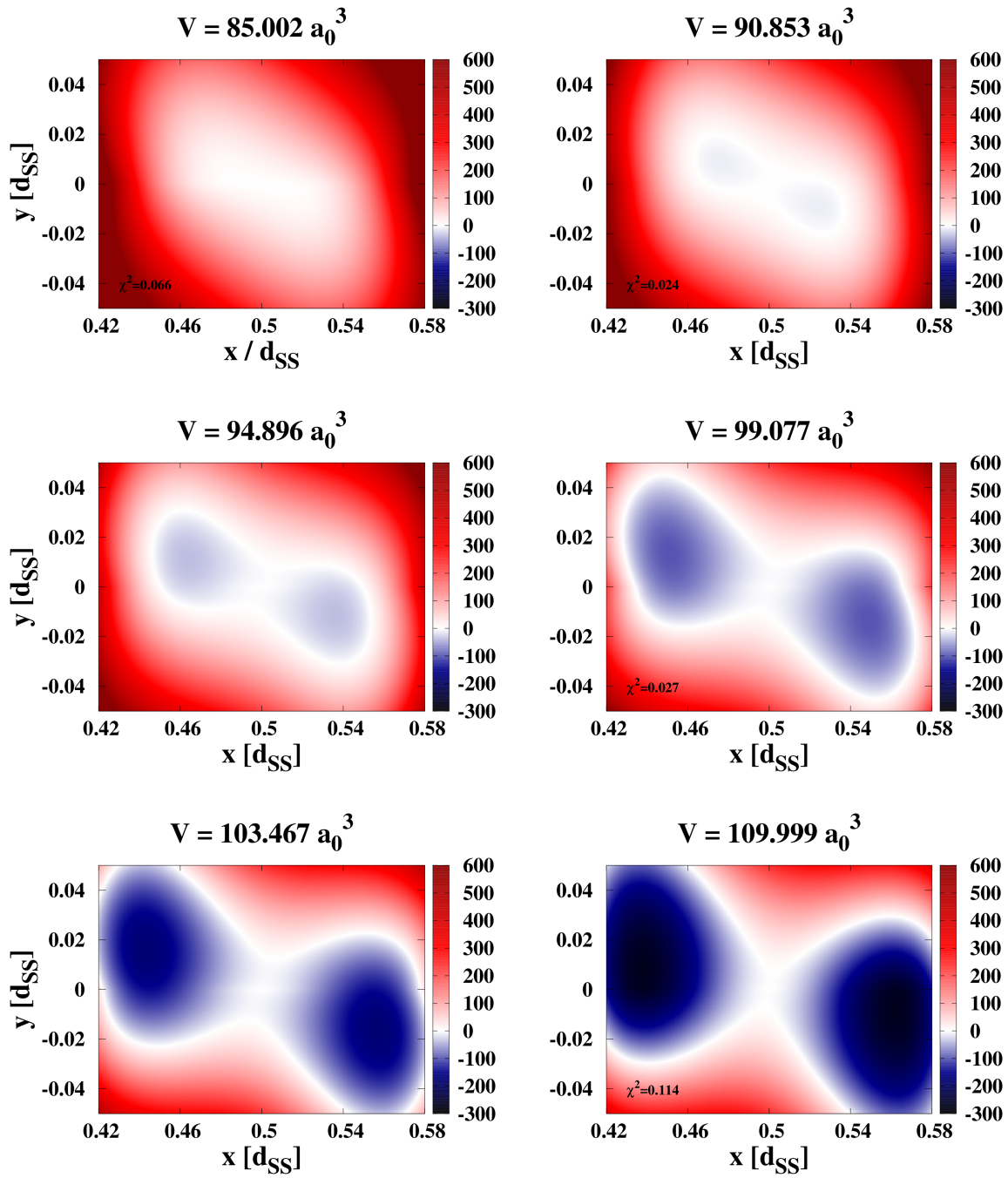


FIGURE 3.9 – Projection à deux dimensions du potentiel tridimensionnel. Les énergies sont données en meV où l'énergie $U_{QMC}^{3D}(0.5, 0, 0) = 0$ est représentée en blanc.

3.5.3 Comparaison entre les modèles 1D et 3D

Comme nous l'avons fait dans la Sec. 2.6 pour la DFT-BLYP, nous pouvons réaliser ici une comparaison entre les modèles 1D et 3D. Dans la Fig. 3.10, on représente la profondeur du puits énergétique en fonction du volume ainsi que la position d'équilibre du proton sur l'axe S-S dans le cas 1D, et sa projection dans le cas 3D.

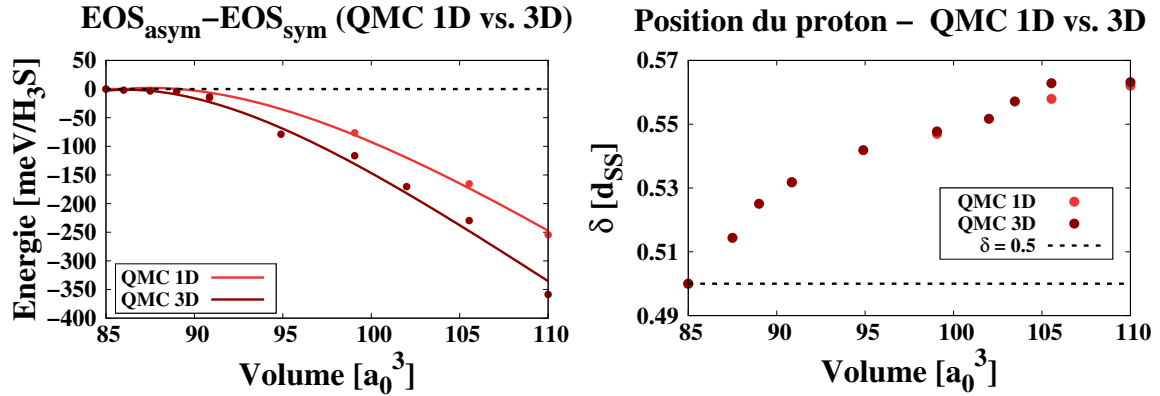


FIGURE 3.10 – Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) des deux modèles uni et tridimensionnel.

Du point de vue énergétique, nous remarquons d'après la Fig. 3.10 que la prise en compte des composantes hors-axes dans l'évaluation de l'énergie du système vient creuser le puits, en particulier pour les volumes les plus grands où la différence de profondeur peut atteindre 100 meV/H₃S. Néanmoins, cela n'a en dernière instance que peu d'impact sur le volume de transition qui se situe autour de 85 a₀³ pour les deux modèles. Un autre point important à souligner est qu'en étudiant la projection de l'hydrogène sur l'axe S-S en fonction du volume dans le cadre du modèle tridimensionnel, et en comparant celui-ci à la position d'équilibre de l'hydrogène dans le modèle 1D (Fig. 3.10), nous voyons que le comportement de l'asymétrie du proton est très similaire dans les deux cas.

Ces remarques nous permettent de conclure que d'un point de vue uniquement structural, la qualité du modèle 1D est suffisamment bonne pour décrire la symétrisation de l'hydrogène sur l'axe S-S de manière quasi-équivalente au modèle 3D, ce qui n'était pas le cas en DFT-BLYP. Cela est dû au fait que le mouvement hors-axe du proton tel que décrit en QMC n'a pas d'impact sur la position le long de l'axe S-S si on suit la trajectoire qui minimise l'énergie. Ce comportement est tout à fait fortuit. Bien évidemment, le modèle 3D reste le plus précis entre les deux, aussi bien en BLYP qu'en QMC.

3.5.4 Comparaison entre QMC et DFT-BLYP pour le modèle 3D

Afin d'analyser plus précisément la différence entre les calculs DFT-BLYP et QMC, on prend le meilleur modèle de PES, c'est-à-dire celui 3D. Sur la Fig. 3.11 on trace l'évolution de la profondeur du puits énergétique ainsi que la projection de l'hydrogène sur l'axe S-S pour les deux méthodes.

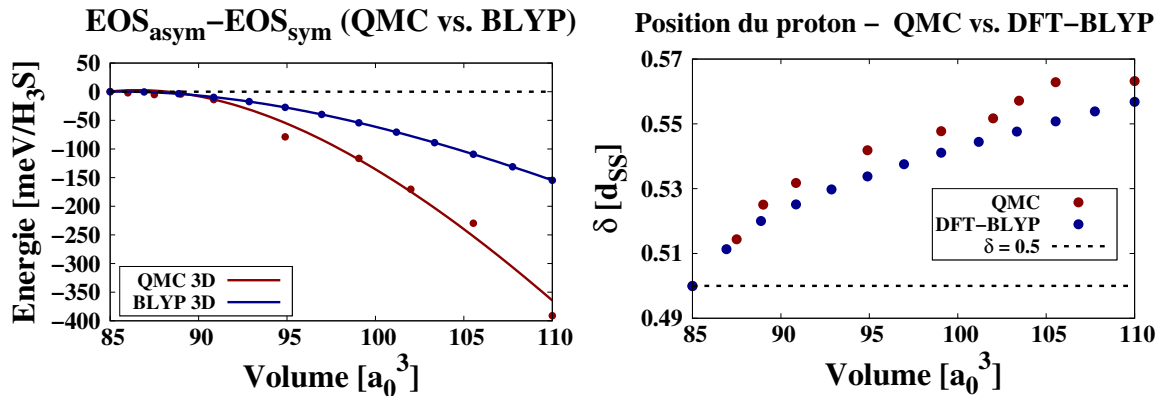


FIGURE 3.11 – Comparaison du comportement énergétique (à gauche) et structurale (à droite) entre les calculs DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge) en utilisant le PES 3D.

Comme dans le cas unidimensionnel (Sec. 3.4), on observe que les puits énergétiques correspondants aux calculs QMC sont plus profonds que ceux des calculs DFT-BLYP (jusqu'à deux fois plus). Cependant, le volume de transition, pour lequel cette différence s'annule, n'en est affecté que de manière marginale, ce qui se traduit, comme on le voit sur la Fig. 3.11, par un comportement plus abrupte pour les calculs QMC. En outre, comme déjà souligné dans la section précédente, les hydrogènes sont plus excentrés en QMC qu'en DFT-BLYP dans la phase asymétrique à volume fixé.

Ainsi, bien qu'en fournissant des volumes critiques équivalents, le comportement établi par l'étude de la transition structurale de ce système diffère, et ne rend donc pas compte de la même dynamique selon l'approche utilisée pour décrire les interactions électroniques et en particulier les corrélations. Cela montre l'importance de traiter avec précision les corrélations électroniques, qui ont un impact non-négligeable sur le PES et l'EOS correspondants. Ces valeurs sont reportées sur la Fig. 3.12 et dans la Tab. 3.3.

Modèle 3D	DFT-BLYP	QMC
$V_c [a_0^3]$	85	85
$P_c [\text{GPa}]$	263	238

TABLE 3.3 – Table résumé des volumes et pressions de transition pour les PES 3D obtenus par ajustement des données DFT-BLYP et QMC.

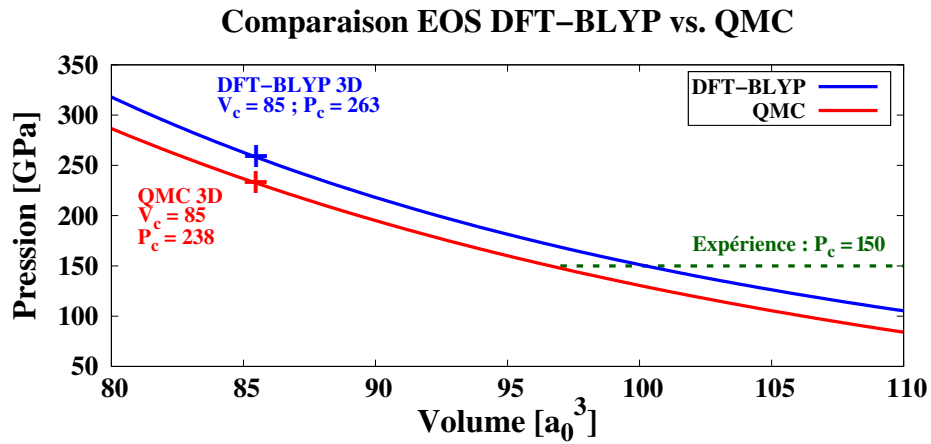


FIGURE 3.12 – Résumé des volumes et pressions de transition pour les modèles DFT-BLYP et QMC 3D affichés sur les EOS déterminées précédemment.

3.6 Conclusions

En prenant appui sur la méthode d'interpolation développée dans le Chapitre 2 pour la DFT, nous avons pu dans un premier temps construire une équation d'état Rose-Vinet $P = P(V)$ qui permet de décrire l'évolution de la pression du système en fonction du volume sur la base des calculs QMC. Ce premier résultat a mis en évidence une première différence de comportement entre les calculs en champ moyen DFT, qui reposent sur l'approximation des corrélations électroniques par une fonctionnelle (ici BLYP), et les calculs QMC qui reposent sur une description précise et explicite des corrélations et des interactions électroniques. Ainsi, nous avons pu voir (Fig. 3.12) que sur toute la plage de volumes analysés ici, la pression est surestimée dans les calculs DFT-BLYP ce qui conduit également à une surestimation de la pression de transition.

La seconde partie de cette étude est consacrée à la détermination des volume et pression de transition (V_c, P_c) par une étude du paysage énergétique du système. En raison du coût important des calculs QMC, nous avons utilisé des modèles simplifiés, unidimensionnel et tridimensionnel, déjà exploités dans le chapitre précédent, et basés sur l'ajustement d'une forme fonctionnelle du potentiel à partir d'un jeu limité de données de l'espace des configurations ioniques. Nous avons ainsi pu montrer que pour le PES le plus précis, c'est-à-dire celui 3D, la transition structurale entre les phases R3m et Im $\bar{3}$ m se situe en QMC autour du volume $V_c = 85 a_0^3$, ce qui correspond à une pression d'environ 238 GPa.

Ce résultat est important au regard de la littérature puisqu'il est - à notre connaissance - le premier à aller dans ce sens dans le cadre de la théorie QMC. En effet, de précédents travaux réalisés par S. Azadi *et al.* (2017) avaient montré, par une étude enthalpique des différentes structures et stoechiométries du sulfure d'hydrogène, que la phase Im $\bar{3}$ m restait la structure cristalline privilégiée par le système H₃S sur toute la plage de pressions étudiées, ce qui venait alors contredire les calculs DFT (PBE ou BLYP) [95]. Nous montrons, par contre, que la structure R3m est bien accessible dans cette même gamme de pressions, avec une transition entre les phases R3m et Im $\bar{3}$ m qui a lieu pour un volume équivalent à celui que nous avons déterminé via les calculs BLYP, mais pour une pression différente.

Cependant, les calculs QMC et DFT-BLYP montrent des comportements différents, qui apparaissent dans l'équation d'état et dans l'évolution du PES. Deux différences significatives émergent : la profondeur du puits et la position des hydrogènes par rapport aux centres des liaisons S-S dans la phase asymétrique, comme nous l'avons souligné dans la Sec. 3.5.4. Même si les deux méthodes ne sont visiblement pas équivalentes, elles donnent sensiblement les mêmes volumes de transition. Si cela n'a pas d'influence pour l'évaluation du volume critique dans un cadre de noyaux statiques, on s'attend à relever des différences lorsque nous étudierons les effets quantiques nucléaires qui dépendent de la forme globale du PES et non pas que de son minimum.

À ce titre enfin, et comme nous le voyons dans la Tab. 3.3, les pressions de transition théoriques que nous obtenons sont encore très éloignées de la pression expérimentale pour laquelle la T_c est maximale. Jusqu'à maintenant, nous avons considéré les noyaux du système dans un cadre classique et statique. Si cela suffit pour décrire correctement certains aspects de nombreux systèmes en physique du solide, il est évident ici que cette approche

n'est pas satisfaisante. Il devient alors nécessaire de recourir à une quantification du noyau et d'étudier comment ces effets quantiques viennent modifier la dynamique de la transition. C'est tout l'objet du chapitre suivant, dans lequel nous étudierons également le rôle et l'impact des phonons, médiateurs de la supraconductivité conventionnelle, afin d'avoir une description exhaustive et intégralement quantique du cristal H_3S .

EFFETS QUANTIQUES NUCLÉAIRES

4.1	Introduction et motivations	104
4.2	<i>Path Integral Molecular Dynamics</i> (PIMD)	106
4.2.1	Formalisme des intégrales de chemin et isomorphisme . .	106
4.2.2	Dynamique de Langevin	108
4.3	Phonons	111
4.3.1	Description classique	111
4.3.2	Description quantique	112
4.4	Résultats	114
4.4.1	Modélisation de la symétrisation du proton par DFT-BLYP	115
4.4.2	Modélisation de la symétrisation du proton par QMC . . .	125
4.4.3	Comparaison DFT-BLYP et QMC	128
4.5	Effet isotopique	131
4.5.1	Transition par étude de la distribution du proton	131
4.5.2	Transition par étude des fluctuations quantiques locales .	133
4.6	Conclusions	134

4.1 Introduction et motivations

Nous nous sommes restreints jusqu'à présent à une étude énergétique et structurale à température nulle et à noyaux classiques (de masse infinie). On s'intéresse dans ce chapitre au problème des effets quantiques des noyaux (*Nuclear Quantum Effects*, NQE) et aux propriétés vibrationnelles du réseau à température nulle et, dans certain cas, à température finie. Comme étudié dans les chapitres précédents, en vue de décrire l' H_3S de manière précise et ainsi reproduire ou éclaircir les résultats expérimentaux [1] concernant l'évaluation de la pression de transition, une description classique des noyaux n'est pas suffisante, en particulier pour les systèmes à base d'hydrogène, largement étudiés dans la littérature [168-171].

La façon la plus simple de décrire les vibrations d'un réseau est de considérer les particules liées entre elles par le biais d'un potentiel quadratique : c'est l'approximation harmonique. Considérons un potentiel $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_M)$ décrivant le paysage énergétique (PES) dans lequel les M noyaux du système évoluent et interagissent. Par un développement de Taylor, on peut développer ce potentiel au second ordre comme :

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_M) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2}^{3M} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{i_1} \partial q_{i_2}} \delta q_{i_1} \delta q_{i_2}, \quad (4.1)$$

où i_1 et i_2 représentent les différents noyaux en interaction selon les différentes coordonnées cartésiennes et $\delta R_\alpha = (q_\alpha - \bar{q}_\alpha)$ le déplacement d'une des composantes de la position d'un noyau par rapport à sa position d'équilibre. L'ensemble des dérivées secondes dans la somme est appelé matrice des constantes de forces et nous sera utile dans la suite.

Dans le cadre où le noyau est délocalisé, le développement ci-dessus ne permet plus de décrire précisément les interactions entre particules car les termes d'ordres supérieures deviennent nécessaires. Il s'agit alors de tenir compte des effets anharmoniques quantiques en traitant le potentiel U dans sa complexité et en travaillant directement avec la fonction d'onde ou la matrice de densité quantique.

Considérons l'hamiltonien de notre système :

$$H = - \sum_i^M \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_M). \quad (4.2)$$

Au vu de sa nature à plusieurs corps, il est impossible de diagonaliser H et ainsi avoir accès à sa fonction d'onde exacte. Dans cette thèse, nous utiliserons la diagonalisation exacte seulement dans le cas d'une particule à une dimension (potentiel U^{1D}). Autrement l'approche utilisée, est celle d'échantillonnage de la fonction de partition quantique à température finie via une dynamique moléculaire, basée sur les intégrales de chemin introduites par R. Feynman [172]. Cette approche utilise une analogie mathématique, un *isomorphisme*, où chaque noyau quantique est remplacé par un système classique constitué de nombreuses particules virtuelles liées entre elles par des oscillateurs harmoniques. Cette méthode, ap-

pelée *Path Integral Molecular Dynamics* (PIMD) [173-175], est robuste et permet de décrire à la précision souhaitée la dynamique du proton ou des noyaux plus lourds, en tenant compte des effets quantiques.

La matrice densité quantique alors échantillonnée nous permettra de mieux situer la transition entre la phase symétrique et celle asymétrique d'H₃S. Une des définitions que nous utiliserons pour cette transition sera le passage d'une distribution unimodale à bimodale pour le proton quantique. La transition d'une distribution unimodale à bimodale engendre une augmentation des fluctuations en *temps imaginaire* (c'est-à-dire entre les particules virtuelles dans lesquelles un noyau quantique est décomposé). Ces fluctuations peuvent être définies comme susceptibilité quantique locale. Nous proposerons ainsi une deuxième sonde afin de localiser la transition, basée sur la présence d'un pic dans la susceptibilité quantique.

Nous verrons enfin comment il est possible d'étudier ce système via le spectre phononique, calculée sur la base des trajectoires générées par dynamique moléculaire. En comparant les résultats obtenus via le potentiel électronique $3M$ -dimensionnel *ab initio* U à ceux obtenus à partir des potentiels de dimensions réduites $U_{\text{DFT}}^{\{1,3\}D}$ en DFT-BLYP (cf. le Chap. 2), on démontrera la validité de ces modèles dans le cadre dynamique. Cela nous permettra alors d'utiliser les potentiels électroniques $U_{\text{QMC}}^{\{1,3\}D}$ générés en QMC (cf. le Chap. 3) pour décrire la partie électronique et comparer les résultats des deux théories en tenant compte des NQE.

Dans la Sec. 4.2, nous développerons l'aspect théorique derrière l'algorithme de dynamique moléculaire par intégrales de chemin (PIMD) - incluant également la dynamique de Langevin à la Sec. 4.2.2 - avant de montrer dans la Sec. 4.3 comment calculer les phonons à partir des trajectoires PIMD. On verra notamment Sec. 4.3.2 qu'il est possible de les déterminer de manière très précise en tenant naturellement compte des effets anharmoniques quantiques. Les résultats seront présentés puis comparés dans les Sec. 4.4.1 et 4.4.2 à partir des potentiels électroniques DFT-BLYP et QMC respectivement. Enfin, après une étude de l'effet isotopique dans ce système à la Sec. 4.5, nous concluons finalement sur cette approche et ses résultats à la Sec. 4.6.

4.2 Path Integral Molecular Dynamics (PIMD)

4.2.1 Formalisme des intégrales de chemin et isomorphisme

Afin d'échantillonner la distribution quantique du proton et ainsi déterminer le volume de transition, on utilisera la PIMD, qui repose sur l'isomorphisme (ou le *mapping*) entre la description quantique d'une particule réelle et la description classique d'un polymère fermé de particules virtuelles reliées entre elles par des liaisons harmoniques.

Pour illustrer et décrire cette méthode, considérons ici un système quantique simple composé d'une particule de masse m plongée dans un potentiel $U(x)$ unidimensionnel. Ce système peut alors être décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(x) = K + U, \quad (4.3)$$

où p est l'impulsion de la particule, x sa position, m sa masse et K l'opérateur d'énergie cinétique.

Dans une approche statistique quantique, on s'intéresse à la fonction de partition canonique Z du système, définie comme la trace de l'opérateur $e^{-\beta H}$. En introduisant la température T , via $\beta = 1/k_B T$, où $k_B = 3.166815 \times 10^{-6} \text{ Ha} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, on a alors :

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} (e^{-\beta H}) = \int dx \langle x | e^{-\beta H} | x \rangle \\ &= \int dx \langle x | e^{-\beta(K+U)} | x \rangle. \end{aligned} \quad (4.4)$$

En général, les opérateurs K et U ne commutent pas. Néanmoins, on peut utiliser la décomposition de Trotter [161, 162] :

$$e^{\lambda(A+B)} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[e^{\frac{\lambda}{2P} B} e^{\frac{\lambda}{P} A} e^{\frac{\lambda}{2P} B} \right]^P. \quad (4.5)$$

En utilisant alors cette relation dans l'Eq. 4.4, on a :

$$\begin{aligned} Z &= \lim_{P \rightarrow \infty} \int dx \langle x | \left[e^{-\frac{\beta}{2P} U} e^{-\frac{\beta}{P} K} e^{-\frac{\beta}{2P} U} \right]^P | x \rangle \\ &= \lim_{P \rightarrow \infty} \int dx_1 \dots dx_P \left[\prod_{i=1}^P \langle x_i | \left[e^{-\frac{\beta}{2P} U} e^{-\frac{\beta}{P} K} e^{-\frac{\beta}{2P} U} \right] | x_{i+1} \rangle \right]_{x_{P+1}=x_1}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

où l'on a utilisé l'opérateur identité $I = \int dx |x\rangle \langle x|$ pour introduire les différents termes x_i . En utilisant à présent l'opérateur identité $I = \int dp |p\rangle \langle p|$ pour évaluer l'élément de matrice $\langle x_i | \left[e^{-\frac{\beta}{2P} U} e^{-\frac{\beta}{P} K} e^{-\frac{\beta}{2P} U} \right] | x_{i+1} \rangle$, en particulier le terme en K dont $|p\rangle$ est un vecteur propre, on a alors :

$$\begin{aligned}
 \langle x_i | e^{-\frac{\beta}{P}K} | x_{i+1} \rangle &= \int dp \langle x_i | p \rangle \langle p | e^{-\frac{\beta}{P}K} | x_{i+1} \rangle \\
 &= \int dp e^{-\beta p^2 / 2mP} \langle x_i | p \rangle \langle p | x_{i+1} \rangle \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int dp e^{-\beta p^2 / 2mP} e^{ip(x_i - x_{i+1})} \\
 &= \left(\frac{mP}{2\pi\beta} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mP}{2\beta} (x_{i+1} - x_i)^2 \right]. \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

On a donc pour l'élément de matrice complet $\langle x_i | \left[e^{-\frac{\beta}{2P}U} e^{-\frac{\beta}{P}K} e^{-\frac{\beta}{2P}U} \right] | x_{i+1} \rangle$:

$$\langle x_i | \left[e^{-\frac{\beta}{2P}U} e^{-\frac{\beta}{P}K} e^{-\frac{\beta}{2P}U} \right] | x_{i+1} \rangle = \left(\frac{mP}{2\pi\beta} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mP}{2\beta} (x_{i+1} - x_i)^2 - \frac{\beta}{2P} (U(x_i) + U(x_{i+1})) \right]. \tag{4.8}$$

En définissant la fréquence $\omega_P = \sqrt{P}/\beta$ et le potentiel effectif :

$$U_{eff}(x_1, \dots, x_P) = \sum_{i=1}^P \left[\frac{1}{2} m \omega_P^2 (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{P} U(x_i) \right]_{x_{P+1}=x_1}, \tag{4.9}$$

la fonction de partition Eq.4.6 s'écrit alors :

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{mP}{2\pi\beta} \right)^{P/2} \int dx_1 \dots dx_P e^{-\beta U_{eff}(x_1, \dots, x_P)}. \tag{4.10}$$

On reconnaît la fonction de partition d'un système classique composé de P particules, liées entre elles de manière cyclique ($x_{P+1} = x_1$) par des oscillateurs harmoniques de fréquence ω_P (Fig.4.1), soumis à un potentiel externe U .

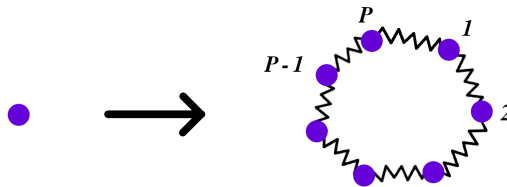


FIGURE 4.1 – Illustration de l'isomorphisme entre une particule quantique que l'on cherche à décrire (à gauche) et le système utilisé en pratique dans la dynamique moléculaire, composé de P beads, liés entre eux par des oscillateurs harmoniques de fréquence ω_P .

Dans la suite, ces particules virtuelles seront appelées des *beads*. L'avantage de ce mapping est que l'on peut alors décrire un système quantique par une fonction de partition qui

peut être échantillonnée exactement par dynamique moléculaire classique, dont on développera la méthode dans la section suivante. Dans la pratique, il est évidemment impossible de considérer une infinité de beads. Néanmoins, comme nous le développerons dans la Section 4.4.1, on peut choisir P d'une telle manière que les quantités cibles soient à convergence, selon les systèmes et la précision souhaitée. L'ordre de grandeur typique pour P varie de quelques dizaines de beads à quelques centaines.

4.2.2 Dynamique de Langevin

Le but de la dynamique moléculaire est d'introduire une dynamique temporelle où l'on laisse le système évoluer et ainsi échantillonner la densité de probabilité quantique. En effet, on s'intéresse ici à estimer certaines grandeurs physiques qui requièrent l'évaluation de la moyenne d'ensemble de l'observable associée. Considérons l'observable générique \mathcal{O} associée à la grandeur physique O , on a alors :

$$O \equiv \langle \mathcal{O} \rangle = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q}\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (4.11)$$

L'ensemble (\mathbf{p}, \mathbf{q}) est appelé *l'espace des phases*, dans lequel évolue le système, régi et caractérisé par la densité de probabilité ρ associée à l'ensemble canonique, où \mathbf{q} est le vecteur des positions et \mathbf{p} le vecteur des impulsions.

Une façon pour ce faire est d'exploiter une propriété résultante du théorème d'ergodicité qui introduit une équivalence entre la moyenne temporelle et la moyenne dans l'espace des phases :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathcal{O} \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \mathcal{O}(\mathbf{p}(t'), \mathbf{q}(t')) \quad (4.12)$$

$$= \int d\mathbf{p}d\mathbf{q}\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})\mathcal{O}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)), \quad (4.13)$$

où $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ est la trajectoire du système dans l'espace des phases.

Le but est alors d'échantillonner notre fonction de partition en temps, afin d'accéder à la moyenne thermodynamique statique de l'observable \mathcal{O} . La méthode couramment utilisée pour ce faire consiste à discrétiser le temps en pas finis Δt et à résoudre à chaque instant t_i les équations du mouvement pour toutes les particules du système en considérant les interactions entre chacune d'elle. C'est la dynamique moléculaire (*Molecular Dynamics*, MD).

En fonction du système, i.e. du nombre d'atomes, de la complexité des interactions entre ceux-ci, du temps sur lequel on souhaite étudier la dynamique, ces calculs peuvent s'avérer particulièrement lourds et coûteux. Pour cette raison on utilise alors des potentiels effectifs optimisés pour chaque système afin de décrire les interactions entre les atomes, selon la précision requise.

L'approche que l'on va utiliser et développer ci-après fait appel aux équations de Langevin (Eq. 4.19 et 4.20) qui exploitent le théorème de fluctuation-dissipation (FDT) [176] pour thermaliser le système à une température cible T . La dynamique associée à ce thermostat est appelée dynamique de Langevin (LD) que l'on va détailler dans la suite en partant du cas le plus simple, celui classique. Considérons un système constitué de M particules de masse m_i soumises à un potentiel U . L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_i^{3M} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, q_2, \dots, q_{3M}). \quad (4.14)$$

Afin de simplifier les équations et sans perte de généralité, on peut appliquer les transformations suivantes :

$$q_i = q_i^0 \sqrt{m_i}, \quad (4.15)$$

$$p_i = \frac{p_i^0}{\sqrt{m_i}}, \quad (4.16)$$

$$\eta_i = \eta_i^0 \sqrt{m_i}, \quad (4.17)$$

$$f_i = \frac{f_i^0}{\sqrt{m_i}}, \quad (4.18)$$

où $\{q_i^0, p_i^0, \eta_i^0, f_i^0\}_{3M}$ décrivent les variables originales et $\{q_i, p_i, \eta_i, f_i\}_{3M}$ les variables que nous allons utiliser dans la suite. On peut alors écrire les équations de la dynamique de Langevin [177] comme il suit :

$$\dot{\mathbf{p}} = \gamma \mathbf{p} + \mathbf{f}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\eta}(\mathbf{t}), \quad (4.19)$$

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p}, \quad (4.20)$$

où $\mathbf{f} = -\nabla U$ est le vecteur force dérivé du potentiel U , obtenu par modélisation d'un champ de forces ou déterminé directement par des calculs *ab initio* (DFT ou QMC). Les termes de frictions γ et de force aléatoire $\boldsymbol{\eta}$ ont pour rôle d'assurer que l'ensemble statistique alors décrit est canonique. Comme nous le disions plus-haut, la température T est imposée au système grâce au théorème de fluctuation-dissipation dans le terme de friction $\gamma = \frac{\alpha}{2k_B T}$, où α est la matrice de covariance que l'on peut prendre locale en temps. Elle est liée à $\boldsymbol{\eta}$ selon la relation suivante :

$$\alpha_{i,j} \delta(t - t') = \langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle, \quad (4.21)$$

Elle dépend des forces aléatoires de type bruit blanc, de sorte à ce que la dynamique du système se maintienne à une température constante et ne s'amortisse pas sous la friction modulée par γ .

Cette approche est compatible avec la formulation en intégrales de chemin pour décrire les noyaux quantiques [91, 178] telle que décrite précédemment. Dans une autre mesure, elle est aussi aisément implémentable pour des calculs QMC [91] dont les forces sont intrinsèquement bruitées. Dans notre cas, on considérera un potentiel classique U dérivé des calculs électroniques des précédents chapitres.

L'algorithme utilisé dans cette thèse pour intégrer les équations de la dynamique de Langevin dans le cas quantique, est l'algorithme de Ornstein-Uhlenbeck (PIOUD, pour Path Integral Ornstein-Uhlenbeck Dynamics) [91]. Plus particulièrement, il découle de l'intégration des équations du mouvement qui régissent la dynamique de la densité de probabilité $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ via une approche *liouvillienne*. L'opérateur de Liouville pour une dynamique moléculaire d'intégrales de chemin dans la formalisme de Langevin est le suivant :

$$\mathcal{L} = \sum_i^{3MP} \left[\mathcal{F}_i \partial_{p_i} + p_i \partial_{q_i} - \sum_j^{3MP} \gamma_{ij} (\partial_{p_i} p_j + k_B T P \partial_{p_i} \partial_{p_j}) \right], \quad (4.22)$$

où les sommes sur i et j parcourent les particules et beads tous confondus et \mathcal{F} décrit la force généralisée dérivant des potentiels en jeu. L'équation différentielle de Fokker-Planck qui décrit l'évolution de la densité $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ étant linéaire en temps, on a alors $\rho(t + \Delta t) = e^{-\mathcal{L}\Delta t} \rho(t)$. Les deux premiers termes de l'Eq.4.22 décrivent l'évolution de l'hamiltonien, les deux suivants celui du thermostat.

Du fait des différentes échelles d'énergie en jeu dans le système, i.e. la contribution du PES et les contributions harmoniques des beads, on a intérêt à séparer ces contributions afin d'optimiser l'intégration de sa dynamique. On peut ainsi écrire $\mathcal{F}_i = f_i^{\text{BO}} + f_i^{\text{harm}}$ où $f_i^{\text{BO}} = -\partial_i \tilde{U}$ et $\tilde{U} = \sum_j^P U(q_1^{(j)}, \dots, q_{3M}^{(j)})$. De la même manière, on séparera la matrice de friction qui apparaît dans l'Eq. 4.22 en écrivant $\gamma = \gamma^{\text{BO}} + \gamma^{\text{harm}}$. Cette séparation permet l'utilisation des valeurs d'amortissement optimales pour la partie physique Born-Oppenheimer (BO) pour la partie harmonique des polymères.

Finalement, on peut réécrire l'opérateur de Liouville Eq. 4.22 comme une somme des deux contributions que l'on développe ainsi :

$$\mathcal{L}^{\text{harm}} = \sum_i \left[f_i^{\text{harm}} \partial_{p_i} + p_i \partial_{q_i} - \sum_j \gamma_{ij}^{\text{harm}} (\partial_{p_i} p_j + k_B T P \partial_{p_i} \partial_{p_j}) \right], \quad (4.23)$$

$$\mathcal{L}^{\text{BO}} = \sum_i \left[f_i^{\text{BO}} \partial_{p_i} - \sum_j \gamma_{ij}^{\text{BO}} (\partial_{p_i} p_j + k_B T P \partial_{p_i} \partial_{p_j}) \right]. \quad (4.24)$$

On peut alors décomposer l'opérateur d'évolution grâce à la factorisation de Trotter :

$$e^{\mathcal{L}\Delta t} \approx e^{\mathcal{L}^{\text{BO}}\Delta t/2} e^{\mathcal{L}^{\text{harm}}\Delta t} e^{\mathcal{L}^{\text{BO}}\Delta t/2} \quad (4.25)$$

D'autres décompositions sont possibles dans l'approche liouvillienne, Ceriotti *et. al* [179] proposent par exemple une autre méthode, assez proche de la nôtre, appelée *Path*

Integral Langevin Equation (PILE), où le propagateur $\mathcal{L}^{\text{harm}}$ est à son tour décomposé telle que $e^{\mathcal{L}^{\text{harm}}} \approx e^{\mathcal{L}^0 \Delta t/2} e^{\mathcal{L}^\gamma \Delta t} e^{\mathcal{L}^0 \Delta t/2}$ où \mathcal{L}^0 propage la dynamique des oscillateurs harmoniques des beads et \mathcal{L}^γ correspond au thermostat de la dynamique de Langevin.

L'algorithme qu'on utilise a de meilleures performances [91] du fait de la factorisation de Trotter en moins dans notre cadre, factorisation qui tend à être exacte lorsque $\Delta t \rightarrow 0$. Or, dans le cas de l'approche de Ceriotti, l'opérateur \mathcal{L} étant décomposé en trois termes, $e^{\mathcal{L}}$ est alors décomposé deux fois, contre une seule dans notre cas, ce qui induit une erreur résiduelle en P^3 , avec P le nombre de beads contre une erreur en P^2 ici, ce qui nous permet d'utiliser un pas de temps Δt plus grand.

4.3 Phonons

Au-delà de l'aspect strictement structurel, il nous apparaît important de traiter de la question de la dynamique du système et en particulier des propriétés vibrationnelles du réseau. Nous montrerons dans cette partie comment il est possible de les étudier à partir des trajectoires obtenues par les calculs PIMD.

4.3.1 Description classique

L'étude des phonons revêt un intérêt particulier dans la mesure où ils jouent le rôle de sonde pour étudier et mettre en évidence les transitions de phase dynamiques et la supraconductivité dans les matériaux riches en hydrogène. Afin d'évaluer leurs propriétés, on utilisera une méthode développée pour être utilisée de manière conjointe au PIMD [106, 115]. En effet, cette méthode utilise les trajectoires issues de ces calculs. Dans le cas d'un système classique à N particules à température nulle, les phonons sont obtenus grâce à l'évaluation de la matrice des constantes de forces \bar{U} qui dérive du potentiel U selon $\bar{U}_{i_1, i_2} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2}} \right|_{\bar{x}}$ avec \bar{x} la position d'équilibre du système, i.e. le minimum du potentiel U et $i_1, i_2 \in \{1, \dots, 3M\}$ les degrés de liberté du système. En considérant maintenant le système à température finie, la matrice des constantes de forces doit être évaluée en la moyennant sur l'ensemble canonique thermalisé :

$$\bar{U}_{i_1, i_2} = \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2}} \right\rangle, \quad (4.26)$$

où $\langle \dots \rangle$ est la moyenne canonique qui peut être échantillonnée par dynamique moléculaire.

De là, pour obtenir les phonons à température finie, il ne s'agit alors que d'un problème algébrique :

$$\bar{U}_{i_1, i_2} Y_{i_2, i_3} = \omega_{i_3}^2 m_{i_1} Y_{i_1, i_3}, \quad (4.27)$$

où ω_k est la fréquence du k -ième mode phononique et Y le vecteur propre.

Il existe d'autres manières pour obtenir le spectre phononique en utilisant directement les trajectoires de la MD et sans passer par l'évaluation explicite de la matrice des constantes de forces. On utilisera ici la fonction de corrélation déplacement-déplacement :

$$\langle \delta x_{i_1} \delta x_{i_2} \rangle \approx \int d^N \mathbf{p} e^{-\beta K} \int d^N \mathbf{x} \delta x_{i_1} \delta x_{i_2} \frac{e^{-\beta/2 \delta \mathbf{x}^T \cdot U \cdot \delta \mathbf{x}}}{Z} \quad (4.28)$$

$$\approx \beta [\bar{U}^{-1}]_{i_1, i_2}. \quad (4.29)$$

Cette relation entre le corrélateur déplacement-déplacement et l'inverse de la matrice des constantes de forces devient exacte dans le cas de faibles températures et de l'approximation harmonique. Plus généralement, la fonction de corrélation déplacement-déplacement mène à l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[\langle \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{x}^T \rangle^{-1} \right]_{i_1, i_2} W_{i_2, i_3} = \omega_{i_3}^2 \left[\langle \dot{\mathbf{x}} \dot{\mathbf{x}}^T \rangle^{-1} \right]_{i_1, i_2} W_{i_2, i_3}, \quad (4.30)$$

où, d'après le théorème d'équipartition des vitesses, on a :

$$\left[\langle \dot{\mathbf{x}} \dot{\mathbf{x}}^T \rangle^{-1} \right] = m_{i_1} \beta \delta_{i_1, i_2}. \quad (4.31)$$

L'équation 4.30 a été dérivée par Martinez *et al.* [180] selon un critère de localisation du spectre des fonctions de corrélation vitesse-vitesse. Exprimée en terme de moyenne d'ensemble, elle permet à l'inverse de la formulation Eq. 4.27, de compenser les biais d'échantillonnage dus aux corrélations temporelles, intrinsèques à la dynamique moléculaire [180]. Cette compensation a lieu grâce à la présence du corrélateur vitesse-vitesse dans le terme de droite de l'Eq.4.30, comme il a été montré récemment [115].

4.3.2 Description quantique

Le formalisme que l'on vient de décrire peut être étendu au calcul des phonons dans le cadre quantique de la PIMD. Les fonctions d'autocorrélation déplacement-déplacement et vitesse-vitesse s'écrivent alors respectivement :

$$\langle \langle \delta x_{i_1} \delta x_{i_2} \rangle \rangle = \left\langle \left\langle \left(\frac{1}{P} \sum_{j_1=1}^P \delta x_{i_1}^{(j_1)} \right) \left(\frac{1}{P} \sum_{j_2=1}^P \delta x_{i_2}^{(j_2)} \right) \right\rangle \right\rangle, \quad (4.32)$$

$$\langle \langle \dot{x}_{i_1} \dot{x}_{i_2} \rangle \rangle = \left\langle \left\langle \left(\frac{1}{P} \sum_{j_1=1}^P \dot{x}_{i_1}^{(j_1)} \right) \left(\frac{1}{P} \sum_{j_2=1}^P \dot{x}_{i_2}^{(j_2)} \right) \right\rangle \right\rangle, \quad (4.33)$$

avec en indice les numéros et composantes cartésiennes des particules et en exposant les beads, où $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ indique l'échantillonnage par PIMD. Les quantités évaluées dans les

Eq. 4.32 et 4.33 sont appelées fonctions d'autocorrélation quantique de Kubo, où l'on somme sur tous les beads. De la même manière que dans l'Eq. 4.30, on peut écrire :

$$\left[\langle \langle \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{x}^T \rangle \rangle^{-1} \right]_{i_1, i_2} W_{i_2, i_3} = \omega_{\delta x \delta x}^2 \left[\langle \langle \dot{\mathbf{x}} \dot{\mathbf{x}}^T \rangle \rangle^{-1} \right]_{i_1, i_2} W_{i_2, i_3}, \quad (4.34)$$

où les fonctions de corrélation classiques sont remplacées par des fonctions de corrélation de Kubo [173, 181, 182]. Dans ce cadre, la racine des valeurs propres de l'Eq. 4.34, $\omega_{\delta x \delta x}$, peut être interprétée en première approximation comme énergie d'excitation entre mode fondamental et premier état excité phononique. Nous allons démontrer la validité de cette interprétation dans le cas simple d'un modèle 1D. En reprenant le formalisme de Kubo et le modèle 1D décrit par l'hamiltonien Eq. 4.3, la fonction de corrélation de Kubo entre deux opérateurs A et B s'écrit :

$$\begin{aligned} c_{A,B} &= \frac{1}{\beta Z} \int_0^\beta d\lambda \operatorname{Tr} [e^{-(\beta-\lambda)H} A e^{-\lambda H} B] \\ &= \frac{1}{\beta Z} \sum_{l,n} e^{-BE_l} A_{ln} B_{nl} \frac{1 - e^{-\beta\omega_{n,l}}}{\omega_{n,l}} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \sum_{l,n} c_{AB}^{(l,n)}, \end{aligned} \quad (4.35)$$

où l'on somme sur les différents états quantiques du système décrit sur une base complète $\{|n\rangle\}$, avec $\omega_{n,l} = E_n - E_l$ la différence d'énergie entre les niveau l et n , $A_{ln} = \langle l|A|n\rangle$ et $B_{ln} = \langle l|B|n\rangle$. En utilisant l'opérateur déplacement à la place de A et B et en exploitant la définition quantique des variables conjuguées $-i\hbar\dot{x} = [H, x]$, on obtient alors :

$$\omega_{\delta x \delta x}^2 = \frac{C_{\dot{x}\dot{x}}}{C_{\delta x \delta x}} = \frac{\sum_{l,n} \omega_{l,n}^2 \cdot C_{\delta x \delta x}^{(l,n)}}{\sum_{l,n} C_{\delta x \delta x}^{(l,n)}} = \sum_{l,n} \omega_{l,n}^2 \cdot d_{\delta x \delta x}^{(l,n)}, \quad (4.36)$$

avec :

$$c_{\delta x \delta x}^{(l,n)} = e^{-BE_l} \delta x_{ln} \delta x_{nl} \frac{1 - e^{-\beta\omega_{n,l}}}{\omega_{n,l}} \quad \text{et} \quad d_{\delta x \delta x}^{(l,n)} = \frac{C_{\delta x \delta x}^{(l,n)}}{\sum_{m,o} C_{\delta x \delta x}^{(m,o)}}. \quad (4.37)$$

$d_{\delta x \delta x}^{(l,n)}$ décroît rapidement (exponentiellement) en fonction des indices d'excitation. Par conséquent, $\omega_{\delta x \delta x}$ est dominée, dans la plupart des cas au 99% [115] par l'excitation à plus basse énergie, d'une telle manière que $\omega_{\delta x \delta x}^2 \approx \omega_{1,0}^2$. Cette dérivation 1D se base sur les calculs de la fonction d'autocorrélation déplacement-déplacement. Nous montrons que nous sommes ainsi capable de déterminer les fréquences phononiques du système au-delà de l'approximation harmonique [106]. On souligne ici que, dans cette dérivation, $\omega_{n,l}$ sont les différences d'énergies vibrationnelles exactes du système. Ces relations sont donc valides indépendamment de la forme du potentiel utilisé et de la température, à l'inverse du cas classique de la section précédente (Eq.4.28) où l'on a supposé un potentiel harmonique et à basse température. De manière plus générale, le spectre phononique peut alors être obtenu en dimension arbitraire grâce à la fonction de Green phononique de Matsubara [183],

définie sur la base de la fonction d'autocorrélation déplacement-déplacement ordonnée en temps imaginaire τ :

$$G_{i_1, i_2}(\tau) = -\sqrt{m_{i_1} m_{i_2}} \langle \langle \mathcal{T} \delta x_{i_1}(\tau) \delta x_{i_2}(0) \rangle \rangle, \quad (4.38)$$

avec \mathcal{T} l'opérateur d'ordre temporel. Cette fonction de Green contient toutes les informations vibrationnelles du système mais dont le spectre est difficilement évaluable en pratique par prolongement analytique. Cependant, dans le cadre de la PIMD, il est possible d'évaluer la fonction de corrélation de Kubo (telle que définie dans l'Eq. 4.32) associée :

$$\tilde{G}_{i_1, i_2} = -\beta \sqrt{m_{i_1} m_{i_2}} \langle \delta \tilde{x}_{i_1} \delta \tilde{x}_{i_2} \rangle, \quad (4.39)$$

où $\delta \tilde{x}_i = \int_0^\beta d\tau \delta x_i(\tau) / \beta$ est l'opérateur déplacement moyenné sur l'ensemble des beads. Il a été montré [106] que \tilde{G} correspond à la limite statique de la fonction de Green en Eq. ??, exprimée en fréquences de Matsubara. Ainsi, en calculant le corrélateur de l'Eq. 4.32, on obtient la composante de la fonction de Green suivante :

$$\tilde{\mathbf{G}} = -\frac{1}{\mathbf{D}^{\text{harm}} + \mathbf{\Pi}(0)} \quad (4.40)$$

où \mathbf{D}^{harm} est la matrice dynamique harmonique des phonons et $\mathbf{\Pi}(0)$ la *self-energy* des phonons dans la limite statique. En calculant l'inverse $\tilde{\mathbf{G}}^{-1}$ à l'aide de l'Eq. 4.34, il est alors possible d'avoir accès au spectre phononique complet, incluant les effets anharmoniques dans l'approximation de *self-energy* statique et en négligeant l'effet des excitations à plus haute énergie de manière analogue au cas 1D de l'Eq. 4.36.

4.4 Résultats

En comparant d'abord les calculs PIMD DFT-BLYP basés sur le modèle du potentiel U obtenu par réduction du nombre de paramètres à ceux basés sur les potentiels et forces $3M$ -dimensionnels calculés de manière *ab initio*, on éprouvera la justesse et la pertinence du modèle effectif. On comparera alors les résultats DFT-BLYP et QMC sur la base de ce modèle, les calculs complets en QMC étant inenvisageables en terme de coût de calcul. On déterminera dans les deux cas le volume et la pression de transition en vue de les comparer aux données expérimentales.

4.4.1 Modélisation de la symétrisation du proton par DFT-BLYP

Modèle unidimensionnel

Dans un premier temps, on s'intéresse à mesurer les effets quantiques nucléaires à température nulle dans le cadre du modèle à une dimension, déjà étudié et développé dans les Sections 2.5.3 et 3.4 pour la DFT et le QMC respectivement. Pour le QMC, cette méthode sera appliquée dans la section suivante.

Dans ce cadre, la distribution du proton peut être décrite par le module carré de la fonction d'onde (unidimensionnelle) du proton $|\Psi(x)|^2$. On peut alors résoudre numériquement pour chaque volume l'équation aux valeurs propres $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ où H est l'hamiltonien du système et s'écrit de la manière suivante :

$$H = \frac{p^2}{2M} + U^{1D}(x), \quad (4.41)$$

avec p l'impulsion du noyau, M la masse des trois noyaux (voir l'annexe C.1) et $U^{1D}(x)$ le potentiel modèle établi dans la Section 2.5.3 dans lequel le noyau est plongé. La résolution numérique se fait par diagonalisation exacte. L'hamiltonien de l'Eq. 4.41 est discrétisé sur une grille dont le pas est fixé à $\delta x = 10^{-4} a_0$ et de longueur suffisamment grande pour que l'état fondamental et les premiers états excités ne sortent pas en dehors de son intervalle. Cela correspond à prendre une grille de $N = 10000$ points et à diagonaliser une matrice tridiagonale d'une taille correspondante $N \times N$. On peut alors tracer les fonctions d'ondes calculées et déterminer le volume de transition au volume pour lequel la distribution passe d'une phase unimodale (proton symétrique par rapport aux atomes de soufre, phase Im $\bar{3}$ m) à une phase bimodale (proton asymétrique, phase R $\bar{3}$ m). On peut par ailleurs comparer la fonction d'onde au potentiel $U^{1D}(x)$ afin de mettre en évidence l'effet de la quantification des noyaux sur le volume de transition (Fig. 4.6). Par l'équation d'état obtenue en Section 2.5.2, on pourra associer à ce volume critique une pression critique et quantifier la différence entre transition classique et celle avec les noyaux quantiques.

Modèle tridimensionnel

On s'intéresse à présent au modèle tridimensionnel. La diagonalisation exacte étant impossible pour un système tridimensionnel, on utilisera ici la dynamique moléculaire par intégrales de chemin (PIMD) qui permet l'échantillonnage exact de la densité de probabilité quantique thermique dans la limite $\Delta t \rightarrow 0$ et $P \rightarrow \infty$. Numériquement, on se place dans un cadre où P est fini mais suffisamment grand pour s'assurer de la convergence de l'échantillonnage dans la limite $P \rightarrow \infty$. On étudie pour ce faire la convergence en énergie en fonction du nombre de beads. Le volume de référence sera fixé à $V = 110 a_0^3$, le plus grand volume de notre étude, pour lequel on s'attend à des effets quantiques nucléaires non-triviaux. On fixe la température à $T = 200$ K, ordre de grandeur typique de la T_c dans l' H_3S , ce qui permet une comparaison directe avec l'expérience. Par ailleurs, on s'attend qu'à haute température, les effets quantiques s'amoindrissent et requièrent alors un nombre de

beads plus restreint par rapport aux calculs à plus faibles températures. Ces résultats sont reportés sur la Fig. 4.2.

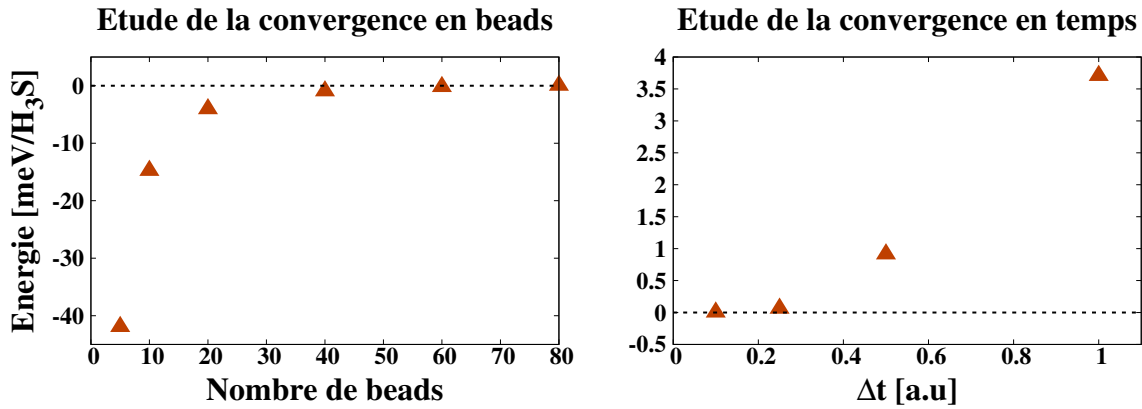


FIGURE 4.2 – Étude de la convergence de l'énergie du système en fonction du nombre de beads (à gauche) et du pas de temps (à droite), réalisée pour un volume $V = 110 a_0^3$ à 200 K et estimée grâce au théorème du viriel [184]. L'énergie calculée pour 80 beads et pour un pas de temps $\Delta t = 0.1$ est utilisée comme énergie de référence pour l'étude de la convergence. On choisit pour les calculs un nombre de beads $P = 40$ et un pas de temps $\Delta t = 0.25$.

On réalise la même analyse pour déterminer le pas de temps Δt optimal (Fig. 4.2), c'est-à-dire un pas de temps suffisamment petit de sorte à tendre vers la limite où l'Eq. 4.25 est vérifiée, mais suffisamment grand pour que le temps de calcul reste raisonnable. Dans tous les calculs, la masse considérée est celle des trois noyaux d'hydrogène (voir l'annexe C.1).

Modèle *ab initio*

Dans ce modèle, le potentiel et les forces utilisés sont déterminés par calcul *ab initio* DFT pour chaque configuration donnée. Cette comparaison permettra de comprendre si l'échantillonnage 1D et 3D des modèles effectifs des Sections 2.5.3 et 2.5.4 est pertinent par rapport à l'échantillonnage du paysage complet $3M$ -dimensionnel, où M est le nombre des noyaux dans le système.

De la même manière que dans la Section 2.5.4, on utilisera la fonctionnelle BLYP [120, 121], le PP de type ccECP [127] pour le soufre et le PP coulombien pour l'hydrogène. Dans ces simulations, l'énergie de cut-off est fixée à 90 Ry (420 Ry pour la densité de charge) et le smearing gaussien fixé à 0.03 Ry. Les calculs PIMD sont réalisés en utilisant des supercellule de taille $2 \times 2 \times 2$ dans l'espace réel, contenant donc chacun 32 atomes. La taille de la grille de l'espace réciproque correspondant sera fixée à $9 \times 9 \times 9$.

Transition par étude des phonons

Comme mentionné en Section 4.3.1, les phonons étant une sonde privilégiée dans l'étude des transitions structurales dynamiques et de la supraconductivité de type BCS, on s'intéresse ici à l'étude de leur dispersion dans le but d'identifier une signature de la transition $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$. On se place dans un premier temps dans l'approximation harmonique. On trace la dispersion phononique calculée à partir de la matrice des forces de l'Eq. 4.1 et on étudie son évolution en fonction du volume de la cellule d' H_3S (Fig. 4.3).

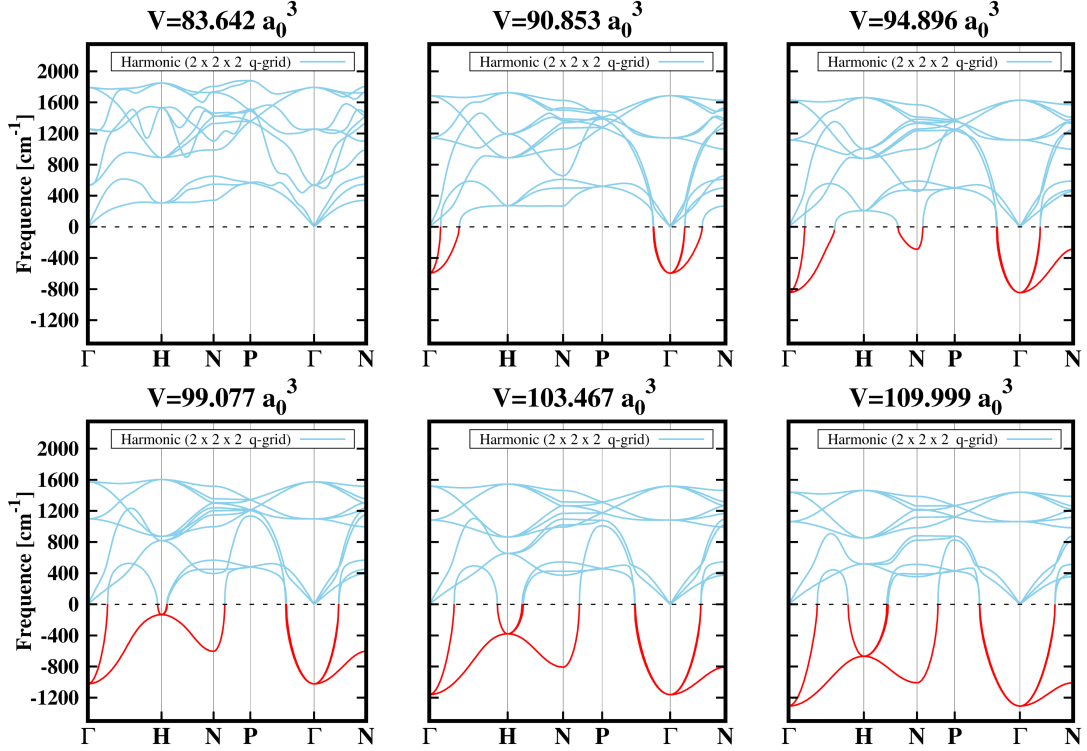


FIGURE 4.3 – Courbes de dispersion phononique dans l'approximation harmonique pour différents volumes d' H_3S . Les branches phononiques ont été interpolées sur la base d'une grille de point- q de taille $2 \times 2 \times 2$. Les modes de fréquence imaginaires (représentés ici par des valeurs négatives), indicateurs d'une instabilité, sont mis en évidence en rouge.

Dans ce cadre, on peut observer des modes d'abord positifs à faible volume, ensuite négatifs (représentés ici en rouge) quand ils correspondent à une solution imaginaire. Ce changement apparaît entre le volume $V = 83.642 a_0^3$ et $90.853 a_0^3$. Cela indique une instabilité structurale où la courbure du potentiel devient négative. Cette transition est censée avoir lieu entre ces deux volumes, proche du volume critique trouvé de manière classique en Section 2.5.4.

On remarque que ces instabilités se situent au point Γ et peuvent donc être décrites dans la cellule unitaire par le déplacement des sites en son sein. Par ailleurs, on remarque également qu'à Γ , ces modes instables sont trois fois dégénérés. Chacun d'entre eux représente en effet le déplacement d'un proton selon sa direction d'instabilité qui pointe vers l'un des sulfures premiers voisins.

Sur la Fig. 4.4, on trace à présent les courbes de dispersion phononique en tenant compte des effets anharmoniques, définies comme spectre à basse énergie de la fonction de Green en Eq. 4.40. On observe ici un assouplissement des modes phononiques au lieu de l'instabilité illustrée dans la Fig. 4.3. L'assouplissement étant progressif, il nous est ainsi impossible de conclure à une transition à partir de ce spectre.

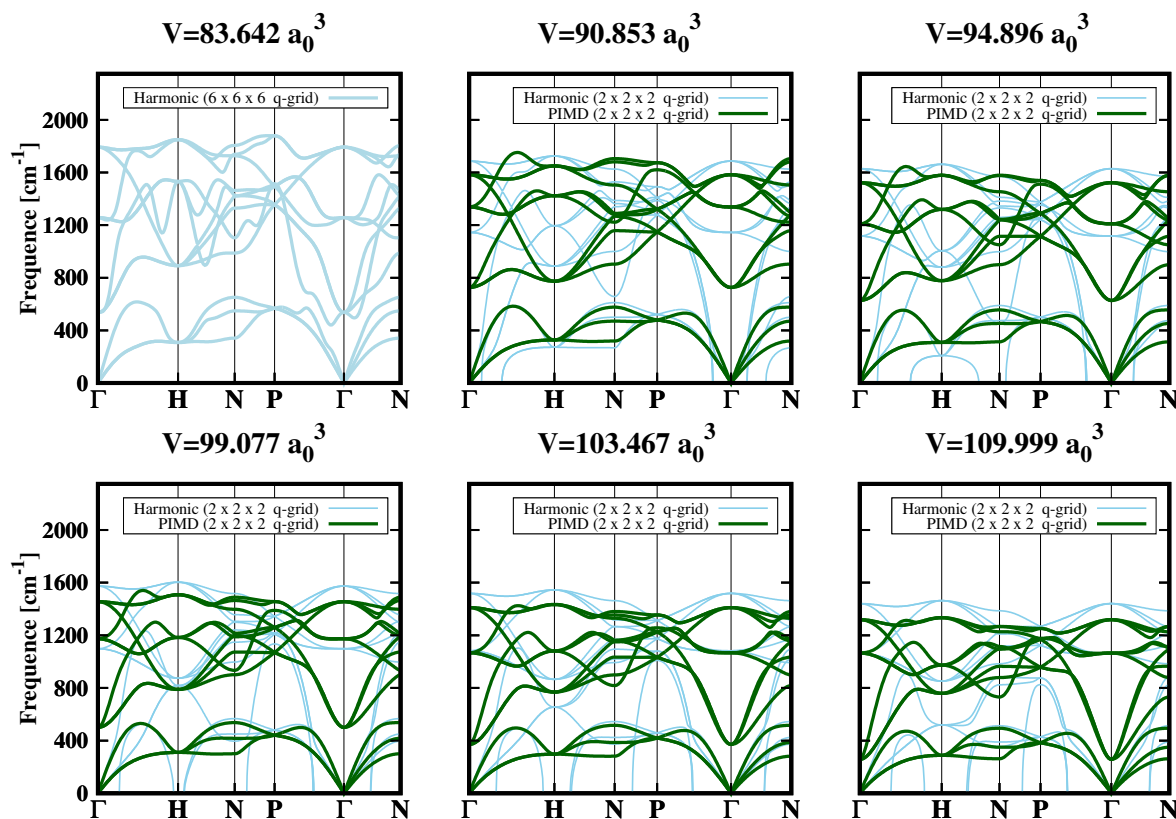


FIGURE 4.4 – Spectre vibrationnelles pour différents volumes obtenus par PIMD à 200 K (en vert) selon la méthode décrite Section 4.3 comparé aux branches vibrationnelles dans l'approximation harmonique (en bleu clair). Ici, aucun mode imaginaire n'est observé (à l'inverse de la Fig. 4.3) et l'ont ne peut donc pas conclure à une transition à partir de ces données.

En effet, ce spectre anharmonique est toujours défini positif, comme il doit l'être, et ne présente donc aucune instabilité. Ce résultat montre l'échec de l'approximation harmonique dans ce contexte où les effets anharmoniques quantiques sont dominants. Afin de mieux étudier le comportement des fréquences relatives au déplacement des protons à Γ , on trace les valeurs de ces fréquences en fonction du volume à 200 K, tout en comparant les différents modèles et approximations (Fig. 4.5). On considère alors les modèles *ab initio*, unidimensionnel et tridimensionnel.

Le modèle 3D est résolu par PIMD et les phonons anharmoniques sont calculés selon la fonction de Green décrite à la Section 4.3.2. En revanche, ceux du modèle 1D sont calculés comme différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de l'hamiltonien Eq. 4.41, selon ce qui a été esquissé dans l'exemple 1D proposé dans la Section 4.3.2. Dans les modèles *ab initio* et 3D, où plusieurs modes sont présents, on prend dans la comparaison ceux non-acoustiques de plus basses énergies.

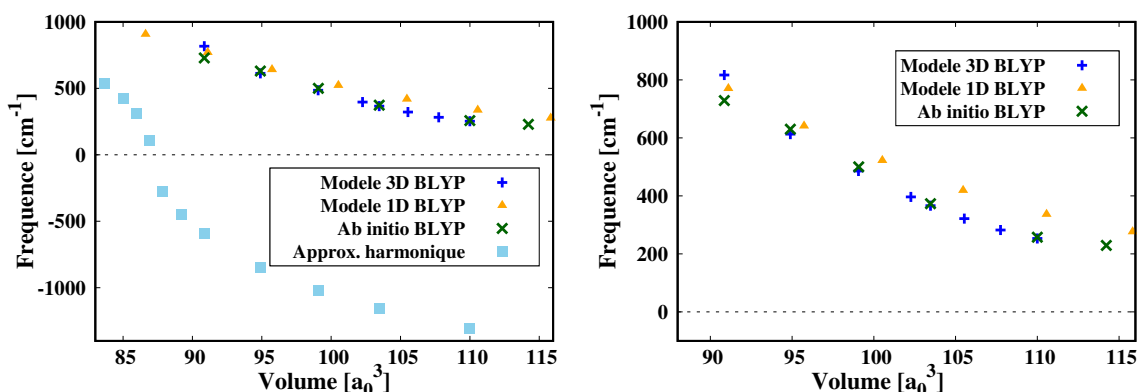


FIGURE 4.5 – Comparaison des fréquences à Γ pour le mode de shuttling faisant intervenir le déplacement du proton le long de l'axe S-S (qui est représenté en rouge Fig. 4.3) pour différents volumes et les différents modèles utilisés. À gauche, la comparaison avec l'approximation harmonique, à droite sans.

Comme mentionné précédemment, l'instabilité (phonons imaginaires) est claire dans le cadre de l'approximation harmonique dont on peut estimer la transition autour de $V = 86.5 a_0^3$. Cette instabilité harmonique est liée à un changement de courbure du potentiel, et peut donc être associée à la transition structurale "classique", étudiée dans les chapitres précédents. Dans le cas des calculs PIMD quantiques, dont on remarque par ailleurs l'accord entre le modèle tridimensionnel et le modèle *ab initio*, il est impossible de conclure à une transition par le biais des phonons. On remarque également que le modèle 1D donne des résultats proches des calculs *ab initio*, particulièrement pour les plus petits volumes, mais qu'il n'est pas aussi précis que le modèle 3D. En effet, le modèle 1D donne des fréquences de vibration légèrement plus élevées que dans le cas 3D pour les plus grands volumes. Cela est à mettre en relation avec la sous-estimation de la barrière entre les phases symétrique et asymétrique, comme on l'a vu dans les Sec. 2.6 en comparant les deux modèles.

Transition par étude de la distribution du proton

Nous avons vu que la transition structurale d' H_3S ne peut pas être détectée directement par l'étude des phonons si on inclut proprement les effets anharmoniques quantiques. Afin d'étudier la transition structurale en tenant compte des effets quantiques nucléaires, on peut alors explorer la possibilité de prendre la distribution du proton comme sonde physique afin de situer la transition. On s'intéresse d'abord au cas unidimensionnel où le proton est confiné sur l'axe S-S, représenté dans la Fig. 4.6.

Grâce à cette représentation, on peut facilement voir l'effet de la quantification des noyaux. En effet, là où dans les chapitres précédents nous estimions la transition par étude du paysage énergétique (correspondant au trait pointillé bleu dans la Fig. 4.6), dans le cas des noyaux, la transition peut être estimée en déterminant le volume pour lequel la fonction d'onde (en vert) passe d'une phase unimodale à une bimodale. On observe alors que dans le cas classique, la transition apparaît autour du volume $94.896 a_0^3$ là où dans le cas quantique elle se situe plutôt autour du volume $103.467 a_0^3$.

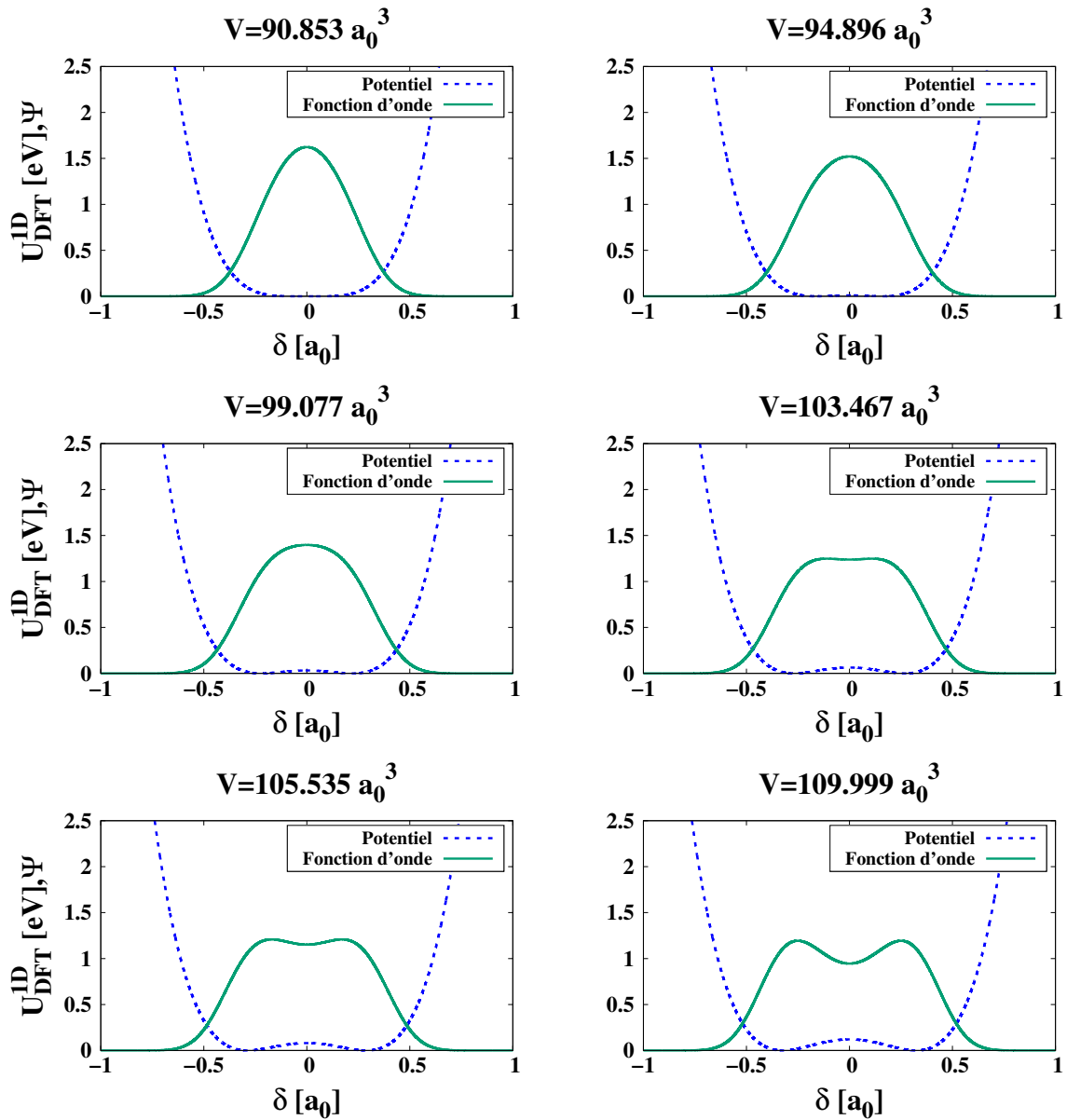


FIGURE 4.6 – Modèle 1D DFT-BLYP. Représentation de la fonction d’onde unidimensionnelle $\Psi(x)$ du proton en trait plein vert avec le potentiel unidimensionnel $U_{\text{DFT}}^{\text{1D}}(x)$ associé en trait pointillé bleu pour différents volumes d’intérêt. On souligne que l’unité de distance est exprimée ici en a_0 et non plus en fraction de la distance S-S comme aux chapitres précédents.

En résolvant l’hamiltonien unidimensionnel de l’Eq. 4.41 pour un grand nombre de volumes, en particulier autour du volume de transition pressenti, on peut déterminer le volume V_c pour lequel la courbure de la fonction d’onde au point $\delta = 0$ change de signe, et ainsi localiser la transition. On trouve alors qu’il vaut $V_c = 102.0 a_0^3$ pour le modèle 1D DFT-BLYP. On détermine finalement la pression de transition grâce à l’EOS établie à la Sec. 2.5.2 qui correspond à $P_c = 140$ GPa.

Pour le cas 3D avec la méthode PIMD, on trace l’histogramme des positions du noyau sur la Fig. 4.7 projetée dans le plan (x, y) . On nomme $x = \delta$ la coordonnée collective repré-

sentant l'axe S-S, caractéristique du mode longitudinal du proton (*shuttling mode*) et y l'une des deux coordonnées hors-axe qui définissent la dynamique des fluctuations transverses du proton (*rattling modes*). On note que, par symétrie du système, la projection (x, z) aurait été équivalente.

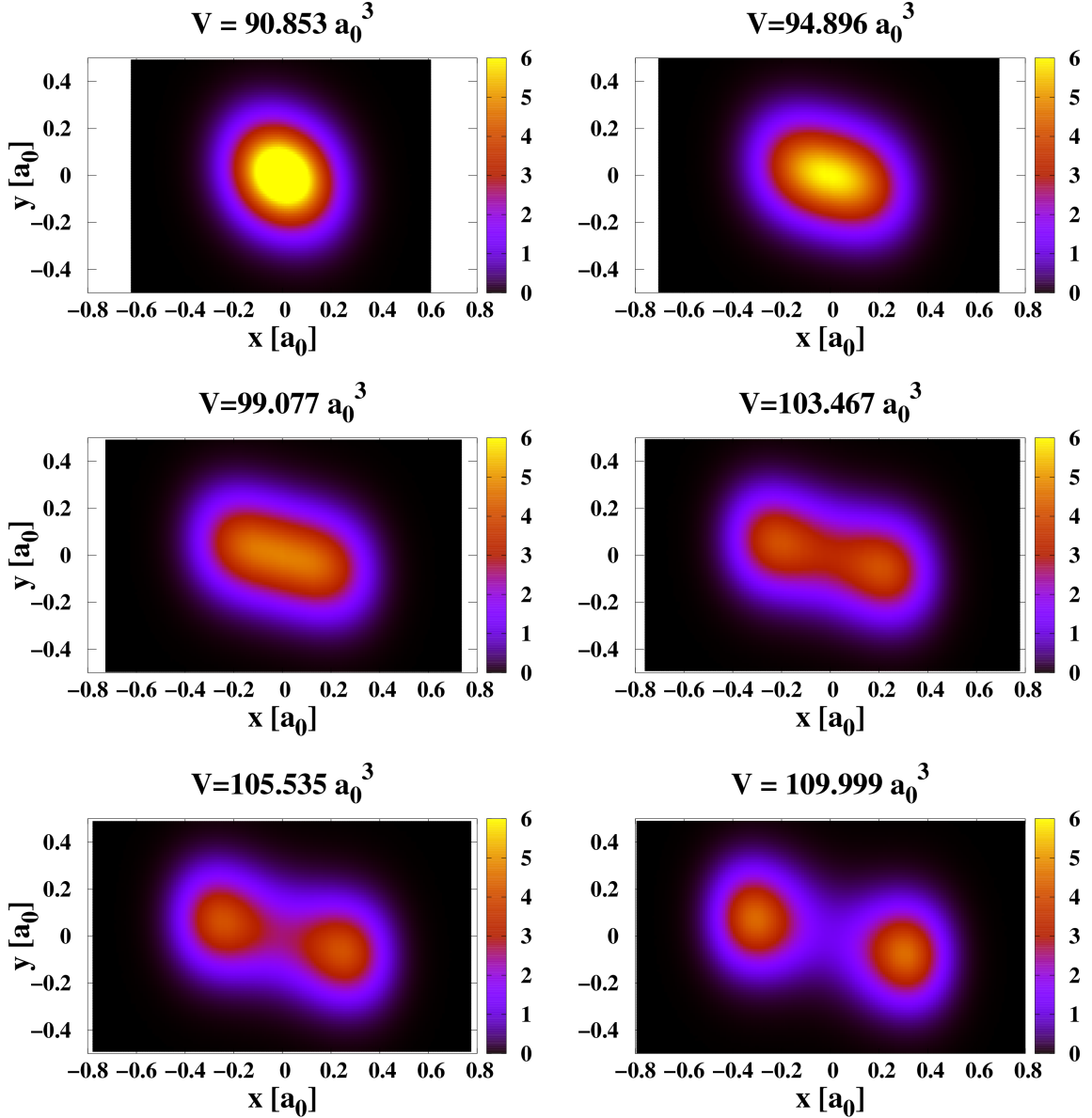


FIGURE 4.7 – Modèle 3D DFT-BLYP. Densité du proton à deux dimensions selon les coordonnées $x = \delta$ et y pour différents volumes à température finie (200 K).

Cet histogramme normalisé est la densité quantique thermique du proton. On peut alors la comparer avec le module au carré de la fonction d'onde ($|\Psi|^2$) du modèle 1D, solution de l'équation 4.41 étudiée précédemment.

Afin d'évaluer les effets nucléaires et les quantifier, on cherche à identifier le point de transition. Pour ce faire, on peut projeter l'histogramme 2D en une seule dimension, le long de l'axe reliant les deux extrema de la distribution (ou selon l'axe x en phase unimodale),

comme dans la Figure 4.8 ci-dessous. Cette forme permet d'identifier le volume pour lequel on passe d'une distribution symétrique à une asymétrique.

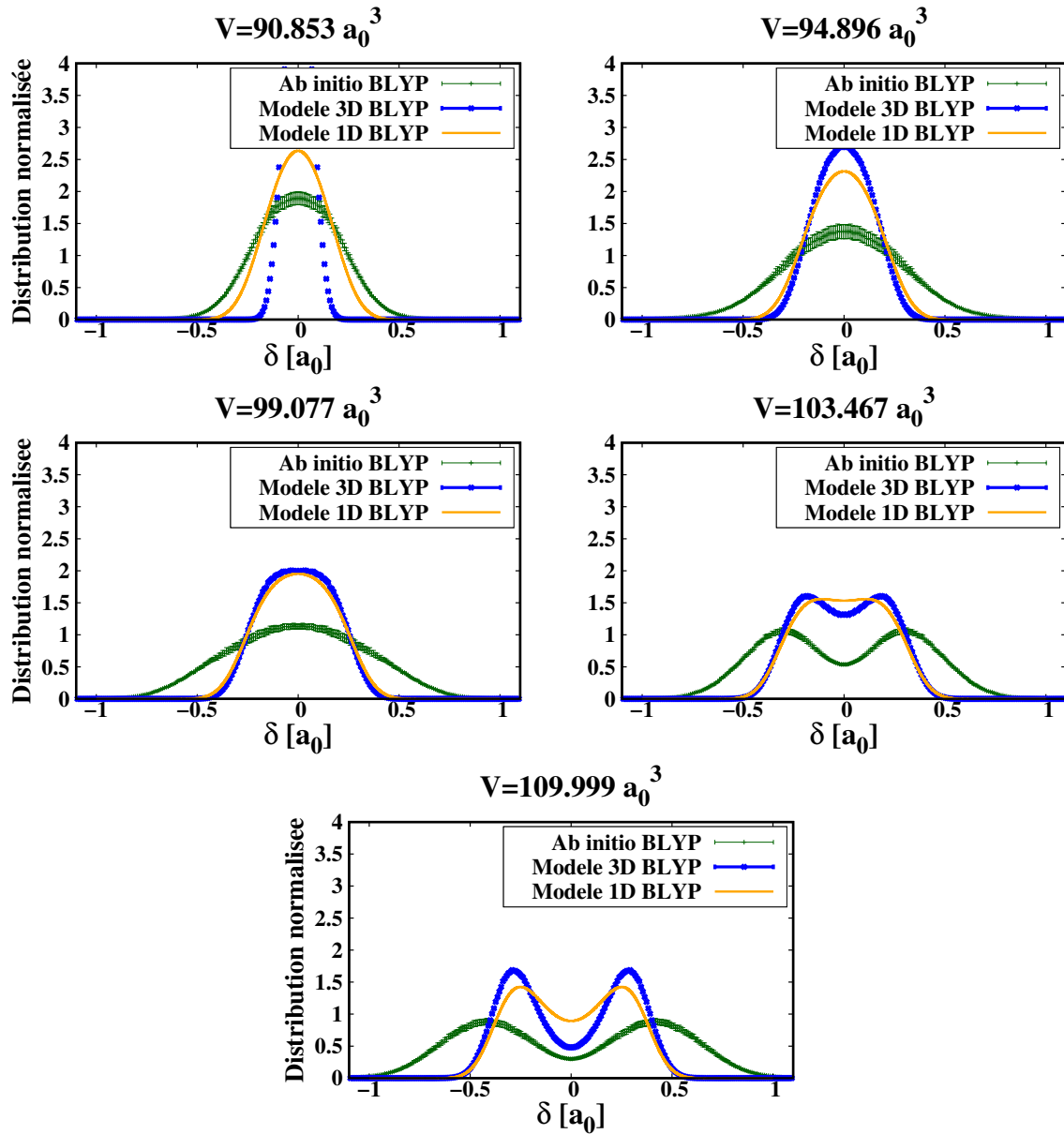


FIGURE 4.8 – Comparaison des distributions pour les différents modèles étudiés. En jaune le modèle 1D, en bleu le modèle 3D et en vert le modèle *ab initio* complet pour différents volumes. Les distributions ont été décalées telles que $\delta \rightarrow \delta - 0.5$.

Bien que les distributions n'aient pas la même amplitude, dû au fait qu'on ne représente pas strictement la même grandeur, on remarque que les distributions des calculs issus du modèle *ab initio* et du modèle 3D ont le même comportement critique. En particulier, on observe une transition autour du volume $V = 99.077 a_0^3$ dans les deux cas. En revanche, la différence observée dans la largeur des distributions s'explique par le fait que dans le modèle *ab initio*, à 3M dimensions, chaque proton est soumis à l'influence des autres protons, négligés dans le modèle 3D, ce qui contribue aux plus grandes fluctuations observées sur la

Fig. 4.8.

À l'inverse du cas 1D, le cas 3D est beaucoup plus lourd à résoudre ce qui limite le nombre de volumes que l'on peut étudier. On ne peut donc pas obtenir une évaluation fine de la courbure en fonction du volume et donc localiser le volume de transition de cette façon. Pour ce faire, il faut donc recourir à une évaluation plus sophistiquée qui se divise en plusieurs étapes. La première consiste à ajuster la distribution avec une fonction adaptée. Pour déterminer l'expression de cette fonction, on peut déjà remarquer que la distribution s'apparente à une double gaussienne de centre $\pm\mu$ et d'écart-types égaux. Il s'avère néanmoins que le recouvrement au centre est dans ce cas sous-estimé. C'est pourquoi on rajoute une troisième gaussienne dans la fonction d'ajustement, dont la moyenne est fixée au centre et dont l'amplitude A_0 et l'écart-type σ_0 sont laissés libres de varier. L'équation prend alors la forme suivante :

$$\mathcal{G}(\delta) = A \left[e^{-\frac{(\delta+\mu)^2}{\sigma^2}} + A_0 e^{-\frac{\delta^2}{\sigma_0^2}} + e^{-\frac{(\delta-\mu)^2}{\sigma^2}} \right] + \varepsilon. \quad (4.42)$$

Une fois ajustés sur les distributions calculées à volume fixé, les paramètres A , μ , σ , A_0 , σ_0 et ε peuvent être interpolés en fonction du volume afin de déduire la forme des distributions intermédiaires à celles issues des simulations. La transition est atteinte lorsqu'on passe d'une distribution unimodale à bimodale, autrement dit lorsque le maximum de l'Eq. 4.42 n'est plus centré, soit pour $\mathcal{G}_{\max} \equiv \max(\mathcal{G}) \neq \mathcal{G}(0)$. On peut alors calculer la différence $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)$ et en déduire le volume pour lequel la transition est atteinte. Cette méthode est illustrée dans la Fig. 4.9, qui nous permet d'estimer le volume de transition. Dans le modèle 3D, on obtient donc $V_c = 99.6 a_0^3$ et une pression de transition $P_c = 153$ GPa selon l'équation d'état de la Sec. 2.5.2.

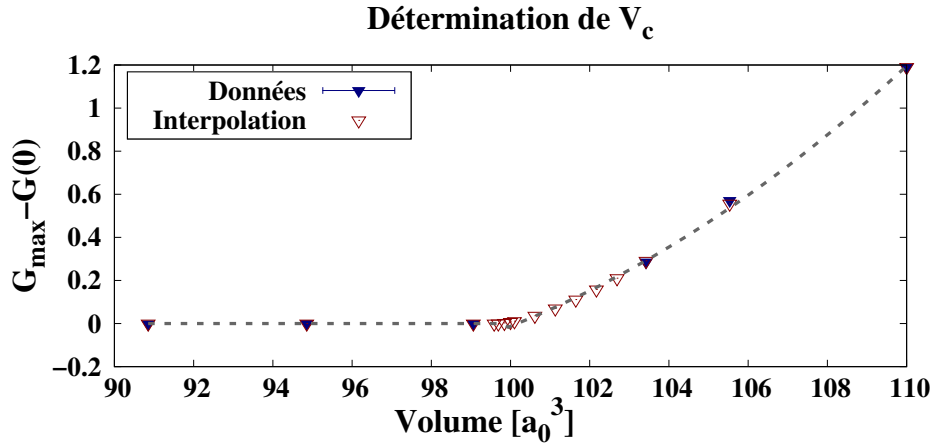


FIGURE 4.9 – Distance $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données PIMD DFT-BLYP du modèle 3D (en bleu) et les données interpolées (en rouge). Les données sont ajustées via un polynôme de degré 3 jusqu'à $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0) = 0$ où l'on impose que la fonction s'annule.

Transition par étude des fluctuations quantiques locales

Une approche complémentaire consiste à étudier la *susceptibilité quantique* lors du processus de transition, c'est-à-dire les fluctuations quantiques du proton en fonction de la pression appliquée au système. Pour quantifier la susceptibilité quantique, on définit l'autocorrélateur temporel (en temps imaginaire) de déplacement $g(\tau) = \langle \delta x(0) \delta x(\tau) \rangle$, et on s'intéresse à sa variance calculée à $\tau = \beta/2$ ($\text{Var} [g(\beta/2)]$), où $\beta = 1/k_B T$, celle-ci permettant de mesurer les fluctuations du noyau. Lorsque le système se trouve dans une certaine phase (R3m ou Im $\bar{3}m$), on s'attend à ce qu'il soit très localisé et donc soumis à de faibles fluctuations en temps imaginaires. À l'inverse, plus le système se rapproche de la transition, plus les fluctuations temporelles de la position du proton seront élevées. On s'attend donc à observer un pic dans les fluctuations autour de la transition. Ces fluctuations sont représentées dans la Fig. 4.10 où l'on trace $\text{Var} [g(\beta/2)] / \text{Var} [g(0)]$ en fonction du volume.

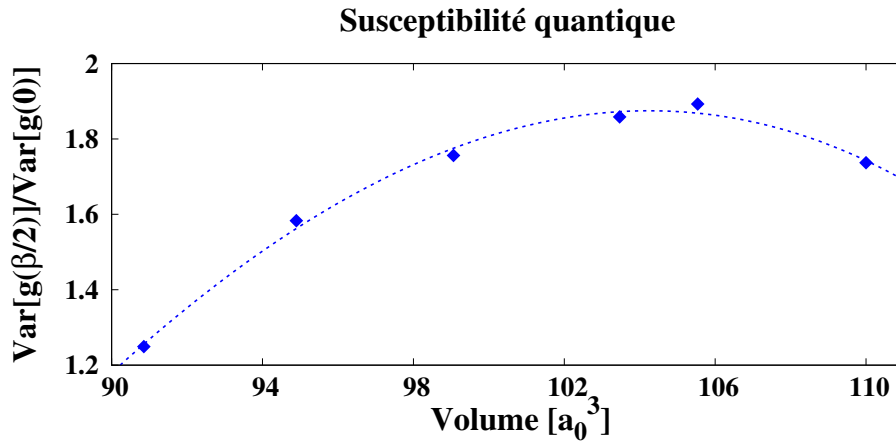


FIGURE 4.10 – Variance de l'autocorrélateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0) \delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD DFT-BLYP du modèle 3D. Les données sont interpolées par un polynôme de degré 3 dont la fonction est représentée en trait pointillé et dont le maximum se situe autour de $104.2 a_0^3$.

Le pic se situe ici autour de $104.2 a_0^3$, ce qui correspond à une pression de 130 GPa selon l'EOS de la Sec. 2.5.2. Cette approche, donne une estimation de la pression de transition plus basse que la précédente.

4.4.2 Modélisation de la symétrisation du proton par QMC

Transition par étude de la distribution du proton

La même analyse peut être réalisée pour le modèle unidimensionnel obtenu dans le cadre du QMC. En utilisant la même méthode avec le potentiel $U_{\text{QMC}}^{\text{1D}}$ ajusté dans la Sec. 3.4.1 sur les énergies LRDMC, on peut calculer la fonction d'onde Ψ de l'état fondamental du proton pour chaque volume d' H_3S . Six exemples sont reportés dans la Fig. 4.11.

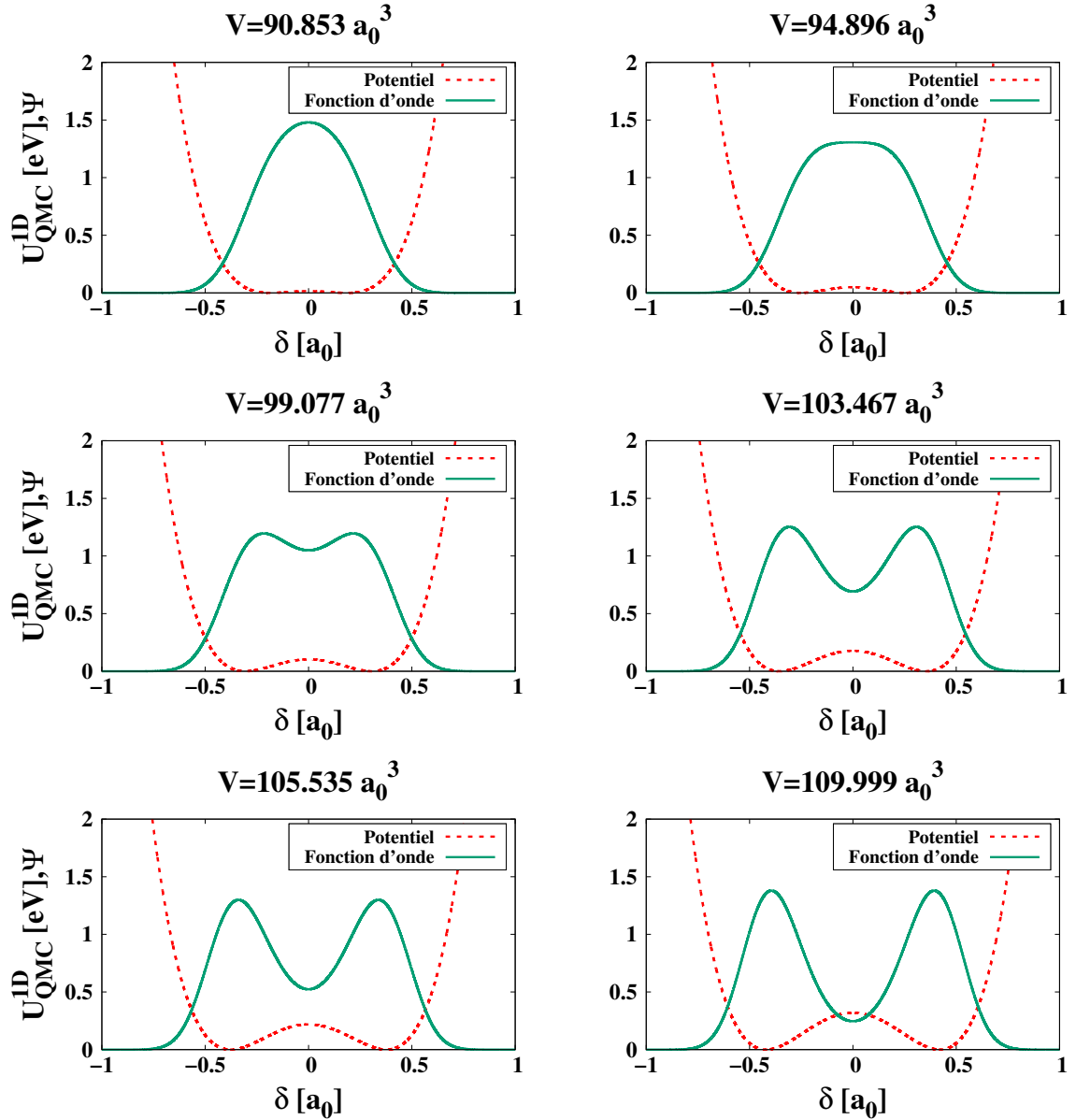


FIGURE 4.11 – Modèle 1D QMC. Représentation de la fonction d'onde unidimensionnelle $\Psi(x)$ de l'état fondamental du proton en trait plein vert avec le potentiel unidimensionnel $U_{\text{QMC}}^{\text{1D}}(x)$ associé et représenté en eV, en trait pointillé rouge pour différents volumes d'intérêt.

De la même manière qu'avec les calculs DFT-BLYP, la prise en compte des effets quantiques nucléaires a pour effet de décaler la transition de symétrisation du proton vers des volumes plus grands, et donc des pressions plus faibles. Le potentiel $U_{\text{QMC}}^{1\text{D}}$ est déjà dans une forme à symétrie brisée (avec deux minima) à $90.853 a_0^3$, le volume le plus faible reporté dans la Fig. 4.11 alors que la fonction d'onde Ψ ne présente toujours qu'un seul pic. Pour rappel, la transition classique déterminée dans la Sec. 3.4 donnait un volume de transition autour de $85 a_0^3$. D'après la Fig. 4.11, il semble que la transition quantique s'effectue autour du volume $94.896 a_0^3$. En appliquant la même méthode d'étude de la courbure en fonction du volume que dans le cas DFT-BLYP, nous pouvons déterminer plus précisément le volume critique, ici $V_c = 95.2 a_0^3$. En reprenant l'EOS déterminée à la Sec. 3.4.2, ce volume correspond à une pression de transition $P_c = 159$ GPa.

On s'intéresse à présent au modèle tridimensionnel. En utilisant le potentiel $U_{\text{QMC}}^{3\text{D}}$ déterminé en Sec. 3.5.2, on réalise des calculs PIMD comme nous l'avons fait précédemment pour le modèle tridimensionnel en DFT-BLYP. On trace dans la Fig. 4.13 une projection 2D de la distribution du proton, pour les mêmes paramètres que dans le cas DFT-BLYP.

En observant les projections représentées sur la Fig. 4.13, on peut voir que la transition, où l'on passe d'une distribution unimodale à bimodale, est située entre les volumes $94.896 a_0^3$ et $99.077 a_0^3$. En procédant de la même façon qu'à la section précédente pour la distribution 3D DFT-BLYP, on peut déterminer le volume critique de manière plus précise par ajustement (via la fonction $\mathcal{G}(x)$ de l'Eq. 4.42) des distributions et par leur interpolation. On reporte alors sur la Fig. 4.12 la différence $\mathcal{G}_{\text{max}} - \mathcal{G}(0)$ pour les données QMC.

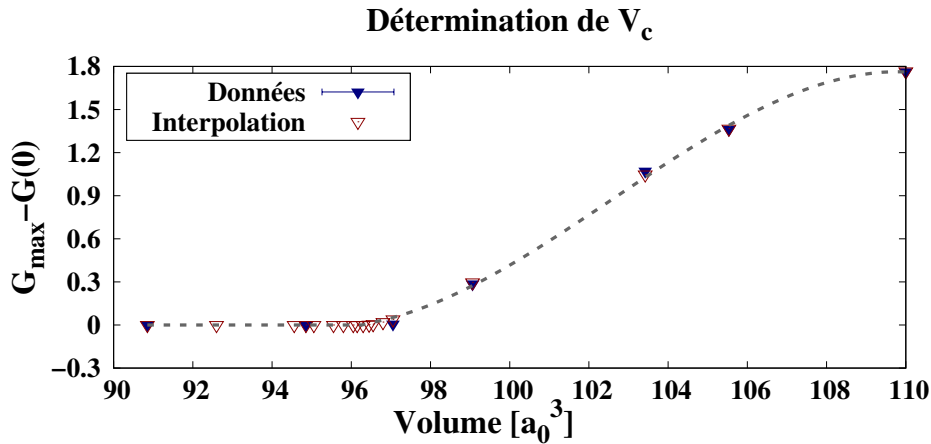


FIGURE 4.12 – Distance $\mathcal{G}_{\text{max}} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données issues des calculs PIMD QMC du modèle tridimensionnel (en bleu) et les données interpolées (en rouge). Les données sont ajustées via un polynôme de degré 3 jusqu'à $\mathcal{G}_{\text{max}} - \mathcal{G}(0) = 0$ où l'on impose que la fonction s'annule.

On a alors $V_c = 96.3 a_0^3$, ce qui correspond à la pression $P_c = 152$ GPa, selon l'EOS déterminée à la Sec. 3.4.2.

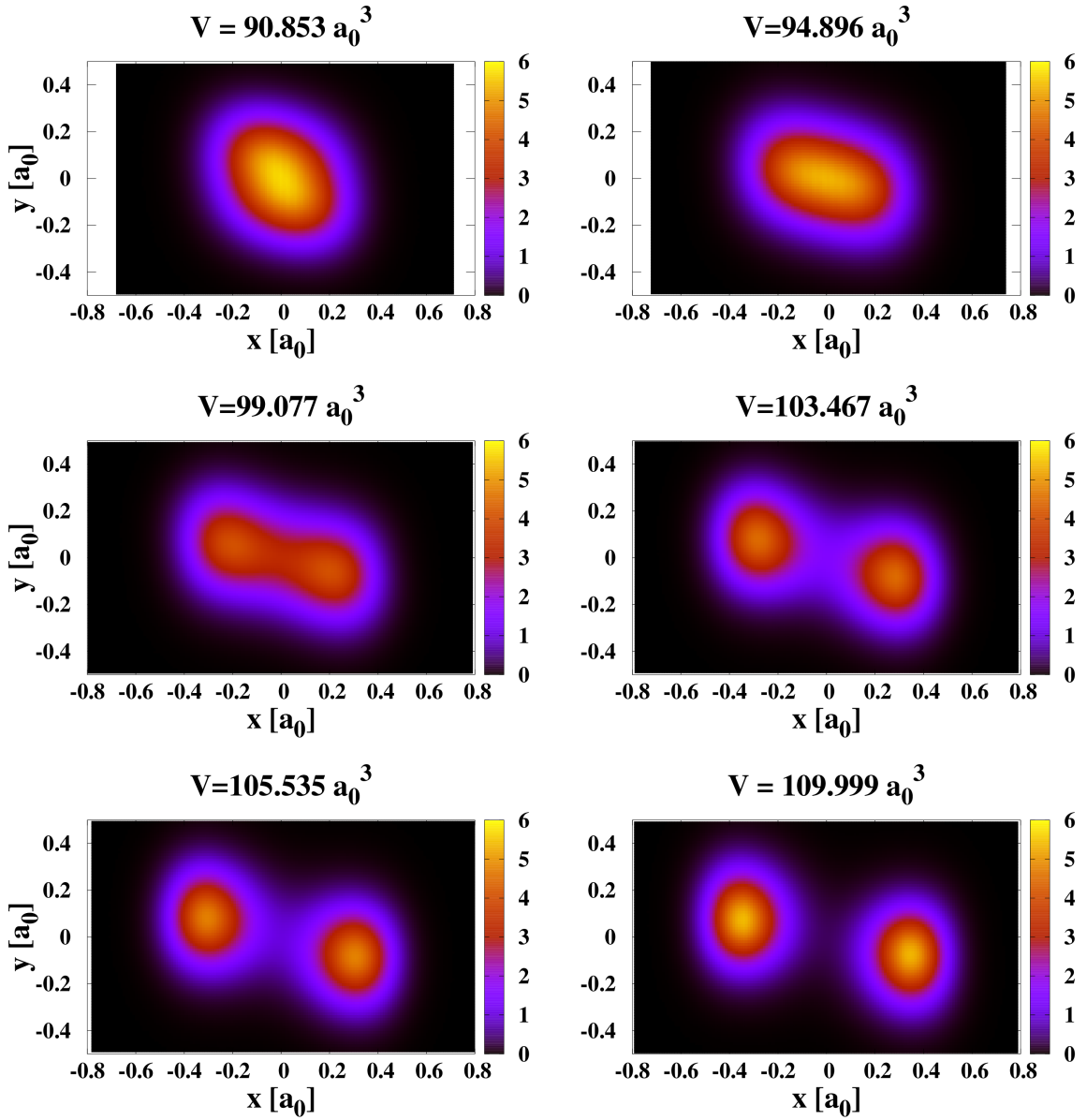


FIGURE 4.13 – Modèle 3D QMC. Densité du proton à deux dimensions selon les coordonnées $x = \delta$ et y pour différents volumes à température finie (200 K).

Transition par étude des fluctuations quantiques locales

En s'intéressant à présent à la susceptibilité quantique, on trace sur la Fig. 4.14 la variance normalisée $\text{Var}[g(\beta/2)]/\text{Var}[g(0)]$ du corrélateur temporel $g(\tau) = \langle \delta x(0)\delta x(\tau) \rangle$ en fonction du volume pour le PES 3D résolu par PIMD.

Le pic se situe autour de $100.9 a_0^3$, ce qui correspond donc à une pression de transition de 126 GPa. Cette approche donne une estimation de la pression critique plus faible que celle correspondante à l'apparition d'une distribution bimodale du proton.

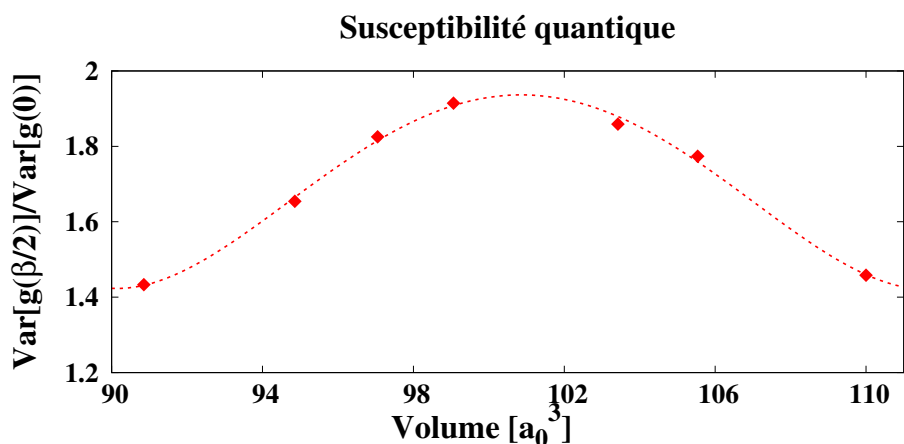


FIGURE 4.14 – Variance de l'autocorrelateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0) \delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD QMC du modèle 3D. Les données sont interpolées par un polynôme de degré 4 dont la fonction est représentée en trait pointillé et dont le maximum se situe autour de $100.9 a_0^3$.

4.4.3 Comparaison DFT-BLYP et QMC

Distribution et fluctuations du proton

En se basant sur les densités déterminées précédemment, on peut comparer les deux méthodes QMC et DFT-BLYP. On représente les distributions normalisées dans la Fig. 4.15.

En prenant comme référence les calculs QMC, que l'on sait plus précis et plus fiables pour les systèmes sous pression à base d'hydrogène [122] comme pour d'autres systèmes où les corrélations électroniques jouent un rôle important, on voit que les calculs DFT-BLYP surestiment le volume de transition critique en conséquence d'une sous-estimation de la hauteur de la barrière du potentiel. On peut également remarquer que la position des deux pics de la distribution moyenne des protons dans la phase asymétrique, est plus excentrée en QMC qu'en BLYP.

Toutefois, cette erreur induite par la méthode DFT-BLYP semble, en dernière instance, se compenser par une autre erreur due au comportement de l'EOS qui, elle, surestime la pression par rapport au QMC. Ainsi, comme nous le voyons sur la Fig. 4.16, les pressions de transitions sont, aux erreurs d'évaluation près, similaires pour les deux méthodes.

De la même manière, nous voyons que les pressions de transitions déterminées par étude de la susceptibilité quantique sont équivalentes selon les deux méthodes, bien qu'inférieures à celles déterminées par étude de la distribution du proton. Cela pointe les limites et la difficulté d'établir un critère de transition unique dans le cadre d'une transition de second ordre, qui se produit de manière douce et continue.

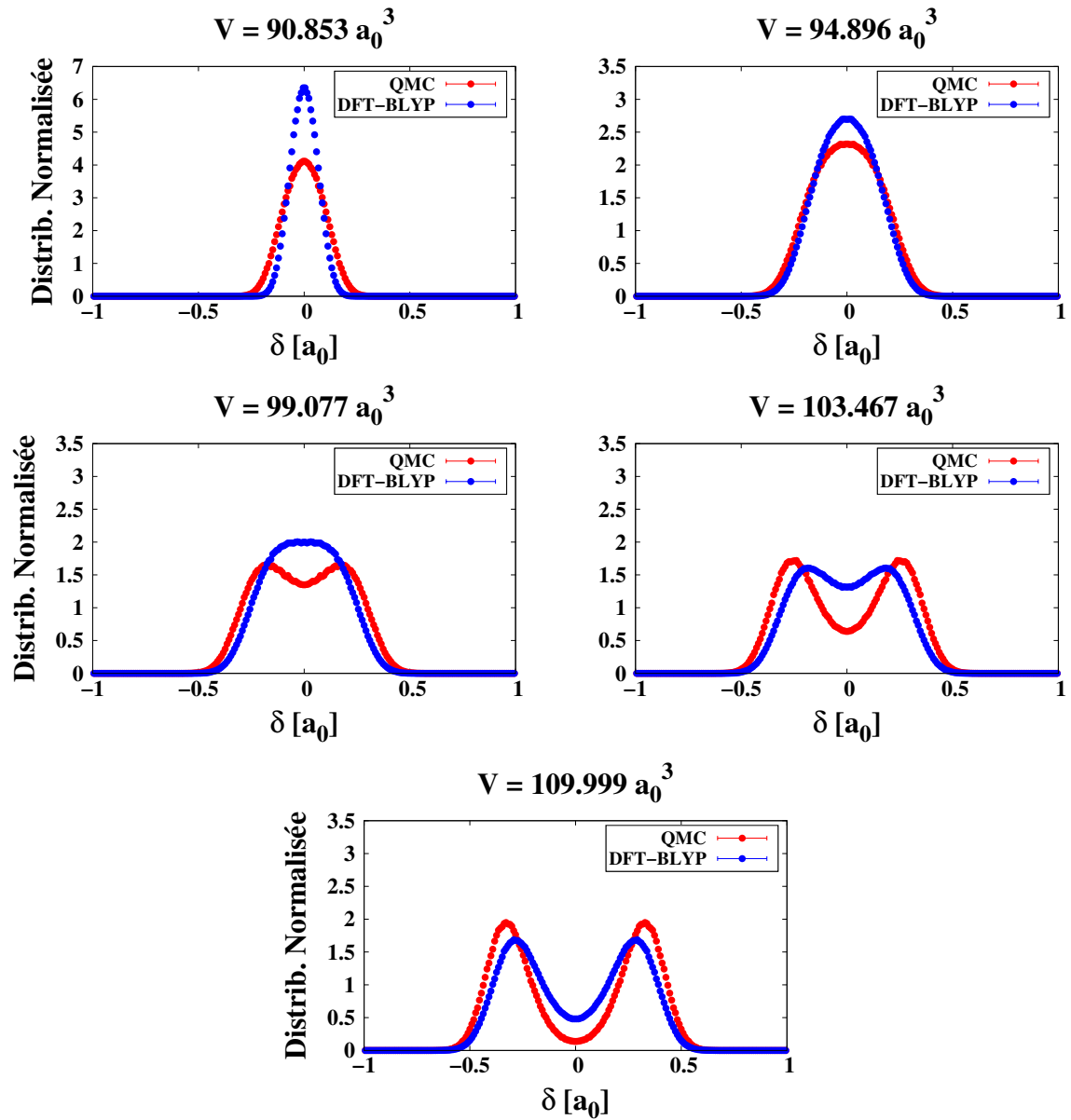


FIGURE 4.15 – Projections unidimensionnelles le long de l'axe qui relie les deux maxima des distributions du proton (ou selon l'axe S-S en phase unimodale) à partir des données PIMD QMC (en rouge) et PIMD DFT-BLYP (en bleu) pour le PES 3D.

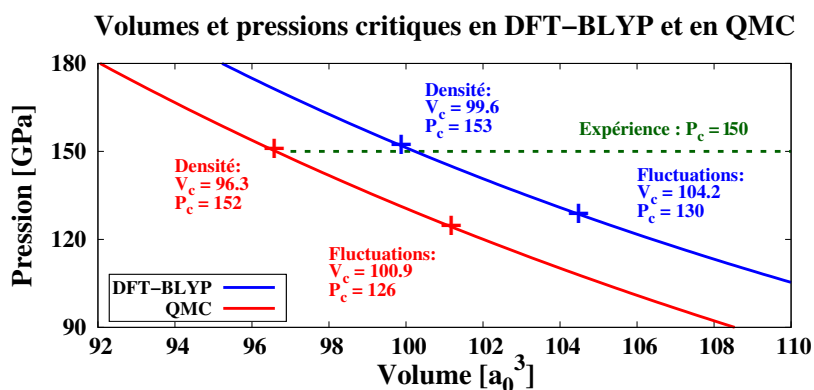


FIGURE 4.16 – Résumé des volumes V_c et pressions de transition P_c pour le potentiel 3D ajustés selon les méthodes DFT-BLYP et QMC obtenus en tenant compte des effets quantiques nucléaires. Les points (V_c, P_c) sont affichés sur les EOS correspondantes selon les approches utilisées (densité ou fluctuations).

Fréquences du mode propre de shuttling

Nous avons vu que la transition de symétrisation du proton en H_3S peut être naturellement déterminée sur la base de la distribution quantique du proton ou par le biais de ses fluctuations quantiques. Pareillement, dans le cas des PES obtenus en BLYP, nous avons remarqué que les fréquences vibrationnelles du proton ne permettent pas une détermination précise de cette transition, montrant seulement un assouplissement progressif en fonction du volume. Même si l'on s'attend à un comportement similaire pour les phonons QMC, il est quand même intéressant de les étudier et de les comparer à ceux BLYP.

En s'intéressant aux fréquences du mode propre du shuttling à Γ , que l'on trace sur la Fig. 4.17, nous voyons qu'elles sont surestimées pour la méthode DFT-BLYP sur toute la gamme de volumes étudiée. Cela se comprend en comparant les deux distributions affichées en Fig. 4.15 où, à volume égale, la distribution est plus étendue et le puits est plus profond en phase asymétrique pour le QMC que pour la DFT-BLYP.

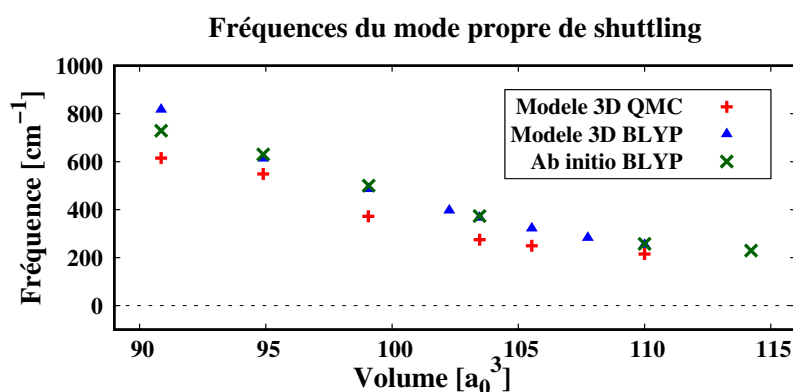


FIGURE 4.17 – Comparaison des fréquences de shuttling à Γ pour le mode acoustique de plus basse énergie pour les différents volumes et les différents modèles étudiés.

4.5 Effet isotopique

Lorsque nous avons rappelé les propriétés générales des supraconducteurs conventionnels au Chapitre 1, nous avons vu que, dû à leur origine phononique et donc à l'interaction entre les électrons et les noyaux dans le matériau, ceux-ci dépendent de la masse des noyaux. En effet, en faisant varier cette dernière, c'est-à-dire en considérant différents isotopes d'un même élément, la température critique T_c était inversement proportionnelle à la racine de la masse des noyaux (cf. l'Eq. 1.1), c'est ce que l'on nomme *effet isotopique*.

Dans notre cas, on peut remplacer l'hydrogène de l' H_3S par du deutérium, noté D, dont le noyau est alors constitué d'un proton et d'un neutron, et étudier le cristal de D_3S avec les mêmes méthodes que celles employées pour l' H_3S . D'un point de vue expérimental, Drozdov *et al.* [1] ont mis en évidence une température critique maximale d'environ 150 K pour le D_3S dans une gamme de pression comprise entre 160 et 175 GPa, nous laissant par ailleurs apprécier plus clairement le comportement de la T_c en fonction de la pression par rapport à l' H_3S .

4.5.1 Transition par étude de la distribution du proton

On peut d'abord s'intéresser à la densité du proton dans le cas d'une dynamique moléculaire réalisée sur les PES 3D déterminés précédemment en DFT-BLYP et QMC en doublant la masse du noyau considéré dans les simulations. Ainsi, de manière analogue à l'étude réalisée précédemment dans le cas de l' H_3S , on peut étudier l'évolution de sa distribution en fonction du volume. Là encore, nous prendrons comme critère de transition le volume pour lequel la distribution passe d'une phase unimodale à une phase bimodale. C'est ce que l'on représente dans la Fig. 4.18 pour les deux théories DFT-BLYP et QMC.

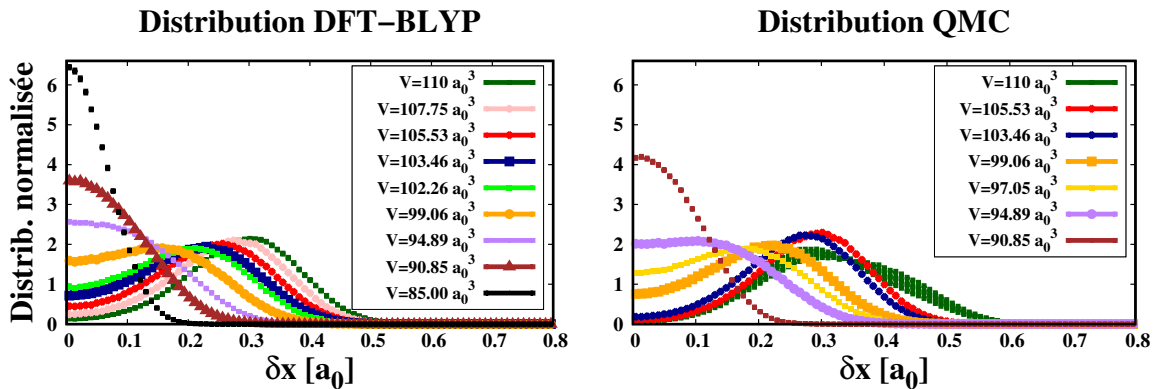


FIGURE 4.18 – Distributions du proton projetées sur l'axe du shuttling mode pour différents volumes. À gauche, les distributions issues des trajectoires PIMD du D_3S selon le PES 3D DFT-BLYP et à droite selon celui QMC.

La détermination du volume critique est illustrée dans la Fig. 4.19 et fait appel à la même méthode que celle exposée dans les sections précédentes pour l' H_3S . Elle consiste à étudier la différence $|\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)|$ en fonction du volume, et regarder quand celle-ci s'annule. Les volumes intermédiaires sont déterminés en interpolant les paramètres de la fonction $\mathcal{G}(\delta)$, projection unidimensionnelle de la distribution des protons calculée par PIMD.

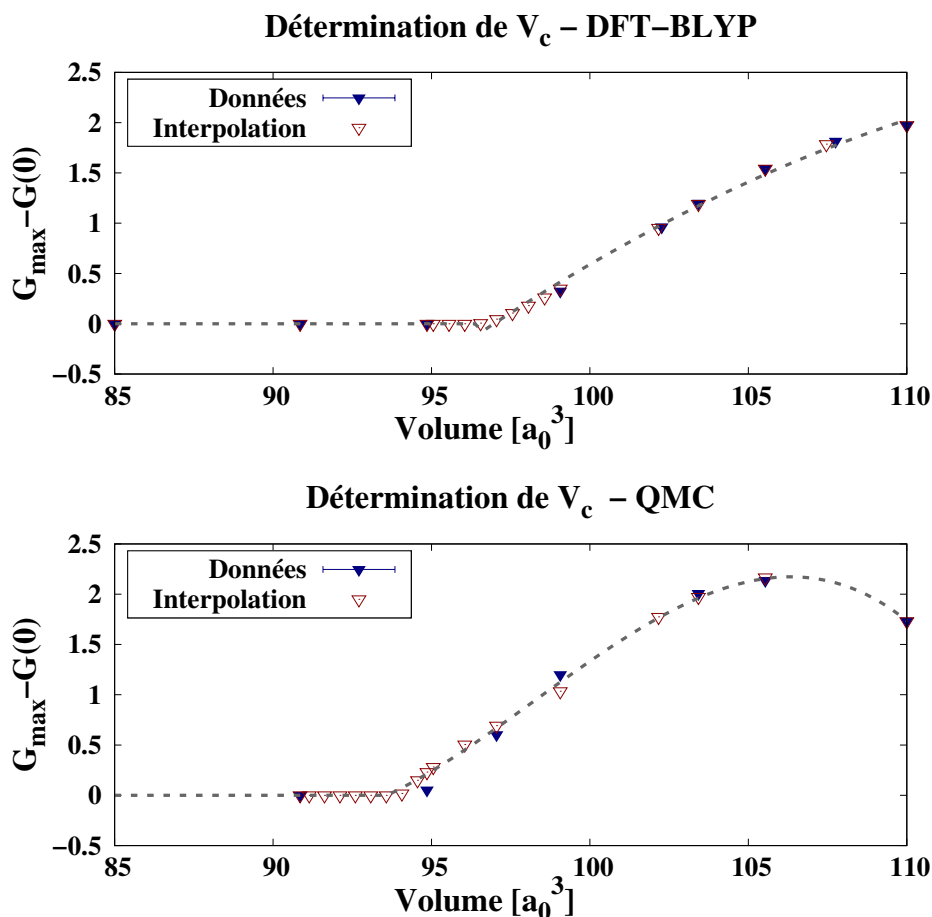


FIGURE 4.19 – Distance $\mathcal{G}_{\max} - \mathcal{G}(0)$ en fonction du volume pour les données issues des calculs PIMD du D_3S basés sur les PES 3D DFT-BLYP (en haut) et QMC (en bas). Les données issues des calculs sont représentés en bleu et celles interpolées en rouge.

Pour DFT-BLYP, celle-ci se situe autour de $96.6 a_0^3$, correspondant à une pression de 171 GPa, là où elle est autour de $93.6 a_0^3$ et 169 GPa pour les calculs QMC PIMD.

4.5.2 Transition par étude des fluctuations quantiques locales

L'autre méthode développée et utilisée précédemment pour l' H_3S est celle de l'étude des fluctuations quantiques locales du proton. Celles-ci sont représentées dans la Fig. 4.20, où l'on étudie la variance normalisée $\text{Var}[g(\beta/2)]/\text{Var}[g(0)]$ du proton en fonction du volume.

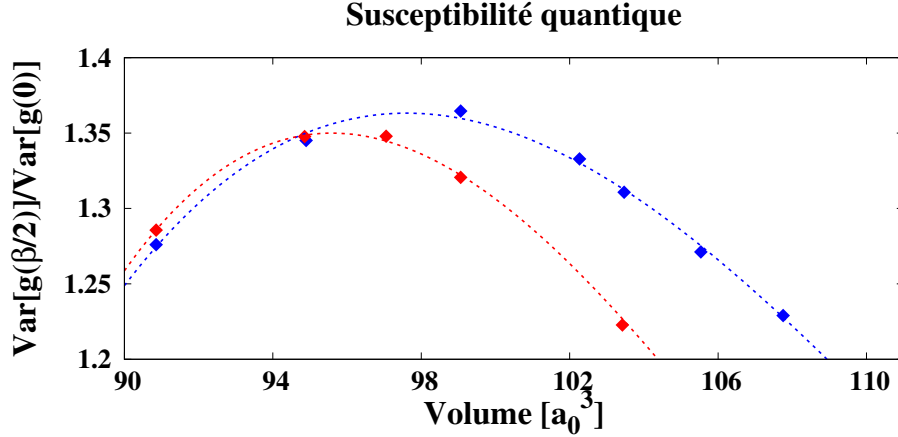


FIGURE 4.20 – Variance de l'autocorrelateur $g(\beta/2) = \langle \delta x(0)\delta x(\beta/2) \rangle$ normalisée par la variance de $g(0)$, calculée à partir des trajectoires PIMD DFT-BLYP (en bleu) et QMC (en rouge). Les données sont interpolées par deux polynômes de degré 3 dont les fonctions respectives sont représentées en trait pointillé et dont les maxima se situent autour de $97.6 a_0^3$ pour DFT-BLYP et $95.6 a_0^3$ pour le QMC.

Le critère alors considéré pour estimer le point de transition est celui du maximum de cette courbe, que l'on situe ici à 97.6 pour DFT-BLYP et 95.6 pour le QMC. Selon leurs EOS respectives déterminées Sec. 2.5.2 et 3.4.2, cela correspond respectivement à 165 GPa et 156 GPa. Dans la Tab. 4.1, on reporte les valeurs de transitions déterminées selon les différents critères pour le modèle 3D en QMC et BLYP, que l'on compare avec celles de l' H_3S .

Théorie	DFT-BLYP				QMC			
	H_3S		D_3S		H_3S		D_3S	
Approche	Dens.	Fluc.	Dens.	Fluc.	Dens.	Fluc.	Dens.	Fluc.
$V_c [a_0^3]$	99.6	104.2	96.6	97.6	96.3	100.9	93.6	95.6
P_c [GPa]	153	130	171	165	152	126	169	156

TABLE 4.1 – Résumé des différents V_c et P_c selon la théorie (DFT-BLYP ou QMC), de l'approche utilisée (densité ou fluctuations) et de l'isotope considéré (H_3S ou D_3S).

Conformément à ce à quoi nous nous attendions, on remarque une pression de transition plus élevée pour le D_3S que pour l' H_3S causée par l'effet isotopique, celui-là ayant une masse deux fois supérieure à celui-ci. En outre, la gamme des pressions de transition déterminée ici est cohérente avec celle pour laquelle la T_c est maximale selon les travaux de Drozdov *et al.* pour l' H_3S et pour le D_3S . La différence entre les pressions de transition obtenues via l'étude de la densité et celles obtenues via l'étude des fluctuations illustre la difficulté de déterminer une valeur unique et bien définie dans le cas d'une transition de second ordre.

4.6 Conclusions

À partir des PES générés dans les Chapitres 2 et 3 selon les théories DFT-BLYP et QMC respectivement, nous avons pu réaliser des calculs de dynamique moléculaire via la PIMD. Nous avons déterminé les spectres phononiques du cristal d'H₃S pour un potentiel complet 3M-dimensionnel généré par DFT-BLYP selon une dynamique PIMD *ab initio*. Nous avons ainsi mis en évidence la nécessité d'utiliser une approche anharmonique d'une part, mais également que ces spectres ne permettaient pas d'identifier clairement une transition structurale (4.4.1) d'autre part.

En s'intéressant alors aux distributions des protons échantillonnées par une dynamique moléculaire *ab initio* DFT-BLYP PIMD, nous avons pu observer une symétrisation du proton le long de l'axe S-S, signature de la transition R3m \rightarrow Im $\bar{3}$ m que l'on cherchait à étudier. En particulier, en comparant les résultats issus des calculs *ab initio* DFT-BLYP complets et ceux de notre modèle 3D, on a pu se convaincre de la validité du modèle (4.4.1) pour la reproduction des fréquences vibrationnelles du proton et de sa distribution quantique. Ces modèles à dimensions réduites nous ont permis d'étudier les effets quantiques nucléaires sur la pression de transition et sur les phonons, même dans le cadre de la théorie QMC qui serait autrement trop coûteuse pour déterminer complètement un PES *ab initio* 3M-dimensionnel. On reporte dans la Tab. 4.2 les volumes et pressions critiques associées pour les modèles 1D et 3D selon la théorie utilisée (DFT-BLYP et QMC) et par étude de la densité. Le modèle 3D tient compte de tous les degrés de liberté de l'hydrogène le long de l'axe S-S : il est donc le plus précis.

	DFT-BLYP		QMC	
	1D	3D	1D	3D
$V_c [a_0^3]$	102.0	99.6	95.2	96.3
$P_c [\text{GPa}]$	140	153	159	152

TABLE 4.2 – Résumé des volumes et pressions de transition évalués par étude de la densité, en tenant compte des NQE pour les potentiels uni et tridimensionnels ajustés sur les données DFT-BLYP et QMC.

Bien que les volumes critiques soient assez différents, on remarque que les pressions critiques pour le modèle 3D sont semblables selon les deux théories grâce à une compensation d'erreur illustrée dans la Fig. 4.16. En particulier, le modèle 3D donne une pression de transition P_c très proche de la valeur expérimentale du pic de la T_c qui se situe autour de 150 GPa [1] et cela pour la DFT-BLYP comme pour le QMC.

Au travers de ces résultats, nous constatons également l'impact remarquable de la contribution ionique quantique pour ce système, comme anticipé dans l'introduction. Nous avons également introduit deux critères différents - et physiquement pertinents - pour localiser le volume de transition, à savoir l'étude de la densité du proton et celle des fluctuations quantiques locales. Ces résultats sont reportés dans la Tab. 4.3, qui résume les valeurs des grandeurs critiques obtenus en tenant compte ou non des effets quantiques nucléaires (NQE) et selon les approches.

Théorie	DFT-BLYP			QMC		
	Class.	Densité Q.	Fluctuations Q.	Class.	Densité Q.	Fluctuations Q.
$V_c [a_0^3]$	85.0	99.6	104.2	85.0	96.3	100.9
$P_c [\text{GPa}]$	263	153	130	238	152	126

TABLE 4.3 – Comparaison des volumes et pressions de transition pour l' H_3S , obtenus en tenant compte ou non des NQE (via l'étude de la densité ou l'étude des fluctuations) pour les deux théories DFT-BLYP et QMC.

Ainsi, la différence obtenue entre le traitement classique et quantique pour les pressions critiques est de l'ordre de 100 GPa et permet d'abaisser la valeur critique au niveau de celle expérimentale. On note cependant une certaine variabilité dans la pression critique selon l'approche ou le critère que l'on se donne pour l'évaluer. En étudiant les fluctuations du proton plutôt que sa distribution, la pression critique est d'avantage abaissée - de l'ordre de 20 GPa - et illustre ainsi la difficulté de situer précisément la transition dans le cas d'une transition du second ordre.

Néanmoins, il est à noter qu'indépendamment de l'approche considérée, ces résultats divergent des valeurs obtenues avec la méthode SSCHA par Bianco *et al.* [80], discutée dans l'introduction générale, et alternative à notre approche "fonction de Green" pour les phonons quantiques anharmoniques. En appliquant notre modèle 3D à la SSCHA, nous trouvons un volume critique situé autour de $110 a_0^3$ (correspondant à une $P_c \approx 105$ GPa) pour DFT-BLYP, ce qui est conforme aux résultats obtenus par cette même équipe sur la base du potentiel *ab initio* 3M-dimensionnel. On reporte également dans la Fig. 4.21, les fréquences shuttling obtenues pour les différentes méthodes dans le modèle 3D.

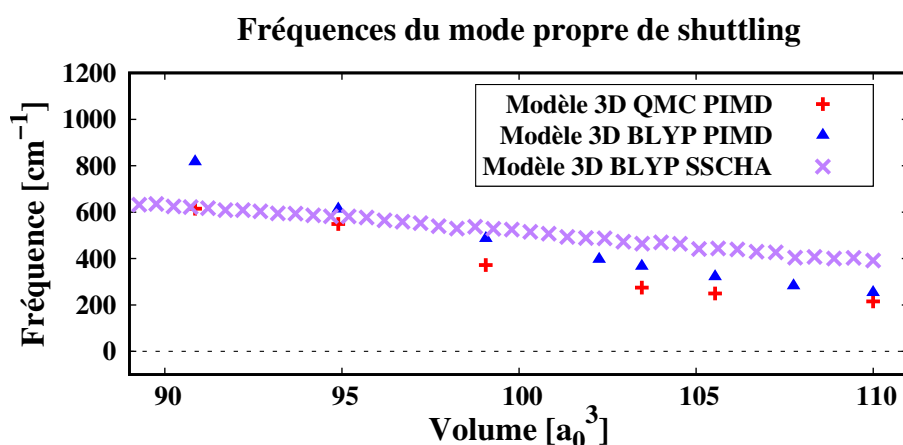


FIGURE 4.21 – Comparaison des fréquences à Γ pour le mode de plus basse énergie impliquant la dynamique du proton entre les soufres pour les différents volumes et les différents modèles et approches étudiés.

Comme on le voit, en plus de sous-estimer la pression de transition et donc la dynamique ionique, la pente de l'évolution des fréquences du mode propre en fonction du volume est également sous-estimée avec la SSCHA, ce qui suggère une évaluation moins précise de l'aspect phononique également. Ces résultats montrent que la SSCHA n'est pas suffisante pour décrire la symétrisation du proton dans ce système avec la précision souhaitée et qu'il est alors nécessaire de recourir à une théorie plus précise pour les NQE, comme l'échantillonnage de la densité quantique du proton et de la fonction de Green phononique par PIMD.

En ce qui concerne la partie électronique, nous avons montré que la DFT-BLYP reproduit la même pression de transition du QMC, mais cela grâce à une compensation d'erreurs entre un volume surestimé et une EOS qui surestime la pression à volume fixé, par rapport à la référence QMC.

Finalement, nous avons étudié l'effet isotopique sur la symétrisation du proton dans le sulfure d'hydrogène en considérant alors le D_3S . Nous avons pu déterminer une transition située dans la gamme de pression 160-170 GPa pour DFT-BLYP et QMC et dont la pression exacte dépend du critère d'évaluation utilisé. La détermination de la pression critique pour cette transition structurale de deuxième ordre dépend du critère d'évaluation utilisé. Dans la Fig. 4.22 nous reportons pour H_3S et D_3S une gamme critique de pressions comprises entre le pic de la susceptibilité (borne inférieure) et la pression où la distribution du proton devient bimodale (borne supérieure). Cette gamme est cohérente avec les données issues de la littérature [1]. Il existe en effet une incertitude expérimentale sur la gamme de pression pour laquelle la T_c est maximale. Cela est particulièrement visible pour le D_3S comme nous le reportons dans la Fig. 4.22 sur laquelle nous superposons nos résultats.

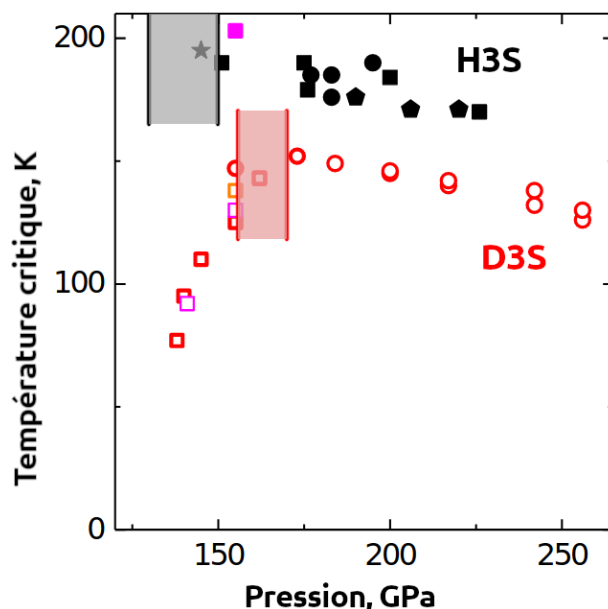


FIGURE 4.22 – Évolution de la température critique en fonction de la pression selon Drosdov et al. [1] pour l' H_3S en noir et le D_3S en rouge. Les bandes ajoutés sur le graphique représentent la gamme des pressions de transition déterminés d'après les calculs PIMD et selon nos deux approches, i.e. par fluctuations (borne inférieure) et ou par densité (borne supérieure).

Nous soulignons enfin que toutes les pressions de transition exposées dans ce chapitre ont été déterminées via les équations d'états issues des calculs électroniques (DFT-BLYP et QMC) des chapitres précédents et qui ne tenaient compte que de la contribution des électrons à l'énergie interne du système. En considérant les NQE, nous introduisons cependant une nouvelle contribution à cette dernière : l'énergie de point zéro (ZPE), c'est-à-dire celle de l'état fondamental vibrationnel que l'on a négligé dans nos EOS. Celle-ci est reportée sur la Fig. 4.23 pour les différentes approches (*ab initio*, modèles unidimensionnel et tridimensionnel).

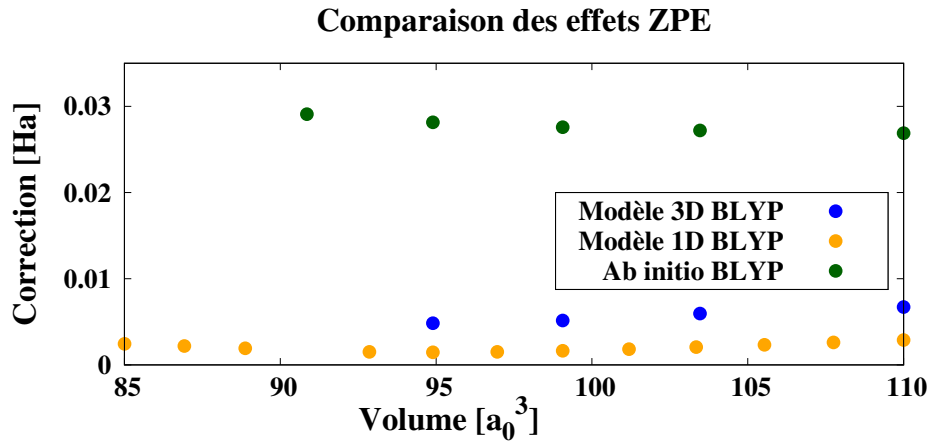


FIGURE 4.23 – Contribution énergétique du ZPE (correction au potentiel classique) en fonction du volume et du modèle considéré.

Nous observons d'une part que l'amplitude du ZPE pour le modèle *ab initio* est bien plus importante que pour nos modèles simplifiés. Cela peut s'expliquer par la réduction dramatique de la dimensionalité du système ($3M \rightarrow \{3, 1\}$). Nous remarquons néanmoins, que la variation du ZPE en fonction du volume est relativement contenue, indépendamment du modèle considéré. Ainsi, l'impact sur la pression - définie comme la dérivée de l'énergie par rapport au volume - est très faible. En effet, après l'ajout des corrections, la différence de pression calculée est comprise entre 2 et 7 GPa, soit en-deçà de notre précision, et bien inférieure à l'étendue de la plage critique des pressions visualisées dans la Fig. 4.22.

CONCLUSION GÉNÉRALE

5.1	Résumé de l'enjeu	140
5.2	Résumé des résultats	141
5.3	Perspectives	143

5.1 Résumé de l'enjeu

Motivés par les récents développements et succès des méthodes *ab initio* quantiques de haute précision pour décrire les systèmes à base d'hydrogène sous pression [25, 91], nous nous sommes proposés dans cette thèse d'étudier le sulfure d'hydrogène H_3S , hydrure supraconducteur à haute température critique (203 K). En particulier, on a cherché à décrire et caractériser la transition de symétrisation du proton dans sa phase cubique.

En effet, comme il a été trouvé expérimentalement [1] et montré sur la Fig. 4.22, l'évolution de la température critique présente un pic autour d'une gamme de pressions donnée (autour de 150 GPa pour l' H_3S et 170 GPa pour le D_3S) pour laquelle elle est maximum.

Appuyée par des calculs théoriques [2, 76, 78] et des données expérimentales [1, 74], l'hypothèse alors privilégiée par la littérature suggère que ce pic serait la signature d'une transition de phase $R\bar{3}m \rightarrow \text{Im}\bar{3}m$. Cela correspond à une symétrisation du proton le long de l'axe S-S. Néanmoins, et malgré des efforts théoriques conséquents, aucune approche n'a encore permis de reproduire les valeurs expérimentales sur le plan structural, i.e. la pression critique autour de 150 GPa pour la transition susmentionnée. Les meilleurs calculs publiés jusqu'à lors, c'est-à-dire en utilisant la fonctionnelle BLYP pour la partie électronique et la SSCHA pour la partie nucléaire quantique ont été réalisés par Bianco *et al.* [80]. Ils donnent une pression de transition située autour de 105 GPa, très loin de la valeur expérimentale. À cet égard, les auteurs suggérèrent que l'origine des écarts observés entre les calculs et les expériences étaient dues à la description électronique et en particulier à l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation propre à la DFT. Ils proposèrent alors de réaliser des calculs QMC, qui permettraient de confirmer ou non cette hypothèse :

« *From the computational side, it could be a failure of the approximated exchange-correlation functionals used within DFT to compute the energy/forces used by the SSCHA. Future quantum Monte Carlo calculations, for example, could shed light on this doubt.* »

C'est cela que nous avons voulu vérifier dans ce travail. Pour la partie électronique, nous avons d'abord utilisé la DFT, afin de mieux comprendre et quantifier la nature du biais éventuellement introduit par celle-ci (chapitre 2), puis le QMC pour conclure et produire des résultats les plus précis possibles (chapitre 3). Enfin, dans le chapitre 4, nous avons utilisé la PIMD dans le but d'écarter tout biais potentiel émanant de la SSCHA pour ce qui concerne le traitement des effets quantiques nucléaires, avant de finalement comparer nos résultats.

5.2 Résumé des résultats

Dans le chapitre 2 consacré à la DFT, nous avons d’abord pointé le fait qu’il existait une autre source d’erreur propre à certaines approches DFT : les pseudopotentiels (PP), dont l’usage permet de réduire le coût de calcul, mais qu’il est nécessaire de choisir avec soin pour s’assurer de la justesse des résultats, surtout pour les matériaux sous pression. En comparant les paysages énergétiques (PES) des calculs avec PP et des calculs *all-electron* (AE) à fonctionnelle égale (PBE ou BLYP), nous avons montré que les résultats dépendaient en effet du choix du type de PP utilisé. En particulier, les PP de type US n’étaient pas satisfaisants au regard de leur désaccord avec des calculs AE. À l’inverse, les PP de type ECP les reproduisaient avec précision, en plus d’être plus aisément transférable au QMC.

Toujours en considérant un noyau classique et donc en ne s’intéressant qu’à la contribution électronique, nous avons étudié la transition $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ pour différentes fonctionnelles et constaté également une grande dépendance de la pression de transition au choix de celles-ci. Cela suggère *in fine* la nécessité de recourir à une théorie électronique de haute précision comme le QMC, conformément aux remarques de Bianco *et al.*, pour d’une part étudier la transition en elle-même, mais aussi pour déterminer quel est la fonctionnelle capable de décrire au mieux ce système.

Le QMC étant plus coûteux, il a donc fallu construire et introduire un modèle simplifié de PES pour les interactions entre les noyaux. Celui-ci repose sur le mouvement collectif des protons et permet de réduire la taille du système de $3M$ à 1 ou 3 coordonnées selon le niveau d’approximation du modèle, rendant ainsi abordable l’échantillonnage, la construction et l’étude d’une surface d’énergie potentielle, et donc l’étude de la transition par QMC. Le modèle 3D a finalement été validé, en démontrant qu’il donnait les mêmes résultats que les calculs *ab initio* complets à $3M$ dimensions en DFT-BLYP, rendant possible son exportation au QMC.

Dans le chapitre 3 consacré à l’étude la contribution électronique par QMC, théorie de haute précision dont les corrélations électroniques sont explicites et qui ne souffrent alors pas du biais suggéré par Bianco *et al.*, on a pu effectuer la même analyse systématique qu’en DFT. En échantillonnant la PES pour différents volumes, il a été possible de déterminer le volume et la pression de transition et les comparer aux résultats DFT-BLYP, fonctionnelle qui selon la littérature semble donner des résultats assez proche de ceux QMC pour des systèmes voisins [122]. On reporte dans la Tab. 5.1, précédemment exposée au Chap. 3, la comparaison entre les deux approches.

	DFT-BLYP	QMC
$V_c [a_0^3]$	85	85
$P_c [\text{GPa}]$	263	238

TABLE 5.1 – Table résumé des volumes et pressions de transition pour les méthodes DFT-BLYP et QMC avec PES tridimensionnel et noyaux classiques.

Ces résultats illustrent deux points : la proximité des volumes de transitions mais pas des pressions, dû à une surestimation des pressions dans l'EOS issue des calculs DFT-BLYP, mais également le fait que la description électronique seule avec noyaux classiques ne permet pas de rendre compte de la pression observée expérimentalement et donc la nécessité de considérer la contribution nucléaire quantique.

Pour décrire cette contribution, objet du chapitre 4, on s'est servi de la dynamique moléculaire par intégrales de chemin (PIMD), une approche à température finie, qui permet également d'inclure les effets anharmoniques car elle est capable d'échantillonner la distribution quantique exacte des noyaux dans le cas où la statistique quantique d'échange entre eux est négligeable, comme dans l' H_3S . En utilisant à la fois nos PES modèles et des calculs *ab initio* complets avec la DFT-BLYP pour un nombre restreint de volumes, on a pu éprouver la validité du modèle tridimensionnel, aussi bien dans l'étude des phonons que dans la distribution du proton. Ces deux études ont été permises par la richesse des informations exploitables de la MD.

En étudiant la dynamique du réseau, i.e. les phonons, nous avons souligné l'échec de l'approximation harmonique à décrire ce système et la nécessité d'aller au-delà en tenant compte des forts effets anharmoniques. Malgré tout, cette approche n'a pas permis de conclure sur la transition étudiée ici. C'est pourquoi nous avons proposé deux autres approches. La première est la distribution des protons, en définissant comme critère de transition le passage d'une distribution quantique unimodale à bimodale et la seconde les fluctuations locales du proton accessibles via la dynamique en temps imaginaire.

Ce faisant, on a pu observer qu'il existait bien, dans la gamme de pressions étudiée, une symétrisation du proton et donc une transition de phase $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ que l'on a situé entre 130 et 150 GPa aussi bien en QMC qu'en DFT-BLYP, soit au niveau de la T_c maximale observée expérimentalement. Ces résultats sont résumés dans la Tab. 5.2 et dans la Fig. 5.1. De la même manière, en étudiant l'isotope D_3S , nous avons montré que cette transition y était également observée et que l'on a situé dans la gamme de pression 160-170 GPa, conformément aux données expérimentales. La caractéristique de deuxième ordre de la transition de symétrisation du proton explique le fait que nous avons obtenu des valeurs critiques différentes selon l'observable étudiée (densité ou fluctuation) et aussi le fait qu'expérimentalement il n'y a pas d'indice clair en diffraction ni en thermodynamique, hormis le signature indirecte du pic de la T_c .

Ces données, appuyés par des calculs SSCHA basés sur nos modèles, viennent ainsi répondre à l'hypothèse proposée par Bianco *et al.* selon laquelle la divergence entre les résultats théoriques et expérimentaux pourrait être expliquée par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Notre étude suggère en effet qu'avec une fonctionnelle et un PP adaptés, il est en fait possible de décrire ce système dans le cadre de la DFT-BLYP, à condition d'utiliser une description quantique des noyaux adéquate, comme la PIMD par exemple. C'est donc l'approximation sur la partie nucléaire quantique, et non la fonctionnelle utilisée pour modéliser les corrélations électroniques, qui a empêché Bianco *et al.* d'éclaircir la nature du pic de T_c détecté par les expériences. D'autre part, la fonctionnelle DFT-BLYP bénéficie d'une compensation d'erreur pour donner des résultats de la même qualité que le QMC.

Au final, une méthode avancée pour le traitement des corrélations électroniques telle que le QMC et une approche précise pour la solution du problème quantique des noyaux, telle que la PIMD, sont également nécessaires pour une description quantitative du diagramme de phase d' H_3S comme celui d'autres hydrures supraconducteurs riches en hydrogène.

Théorie	DFT-BLYP			QMC		
	Class.	Densité Q.	Fluctuations Q.	Class.	Densité Q.	Fluctuations Q.
V_c [a_0^3]	85	99.6	104.2	85	96.3	100.9
P_c [GPa]	263	153	130	238	152	126

TABLE 5.2 – Comparaison des volumes et pressions de transition pour le modèle 3D, obtenus en tenant compte ou non des NQE (via l'étude de la densité ou l'étude des fluctuations) pour les deux théories DFT-BLYP et QMC.

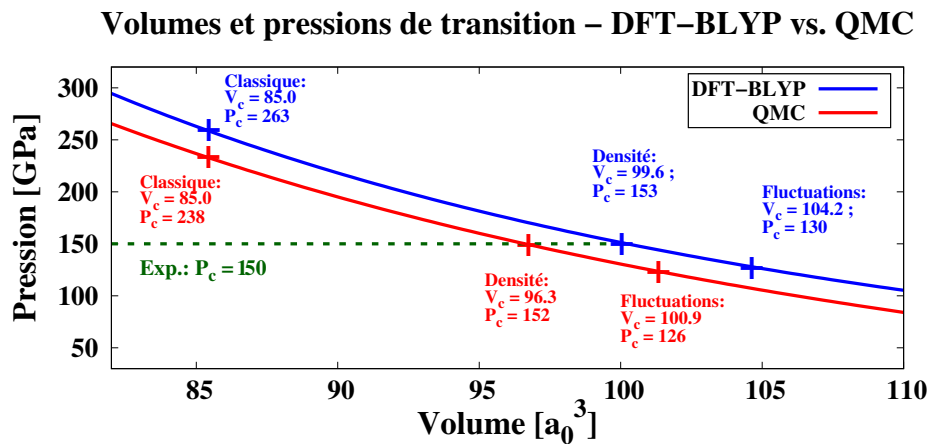


FIGURE 5.1 – Résumé des volumes et pressions de transition pour les méthodes DFT-BLYP et QMC classiques et quantiques avec le PES modèle tridimensionnel.

5.3 Perspectives

Nous avons pu répondre à la question de la symétrisation du proton dans l' H_3S autour de 150 GPa et donc à l'aspect structural du problème. Ce résultat vient ainsi éclaircir et corroborer l'hypothèse selon laquelle cette transition de phase serait la cause du pic de T_c exposé dans la Fig.4.22. Néanmoins, des développements sont nécessaires afin de trancher la question définitivement, notamment en ce qui concerne le lien théorique plus profond entre la T_c et la symétrisation du proton.

L'évaluation de la température critique peut se faire via la formule de McMillan [185], dérivée de la théorie de Migdal-Eliashberg (cf. la Sec. 1.1.1) et s'écrit :

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda(1 - 0.62\mu^*) - \mu^*} \right], \quad (5.1)$$

où ω_{\log} est la fréquence moyenne pondérée des phonons, μ^* un paramètre empirique qui décrit l'écrantage du potentiel coulombien et prend des valeurs typiques entre 0.1 et 0.16 et λ l'intensité du couplage électron-phonon, propre au système étudié. Une évaluation précise de la T_c selon cette formule requiert cependant un calcul des phonons anharmoniques et de leurs fréquences associées dans toute la zone de Brillouin (et non plus uniquement au point Γ), ce qui n'est pas encore permis par nos calculs QMC.

Une possibilité serait de recourir à des algorithmes de *machine learning* afin de générer des potentiels $3M$ -dimensionnels sur la base des données QMC [186, 187], ce qui permettrait alors d'être précis et rapide dans le calcul du spectre phononique résolu en q avec les fréquences vibrationnelles renormalisées par les effets quantiques anharmoniques. L'étape définitive serait celle de calculer aussi le couplage électron-phonon dans le cadre de la PIMD. Certains efforts ont été produits dans ce sens [170, 188], mais cette approche reste en grande partie inexplorée. Cela nous permettrait finalement de déterminer la température critique pour différentes pressions et de comprendre *pourquoi* le pic de la T_c est lié à la symétrisation du proton.

Ayant par ailleurs confirmé la robustesse des méthodes QMC et PIMD pour l'étude de notre système, et dans une moindre mesure la méthode DFT avec la fonctionnelle BLYP, il devient alors envisageable de recourir à ces théories pour étudier d'autres systèmes semblables. Comme nous l'avons vu en introduction, la piste des hydrures comme candidats supraconducteurs à température ambiante est très prometteuse et s'inscrit dans un domaine très largement ouvert, notamment avec les composés ternaires, voire quaternaires.

Ces matériaux doivent être traités avec une grande rigueur et une précision élevée, tant pour la partie électronique que nucléaire, ce que permet notre approche. Ainsi, avec l'augmentation des capacités de calculs, on peut espérer voir ces méthodes de haute précision se généraliser pour l'étude de ces composés, et permettre à terme de trouver ce que d'aucuns nomment en toute mesure le *Saint Graal* de la matière condensée : un nouveau superhydrure à température critique ambiante et à des pressions moins "dantesques".

ANNEXES DU CHAPITRE 2

A.1 Interpolation des paramètres du PES BLYP 3D

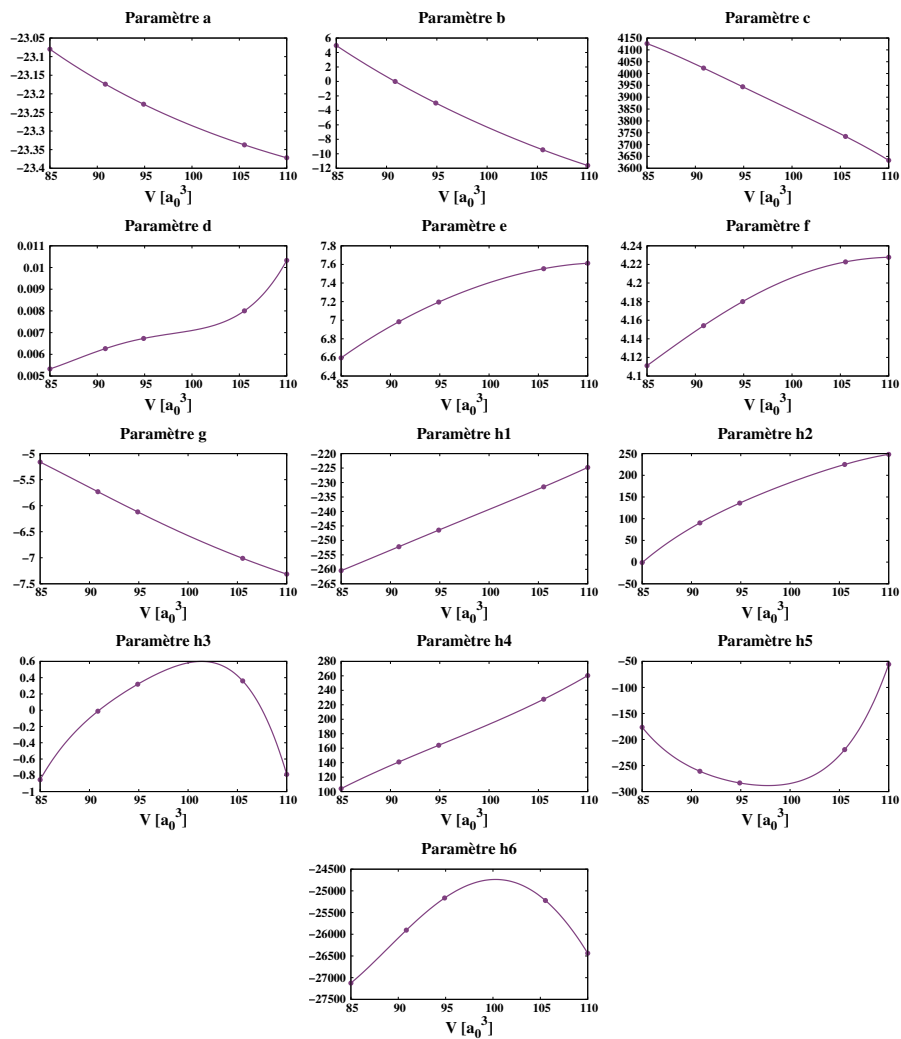


FIGURE A.1 – Interpolation polynomiale des 13 paramètres permettant de décrire le PES BLYP.

ANNEXES DU CHAPITRE 3

B.1 Extrapolation LRDMC (modèle 1D)

B.1.1 $V = 82.000 a_0^3$

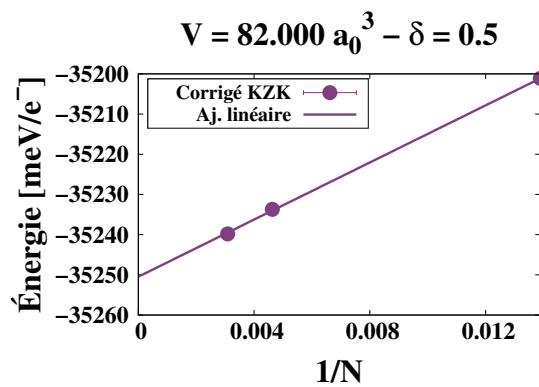


FIGURE B.1 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 82.000 a_0^3$

B.1.2 $V = 85.002 a_0^3$

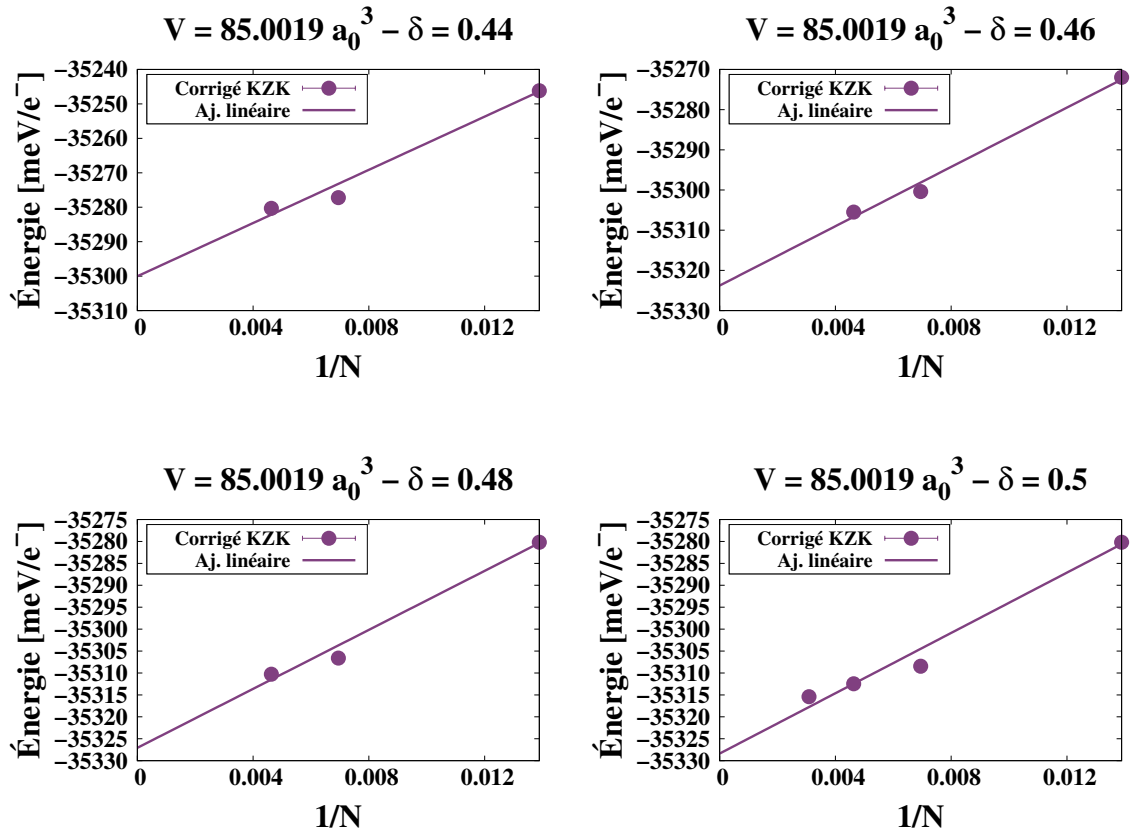


FIGURE B.2 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 85.0019 a_0^3$

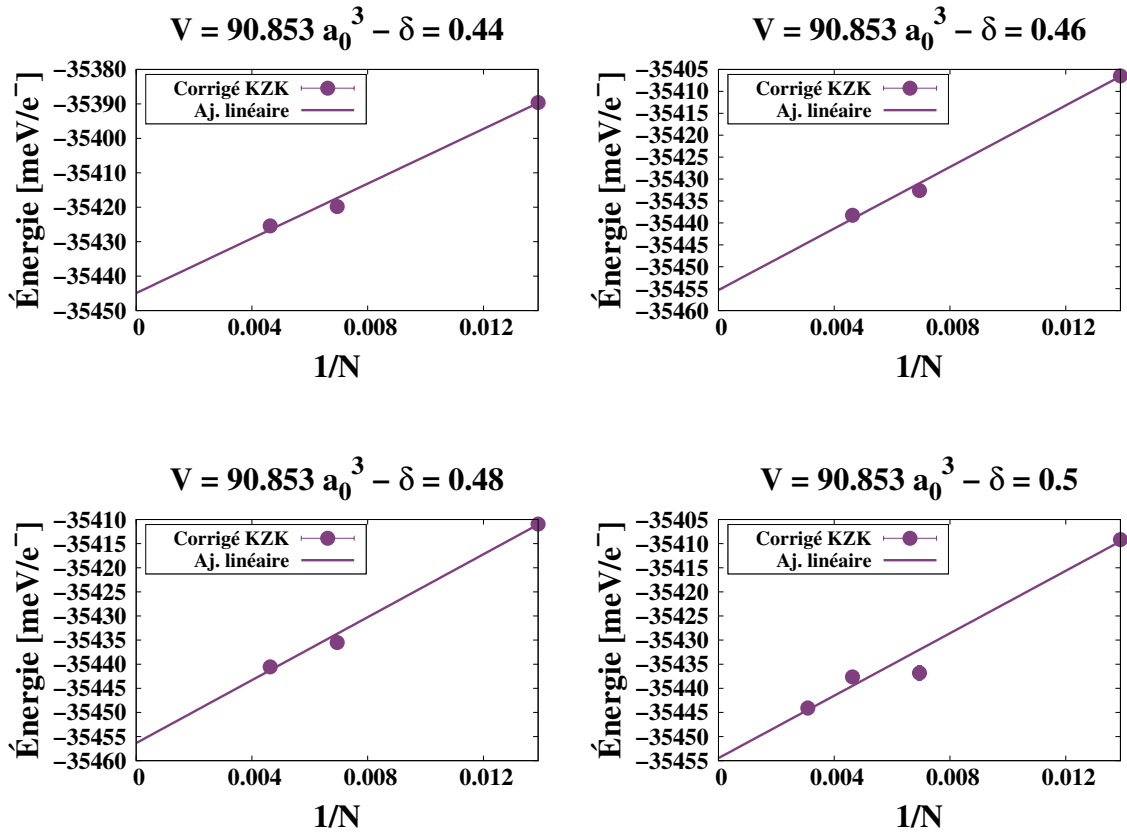
B.1.3 $V = 90.853 a_0^3$ 

FIGURE B.3 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 90.853 a_0^3$

B.1.4 $V = 99.077 a_0^3$

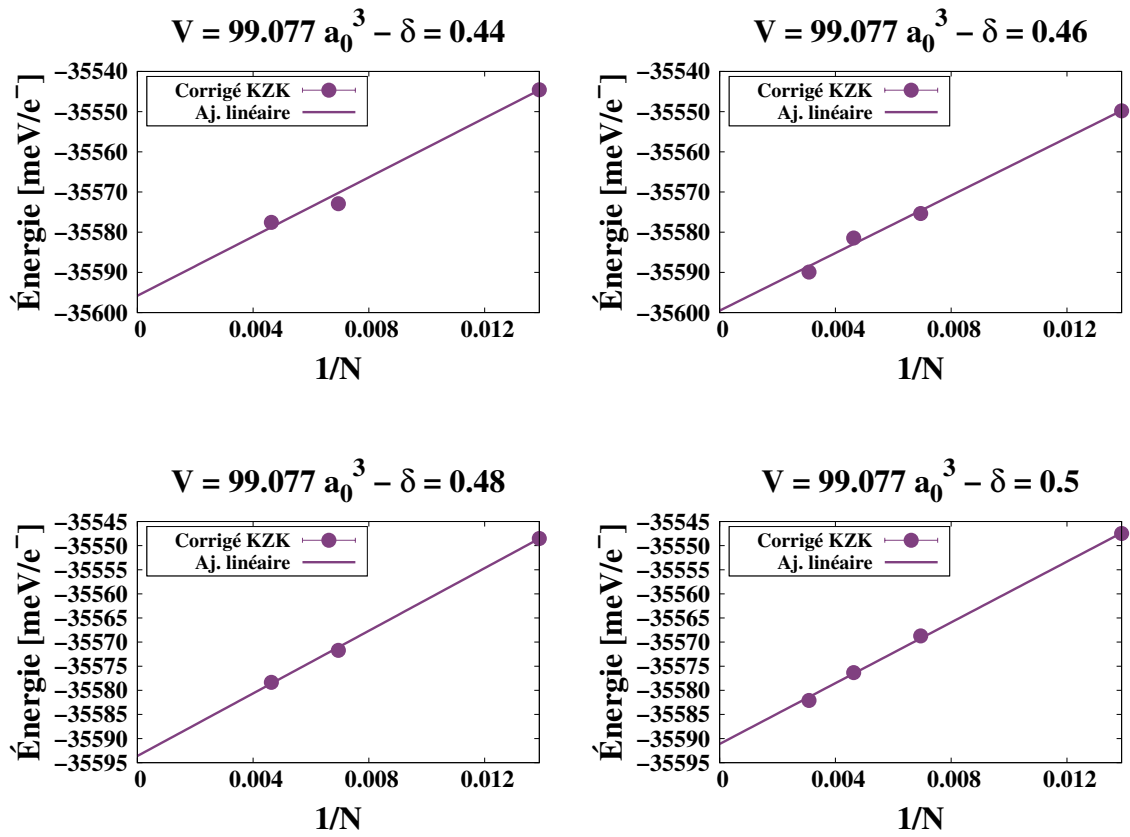


FIGURE B.4 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 99.077 a_0^3$

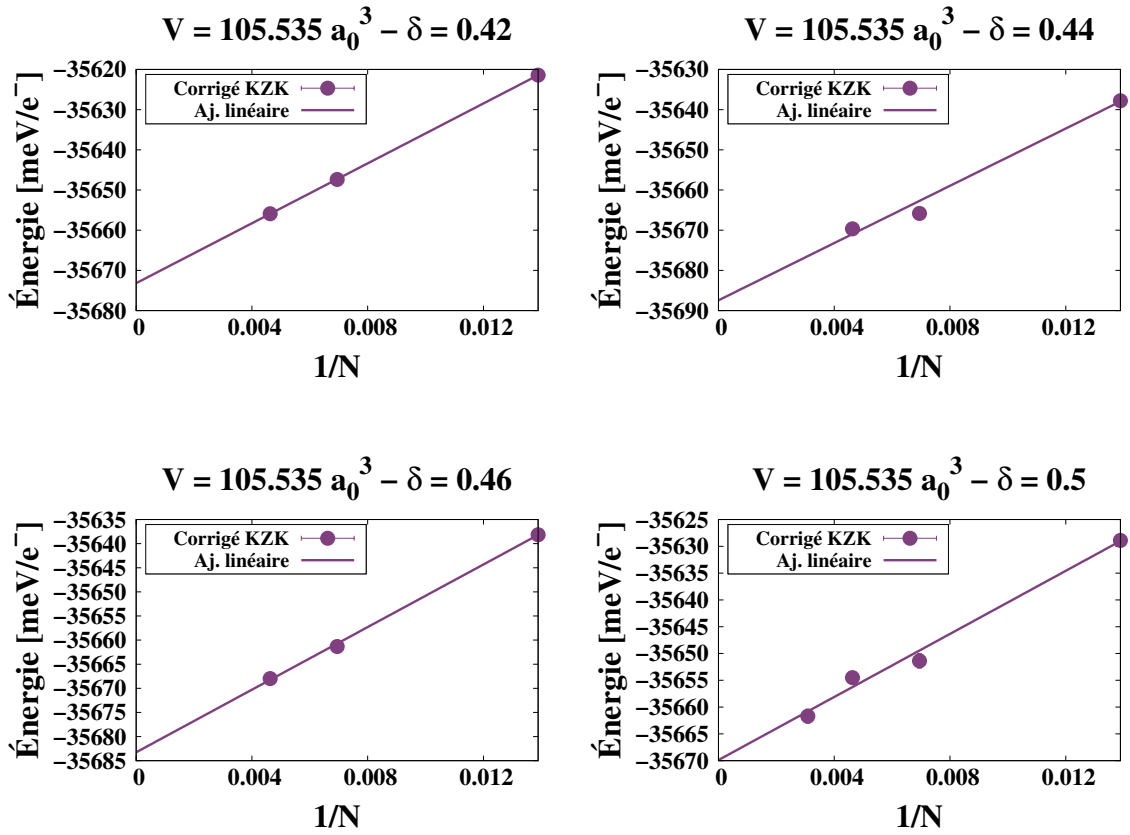
B.1.5 $V = 105.535 a_0^3$ 

FIGURE B.5 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 105.535 a_0^3$

B.1.6 $V = 109.999 a_0^3$

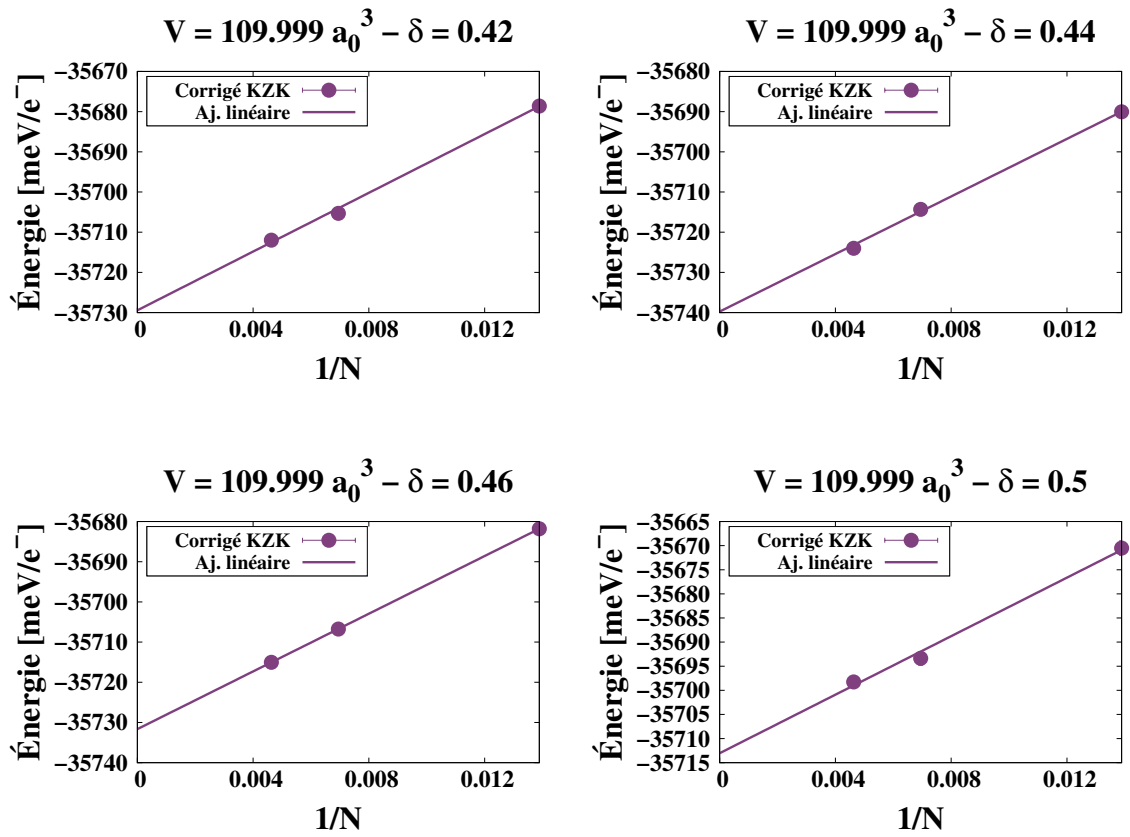


FIGURE B.6 – Extrapolation à la limite thermodynamique $N = \infty$ de l'énergie LRDMC corrigée pour le volume $V = 109.999 a_0^3$

B.2 Interpolation des paramètres du PES QMC 3D

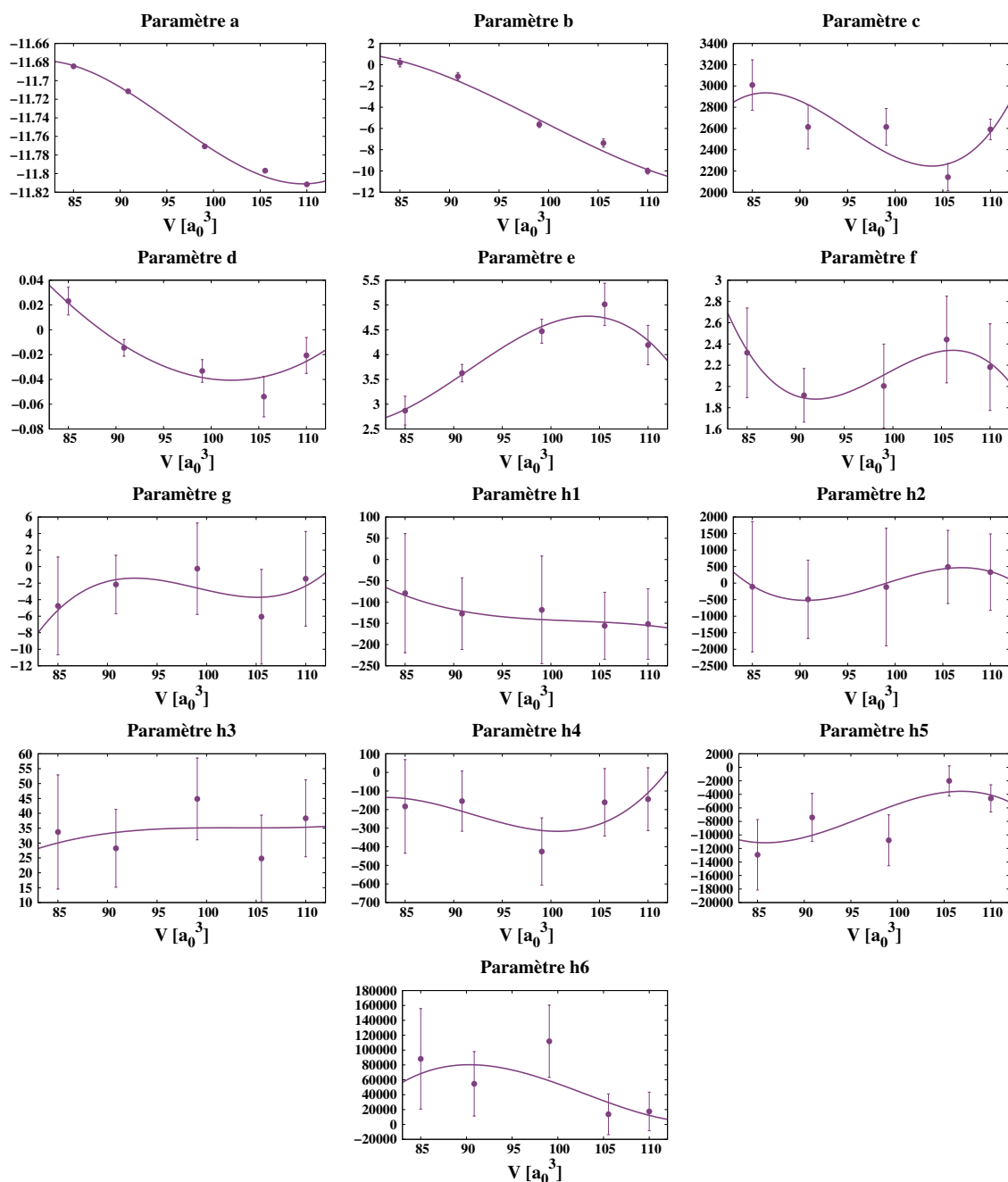


FIGURE B.7 – Interpolation polynomiale des 13 paramètres permettant de décrire le PES QMC.

Les barres d'erreurs dans la Fig. B.7 sont estimées à partir de l'ajustement des différents paramètres via l'algorithme de Levenberg-Marquardt implémenté dans la librairie `scipy` de Python.

ANNEXES DU CHAPITRE 4

C.1 Masse effective du proton

On peut montrer que la masse des protons à considérer dans le modèle unidimensionnel est la masse de trois protons. Considérons le système décrit par la fonction d'onde $\Psi(x_1, y_2, z_3)$ exprimée selon les trois coordonnées cartésiennes des protons, où x_1 est la coordonnée x du premier hydrogène, y_2 la coordonnée y du deuxième et z_3 la coordonnée z du troisième. Selon notre modèle, le système peut également être décrit par une fonction d'onde $F(\alpha)$ à une variable, que par simplicité et sans perte de généralité nous prendrons réelle, décrivant le mouvement collectif des trois protons.

Le but ici est de déterminer la masse effective \mathcal{M} à utiliser pour résoudre l'équation aux valeurs propres suite à cette transformation. Pour ce faire, nous partons de l'équivalence entre les moyennes des énergies cinétique, indépendamment du choix de coordonnées :

$$\begin{aligned} \langle K_{x_1, y_2, z_3} \rangle_\Psi &= \langle K_\alpha \rangle_F \\ \frac{\langle \Psi | \frac{p^2}{2} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} &= \frac{\langle F | \frac{p^2}{2\mathcal{M}} | F \rangle}{\langle F | F \rangle} \\ -\frac{1}{2} \frac{1}{\mathcal{N}_\Psi} \langle \Psi | \nabla_{x_1}^2 + \nabla_{y_2}^2 + \nabla_{z_3}^2 | \Psi \rangle &= -\frac{1}{2\mathcal{M}} \frac{1}{\mathcal{N}_F} \langle F | \nabla_\alpha^2 | F \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

où $\mathcal{N}_F = \int d\alpha F(\alpha)^2$ et $\mathcal{N}_\Psi = \int dx_1 dy_2 dz_3 |\Psi(x_1, y_2, z_3)|^2$. Dans un premier temps, nous décomposons Ψ ainsi :

$$\Psi(x_1, y_2, z_3) = \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \delta(y_2 - \alpha) \delta(z_3 - \alpha) F(\alpha). \quad (\text{C.2})$$

Cette forme de fonction d'onde [189] est un *ansatz* qui permet de strictement corrélérer les positions x_1, y_2, z_3 en les contraignant à prendre la même valeur collective α , la position sur l'axe S-S via les distributions δ . Nous notons que la fonction d'onde $\Psi(x_1, y_2, z_3)$ en Eq.C.2

est invariante pour n'importe quelle permutation de ses trois coordonnées. En revenant à l'équation C.1, le terme à droite de l'équation peut s'écrire comme :

$$-\frac{1}{2\mathcal{M}}\frac{1}{\mathcal{N}_F}\langle F|\nabla_\alpha^2|F\rangle = -\frac{1}{2\mathcal{M}}\frac{1}{\mathcal{N}_F}\int d\alpha F(\alpha)\frac{\partial^2 F}{\partial\alpha^2}. \quad (\text{C.3})$$

Pour le terme de gauche, on commence d'abord par dériver Ψ par l'une de ces coordonnées au choix, disons x_1 :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x_1} = \int d\alpha \left[\frac{\partial}{\partial x_1}\delta(x_1 - \alpha) \right] \delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)F(\alpha) \quad (\text{C.4})$$

$$= -\int d\alpha \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(x_1 - \alpha) \right] \delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)F(\alpha). \quad (\text{C.5})$$

L'idée étant de pouvoir faire apparaître la dérivée (puis dérivée seconde) de F , on procède alors à une intégration par partie :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Psi}{\partial x_1} &= -\cancel{\delta(x_1 - \alpha)\delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)F(\alpha)}\Big|_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad + \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)F(\alpha) \right] \\ &= \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(y_2 - \alpha) \right] \delta(z_3 - \alpha)F(\alpha) \\ &\quad + \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha)\delta(y_2 - \alpha) \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(z_3 - \alpha) \right] F(\alpha) \\ &\quad + \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha)\delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)\frac{\partial}{\partial\alpha}F(\alpha). \end{aligned}$$

On voit ici que le premier des trois termes est en fait $-\frac{\partial\Psi}{\partial y_2}$ qui, pour la propriété d'invariance par permutation, est égale à $-\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}$. De même, le deuxième terme est lui aussi égal à $-\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}$. On a donc finalement que :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x_1} = \frac{1}{3}\int d\alpha \delta(x_1 - \alpha)\delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)\frac{\partial}{\partial\alpha}F(\alpha). \quad (\text{C.6})$$

Le développement sera le même pour l'évaluation de la dérivée seconde, ce qui conduit à :

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2} = \frac{1}{9}\int d\alpha \delta(x_1 - \alpha)\delta(y_2 - \alpha)\delta(z_3 - \alpha)\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}F(\alpha) \quad (\text{C.7})$$

Il suit que l'action de l'opérateur cinétique sur $|\Psi\rangle$, à droite de l'Eq. C.1, conduit à :

$$K_{x_1, y_2, z_3} |\Psi\rangle = -\frac{1}{2} \left(3 \cdot \frac{1}{9} \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \delta(y_2 - \alpha) \delta(z_3 - \alpha) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} F(\alpha) \right) \quad (\text{C.8})$$

$$= -\frac{1}{2 \cdot 3} \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \delta(y_2 - \alpha) \delta(z_3 - \alpha) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} F(\alpha) \quad (\text{C.9})$$

En revenant maintenant à la moyenne quantique générale :

$$\begin{aligned} \langle K_{x_1, y_2, z_3} \rangle_\Psi &= \langle \Psi | K_{x_1, y_2, z_3} | \Psi \rangle \\ &= -\frac{1}{2 \cdot 3} \int dx_1 dy_2 dz_3 \int d\alpha \delta(x_1 - \alpha) \delta(y_2 - \alpha) \delta(z_3 - \alpha) F(\alpha) \\ &\quad \cdot \int d\alpha' \delta(x_1 - \alpha') \delta(y_2 - \alpha') \delta(z_3 - \alpha') \frac{\partial^2}{\partial \alpha'^2} F(\alpha') \\ &= -\frac{1}{2 \cdot 3} \int d\alpha \int d\alpha' \delta(\alpha - \alpha') F(\alpha) F''(\alpha') \\ &= -\frac{1}{2 \cdot 3} \int d\alpha F(\alpha) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} F(\alpha). \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

De même, on montre aisément que :

$$\mathcal{N}_\Psi = \int d\alpha F^2(\alpha) \quad (\text{C.11})$$

Ainsi, en injectant l'Eq. C.10 dans C.1, on en déduit $\mathcal{M} = 3$

Cela peut facilement être généralisé au modèle tridimensionnel où l'on trouve également une masse effective $\mathcal{M} = 3$.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] AP DROZDOV et al. « Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system ». In : *Nature* 525.7567 (2015), p. 73-76.
- [2] Defang DUAN et al. « Pressure-induced metallization of dense (H₂S) 2H₂ with high- T_c superconductivity ». In : *Scientific reports* 4.1 (2014), p. 1-6.
- [3] Andreas SCHILLING et al. « Superconductivity above 130 k in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system ». In : *Nature* 363.6424 (1993), p. 56-58.
- [4] Heike KAMERLINGH ONNES. « The superconductivity of mercury ». In : *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* 122 (1911), p. 122-124.
- [5] B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE et V. B. COMPTON. « Superconductivity ». In : *Rev. Mod. Phys.* 35 (1 jan. 1963), p. 1-22. DOI : [10.1103/RevModPhys.35.1](https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.35.1). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.35.1>.
- [6] Walther MEISSNER et Robert OCHSENFELD. « Ein neuer effekt bei eintritt der supra-leitfähigkeit ». In : *Naturwissenschaften* 21.44 (1933), p. 787-788.
- [7] Fritz LONDON et Heinz LONDON. « The electromagnetic equations of the supraconductor ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 149.866 (1935), p. 71-88.
- [8] VL GINZBURG et LD LANDAU. « Phenomenological theory ». In : *J. Exp. Theor. Phys. USSR* 20.1064 (1950), p. 17.
- [9] John BARDEEN, Leon N COOPER et John Robert SCHRIEFFER. « Theory of superconductivity ». In : *Physical review* 108.5 (1957), p. 1175.
- [10] Emanuel MAXWELL. « Isotope effect in the superconductivity of mercury ». In : *Physical Review* 78.4 (1950), p. 477.
- [11] CA REYNOLDS et al. « Superconductivity of isotopes of mercury ». In : *Physical Review* 78.4 (1950), p. 487.
- [12] Michael TINKHAM. *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation, 2004.
- [13] GM ELIASHBERG. « Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor ». In : *Sov. Phys. JETP* 11.3 (1960), p. 696-702.
- [14] AB MIGDAL. « Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal ». In : *Sov. Phys. JETP* 7.6 (1958), p. 996-1001.
- [15] Gin-ichiro OYA et EJ SAUR. « Preparation of Nb₃Ge films by chemical transport reaction and their critical properties ». In : *Journal of Low Temperature Physics* 34.5 (1979), p. 569-583.
- [16] J George BEDNORZ et K Alex MÜLLER. « Possible high- T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2 (1986), p. 189-193.

-
- [17] GR STEWART. « Unconventional superconductivity ». In : *Advances in Physics* 66.2 (2017), p. 75-196.
- [18] Neil W ASHCROFT. « Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? » In : *Physical Review Letters* 21.26 (1968), p. 1748.
- [19] Paul LOUBEYRE, Florent OCCALI et Paul DUMAS. « Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen ». In : *Nature* 577.7792 (2020), p. 631-635.
- [20] Isaac F SILVERA et al. « Metallic Hydrogen ». In : *Journal of Low Temperature Physics* 187.1 (2017), p. 4-19.
- [21] Jeffrey M McMAHON et al. « The properties of hydrogen and helium under extreme conditions ». In : *Reviews of modern physics* 84.4 (2012), p. 1607.
- [22] Jeremy McMINIS et al. « Molecular to atomic phase transition in hydrogen under high pressure ». In : *Physical Review Letters* 114.10 (2015), p. 105305.
- [23] Ranga P DIAS et Isaac F SILVERA. « Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen ». In : *Science* 355.6326 (2017), p. 715-718.
- [24] Miguel BORINAGA et al. « Anharmonic effects in atomic hydrogen: Superconductivity and lattice dynamical stability ». In : *Physical Review B* 93.17 (2016), p. 174308.
- [25] Lorenzo MONACELLI et al. « Quantum phase diagram of high-pressure hydrogen ». In : *arXiv preprint arXiv:2202.05740* (2022).
- [26] Jeffrey M McMAHON et David M CEPERLEY. « High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen ». In : *Physical Review B* 84.14 (2011), p. 144515.
- [27] TW BARBEE, Alberto GARCIA et Marvin L COHEN. « First-principles prediction of high-temperature superconductivity in metallic hydrogen ». In : *Nature* 340.6232 (1989), p. 369-371.
- [28] EG MAKSIMOV et D Yu SAVRASOV. « Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure ». In : *Solid state communications* 119.10-11 (2001), p. 569-572.
- [29] Pier CUDAZZO et al. « Ab initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen ». In : *Physical Review Letters* 100.25 (2008), p. 257001.
- [30] Takahiro ISHIKAWA et al. « Phase with pressure-induced shuttlewise deformation in dense solid atomic hydrogen ». In : *Physical Review B* 90.10 (2014), p. 104102.
- [31] NW ASHCROFT. « Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? » In : *Physical Review Letters* 92.18 (2004), p. 187002.
- [32] AP DROZDOV et al. « Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures ». In : *Nature* 569.7757 (2019), p. 528-531.
- [33] Yundi QUAN, Soham S GHOSH et Warren E PICKETT. « Compressed hydrides as metallic hydrogen superconductors ». In : *Physical Review B* 100.18 (2019), p. 184505.

- [34] Chongze WANG, Seho YI et Jun-Hyung CHO. « Pressure dependence of the superconducting transition temperature of compressed LaH_{10} ». In : *Physical Review B* 100.6 (2019), p. 060502.
- [35] Zihao HUO et al. « Effect of hydrogen content on superconductivity in La-H compounds ». In : *Results in Physics* (2022), p. 106060.
- [36] DA PAPACONSTANTOPOULOS, MJ MEHL et P-H CHANG. « High-temperature superconductivity in LaH_{10} ». In : *Physical Review B* 101.6 (2020), p. 060506.
- [37] Ajay MISHRA et al. « Novel synthesis route and observation of superconductivity in the Se-H system at extreme conditions ». In : *APS March Meeting Abstracts*. T. 2018. 2018, p. X38-008.
- [38] PP KONG et al. « Pressure-induced superconductivity above 79 K in Si_2H_6 ». In : *Book of abstracts of AIRAPT 26 joint with ACHPR 8 & CHPC 19* (2017), p. 347.
- [39] CM PÉPIN et al. « Synthesis of FeH_5 : A layered structure with atomic hydrogen slabs ». In : *Science* 357.6349 (2017), p. 382-385.
- [40] Arnab MAJUMDAR et al. « Superconductivity in FeH_5 ». In : *Physical Review B* 96.20 (2017), p. 201107.
- [41] Ivan A KRUGLOV et al. « Uranium polyhydrides at moderate pressures: Prediction, synthesis, and expected superconductivity ». In : *Science advances* 4.10 (2018), eaat9776.
- [42] Wuhao CHEN et al. « High-Temperature Superconducting Phases in Cerium Superhydride with a T_c up to 115 K below a Pressure of 1 Megabar ». In : *Physical Review Letters* 127.11 (2021), p. 117001.
- [43] Dmitry V SEMENOK et al. « Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH_{10} : Synthesis and properties ». In : *Materials Today* 33 (2020), p. 36-44.
- [44] Di ZHOU et al. « Superconducting praseodymium superhydrides ». In : *Science advances* 6.9 (2020), eaax6849.
- [45] Di ZHOU et al. « High-pressure synthesis of magnetic neodymium polyhydrides ». In : *Journal of the American Chemical Society* 142.6 (2020), p. 2803-2811.
- [46] Yu XIE et al. « Superconductivity of lithium-doped hydrogen under high pressure ». In : *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* 70.2 (2014), p. 104-111.
- [47] Hui WANG et al. « Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.17 (2012), p. 6463-6466.
- [48] Defang DUAN et al. « Structure and superconductivity of hydrides at high pressures ». In : *National Science Review* 4.1 (2017), p. 121-135.
- [49] Kazutaka ABE. « Hydrogen-rich scandium compounds at high pressures ». In : *Physical Review B* 96.14 (2017), p. 144108.
- [50] Xiaofeng LI et Feng PENG. « Superconductivity of pressure-stabilized vanadium hydrides ». In : *Inorganic chemistry* 56.22 (2017), p. 13759-13765.

-
- [51] K TANAKA, JS TSE et H LIU. « Electron-phonon coupling mechanisms for hydrogen-rich metals at high pressure ». In : *Physical Review B* 96.10 (2017), p. 100502.
- [52] Hanyu LIU et al. « Potential high- T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.27 (2017), p. 6990-6995.
- [53] Alexander G KVASHNIN et al. « High-temperature superconductivity in a Th-H system under pressure conditions ». In : *ACS applied materials & interfaces* 10.50 (2018), p. 43809-43816.
- [54] Dmitrii V SEMENOK et al. « Actinium hydrides AcH₁₀, AcH₁₂, and AcH₁₆ as high-temperature conventional superconductors ». In : *The journal of physical chemistry letters* 9.8 (2018), p. 1920-1926.
- [55] Eva ZUREK et Tiange Bi. « High-temperature superconductivity in alkaline and rare earth polyhydrides at high pressure: A theoretical perspective ». In : *The Journal of chemical physics* 150.5 (2019), p. 050901.
- [56] José A FLORES-LIVAS et al. « A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials ». In : *Physics Reports* 856 (2020), p. 1-78.
- [57] Dmitrii V SEMENOK et al. « On distribution of superconductivity in metal hydrides ». In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 24.2 (2020), p. 100808.
- [58] Audrey D GROCKOWIAK et al. « Hot hydride superconductivity above 550 K ». In : (2022).
- [59] Simone DI CATALDO, Wolfgang von der LINDEN et Lilia BOERI. « First-principles search of hot superconductivity in La-XH ternary hydrides ». In : *npj Computational Materials* 8.1 (2022), p. 1-8.
- [60] FL SUAREZ, J SPRINGFIELD et MD LEVITT. « Identification of gases responsible for the odour of human flatus and evaluation of a device purported to reduce this odour ». In : *Gut* 43.1 (1998), p. 100-104.
- [61] H FUJIIHISA et al. « Structures of H₂S: Phases I and IV under high pressure ». In : *Physical Review B* 57.5 (1998), p. 2651.
- [62] MJ COLLINS, CI RATCLIFFE et JA RIPMEESTER. « Deuteron and sulfur-33 NMR line-shape studies of the molecular motion in the liquid and solid phases of hydrogen sulfide and the solid II phase of hydrogen selenide ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 93.21 (1989), p. 7495-7502.
- [63] Jeremy K COCKCROFT et Andrew N FITCH. « The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction ». In : *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 193.1-4 (1990), p. 1-20.
- [64] H SHIMIZU, Y NAKAMICHI et S SASAKI. « Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa ». In : *The Journal of chemical physics* 95.3 (1991), p. 2036-2040.

- [65] Shoichi ENDO et al. « X-ray-diffraction study of solid hydrogen sulfide under high pressure ». In : *Physical Review B* 50.9 (1994), p. 5865.
- [66] S ENDO et al. « High-pressure phase of solid hydrogen sulfide ». In : *Physical Review B* 54.2 (1996), R717.
- [67] M SAKASHITA et al. « Pressure-induced molecular dissociation and metallization in hydrogen-bonded H₂S solid ». In : *Physical review letters* 79.6 (1997), p. 1082.
- [68] S ENDO et al. « Crystal structure of high-pressure phase-IV solid hydrogen sulfide ». In : *Physical Review B* 57.10 (1998), p. 5699.
- [69] Roger ROUSSEAU et al. « Static structure and dynamical correlations in high pressure H₂S ». In : *Physical review letters* 83.11 (1999), p. 2218.
- [70] Takashi IKEDA. « Pressure-induced phase transition of hydrogen sulfide at low temperature: Role of the hydrogen bond and short SS contacts ». In : *Physical Review B* 64.10 (2001), p. 104103.
- [71] Liancheng WANG et al. « Order-disorder phase transition and dissociation of hydrogen sulfide under high pressure: ab initio molecular dynamics study ». In : *The Journal of chemical physics* 132.16 (2010), p. 164506.
- [72] Roger ROUSSEAU et al. « Ab initio simulation of phase transitions and dissociation of H₂S at high pressure ». In : *Physical Review Letters* 85.6 (2000), p. 1254.
- [73] Yinwei LI et al. « The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide ». In : *The Journal of chemical physics* 140.17 (2014), p. 174712.
- [74] Mikhail I EREMETS et al. « High-temperature superconductivity in hydrides: experimental evidence and details ». In : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2022), p. 1-13.
- [75] N BERNSTEIN et al. « What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why ». In : *Physical Review B* 91.6 (2015), p. 060511.
- [76] Ion ERREA et al. « High-pressure hydrogen sulfide from first principles: A strongly anharmonic phonon-mediated superconductor ». In : *Physical review letters* 114.15 (2015), p. 157004.
- [77] DA PAPACONSTANTOPOULOS et al. « Cubic H₃S around 200 GPa: An atomic hydrogen superconductor stabilized by sulfur ». In : *Physical Review B* 91.18 (2015), p. 184511.
- [78] Mari EINAGA et al. « Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride ». In : *Nature Physics* 12 (9 sept. 2016), p. 835-838. DOI : [10.1038/nphys3760](https://doi.org/10.1038/nphys3760). URL : <https://doi.org/10.1038/nphys3760>.
- [79] Ion ERREA et al. « Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system ». In : *Nature* 532.7597 (2016), p. 81-84.

-
- [80] Raffaello BIANCO et al. « High-pressure phase diagram of hydrogen and deuterium sulfides from first principles: Structural and vibrational properties including quantum and anharmonic effects ». In : *Phys. Rev. B* 97 (21 juin 2018), p. 214101. DOI : [10.1103/PhysRevB.97.214101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214101). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.214101>.
- [81] Neil W ASHCROFT et N David MERMIN. *Solid state physics*. Cengage Learning, 1976.
- [82] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484. DOI : <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19273892002>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>.
- [83] Charles KITTEL et Ching-yao FONG. *Quantum theory of solids*. Wiley, 1987.
- [84] Feliciano GIUSTINO. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [85] V NATOLI, Richard M MARTIN et DM CEPERLEY. « Crystal structure of atomic hydrogen ». In : *Physical review letters* 70.13 (1993), p. 1952.
- [86] Vincent NATOLI, Richard M MARTIN et David CEPERLEY. « Crystal structure of molecular hydrogen at high pressure ». In : *Physical review letters* 74.9 (1995), p. 1601.
- [87] Todd D BEAUDET et al. « Molecular hydrogen adsorbed on benzene: Insights from a quantum Monte Carlo study ». In : *The Journal of chemical physics* 129.16 (2008), p. 164711.
- [88] Ji CHEN et al. « On the room-temperature phase diagram of high pressure hydrogen: An ab initio molecular dynamics perspective and a diffusion Monte Carlo study ». In : *The Journal of chemical physics* 141.2 (2014), p. 024501.
- [89] Neil D DRUMMOND et al. « Quantum Monte Carlo study of the phase diagram of solid molecular hydrogen at extreme pressures ». In : *Nature communications* 6.1 (2015), p. 1-6.
- [90] Andrea ZEN et al. « Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water by quantum Monte Carlo ». In : *The Journal of chemical physics* 142.14 (2015), p. 144111.
- [91] Félix MOUHAT et al. « Fully quantum description of the Zundel ion: combining variational quantum Monte Carlo with path integral Langevin dynamics ». In : *Journal of chemical theory and computation* 13.6 (2017), p. 2400-2417.
- [92] Hee-Seung LEE et Mark E TUCKERMAN. « Dynamical properties of liquid water from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit ». In : *The Journal of chemical physics* 126.16 (2007), p. 164501.
- [93] Soohaeng YOO, Xiao Cheng ZENG et Sotiris S XANTHEAS. « On the phase diagram of water with density functional theory potentials: the melting temperature of ice I_h with the Perdew–Burke–Ernzerhof and Becke–Lee–Yang–Parr functionals ». In : *The Journal of chemical physics* 130.22 (2009), p. 221102.

- [94] Arne LÜCHOW et James B ANDERSON. « First-row hydrides: Dissociation and ground state energies using quantum Monte Carlo ». In : *The Journal of chemical physics* 105.17 (1996), p. 7573-7578.
- [95] Sam AZADI et Thomas D KÜHNE. « High-pressure hydrogen sulfide by diffusion quantum Monte Carlo ». In : *The Journal of Chemical Physics* 146.8 (2017), p. 084503.
- [96] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Frank LALOE. « Quantum Mechanics, Volume 1 ». In : *Quantum Mechanics* 1 (1986), p. 898.
- [97] AA MARADUDIN et AE FEIN. « Scattering of neutrons by an anharmonic crystal ». In : *Physical Review* 128.6 (1962), p. 2589.
- [98] Harro HAHN. « Perturbation theory of anharmonicity effects in slow neutron inelastic scattering by crystals ». In : *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. VI Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*. 1963.
- [99] Bruno ROUSSEAU et Aitor BERGARA. « Giant anharmonicity suppresses superconductivity in AlH₃ under pressure ». In : *Physical Review B* 82.10 (2010), p. 104504.
- [100] Ion ERREA, Matteo CALANDRA et Francesco MAURI. « First-principles theory of anharmonicity and the inverse isotope effect in superconducting palladium-hydride compounds ». In : *Physical review letters* 111.17 (2013), p. 177002.
- [101] Ion ERREA, Matteo CALANDRA et Francesco MAURI. « Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides ». In : *Physical Review B* 89.6 (2014), p. 064302.
- [102] Wataru SANO et al. « Effect of Van Hove singularities on high- T_c superconductivity in H₃S ». In : *Physical Review B* 93.9 (2016), p. 094525.
- [103] Ryosuke AKASHI et al. « First-principles study of the pressure and crystal-structure dependences of the superconducting transition temperature in compressed sulfur hydrides ». In : *Physical Review B* 91.22 (2015), p. 224513.
- [104] M LÜDERS et al. « Ab initio theory of superconductivity. I. Density functional formalism and approximate functionals ». In : *Physical Review B* 72.2 (2005), p. 024545.
- [105] MAL MARQUES et al. « Ab initio theory of superconductivity. II. Application to elemental metals ». In : *Physical Review B* 72.2 (2005), p. 024546.
- [106] Tommaso MORRESI, Rodolphe VUILLEUMIER et Michele CASULA. « Hydrogen phase-IV characterization by full account of quantum anharmonicity ». In : *arXiv preprint arXiv:2203.06399* (2022).
- [107] Sebastian DONIACH et Ernst SONDHEIMER. *Green's functions for solid state physicists*. World Scientific, 1998.
- [108] Lorenzo PAULATTO et al. « First-principles calculations of phonon frequencies, lifetimes, and spectral functions from weak to strong anharmonicity: The example of palladium hydrides ». In : *Physical Review B* 91.5 (2015), p. 054304.

-
- [109] DJ HOOTON. « LI. A new treatment of anharmonicity in lattice thermodynamics: I ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46.375 (1955), p. 422-432.
- [110] Joel M BOWMAN. « Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators ». In : *The Journal of Chemical Physics* 68.2 (1978), p. 608-610.
- [111] Bartomeu MONSERRAT, ND DRUMMOND et RJ NEEDS. « Anharmonic vibrational properties in periodic systems: energy, electron-phonon coupling, and stress ». In : *Physical Review B* 87.14 (2013), p. 144302.
- [112] Lorenzo MONACELLI et al. « The stochastic self-consistent harmonic approximation: calculating vibrational properties of materials with full quantum and anharmonic effects ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 33.36 (2021), p. 363001.
- [113] Lorenzo MONACELLI et al. « Pressure and stress tensor of complex anharmonic crystals within the stochastic self-consistent harmonic approximation ». In : *Physical Review B* 98.2 (2018), p. 024106.
- [114] Marco CHERUBINI, Lorenzo MONACELLI et Francesco MAURI. « The microscopic origin of the anomalous isotopic properties of ice relies on the strong quantum anharmonic regime of atomic vibration ». In : *The Journal of Chemical Physics* 155.18 (2021), p. 184502.
- [115] Tommaso MORRESI et al. « Probing anharmonic phonons by quantum correlators: A path integral approach ». In : *The Journal of Chemical Physics* 154.22 (2021), p. 224108.
- [116] Haoran CHEN et Junren SHI. « Stochastic path-integral approach for predicting the superconducting temperatures of anharmonic solids ». In : *arXiv preprint arXiv:2205.07247* (2022).
- [117] Pierre HOHENBERG et Walter KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». In : *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [118] David M CEPERLEY et Berni J ALDER. « Ground state of the electron gas by a stochastic method ». In : *Physical review letters* 45.7 (1980), p. 566.
- [119] John P PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF. « Generalized gradient approximation made simple ». In : *Physical review letters* 77.18 (1996), p. 3865.
- [120] A. D. BECKE. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». In : *Phys. Rev. A* 38 (6 sept. 1988), p. 3098-3100. DOI : [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
- [121] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». In : *Phys. Rev. B* 37 (2 jan. 1988), p. 785-789. DOI : [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [122] Raymond C CLAY III et al. « Benchmarking density functionals for hydrogen-helium mixtures with quantum Monte Carlo: Energetics, pressures, and forces ». In : *Physical Review B* 93.3 (2016), p. 035121.

- [123] Felix BLOCH. « Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern ». In : *Zeitschrift für physik* 52.7 (1929), p. 555-600.
- [124] Giovanni B BACHELET, Don R HAMANN et Michael SCHLÜTER. « Pseudopotentials that work: From H to Pu ». In : *Physical Review B* 26.8 (1982), p. 4199.
- [125] M BURKATZKI, C FILIPPI et M DOLG. « Energy-consistent pseudopotentials for quantum Monte Carlo calculations ». In : *The Journal of chemical physics* 126.23 (2007), p. 234105.
- [126] M BURKATZKI, Claudia FILIPPI et M DOLG. « Energy-consistent small-core pseudopotentials for 3 d-transition metals adapted to quantum Monte Carlo calculations ». In : *The Journal of chemical physics* 129.16 (2008), p. 164115.
- [127] M. Chandler BENNETT et al. « A new generation of effective core potentials for correlated calculations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 147.22 (2017), p. 224106. DOI : [10.1063/1.4995643](https://doi.org/10.1063/1.4995643). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.4995643>. URL : <https://doi.org/10.1063/1.4995643>.
- [128] Luboš MITÁŠ, Eric L SHIRLEY et David M CEPERLEY. « Nonlocal pseudopotentials and diffusion Monte Carlo ». In : *The Journal of chemical physics* 95.5 (1991), p. 3467-3475.
- [129] JR TRAIL et RJ NEEDS. « Pseudopotentials for correlated electron systems ». In : *The Journal of Chemical Physics* 139.1 (2013), p. 014101.
- [130] JR TRAIL et RJ NEEDS. « Correlated electron pseudopotentials for 3d-transition metals ». In : *The Journal of Chemical Physics* 142.6 (2015), p. 064110.
- [131] D SINGH. *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW*. 1994.
- [132] Paolo GIANNOZZI et al. « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials ». In : *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009), p. 395502.
- [133] Paolo GIANNOZZI et al. « Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO ». In : *Journal of physics: Condensed matter* 29.46 (2017), p. 465901.
- [134] *The Elk Code*. <http://elk.sourceforge.net/>.
- [135] M Chandler BENNETT et al. « A new generation of effective core potentials from correlated calculations: 2nd row elements ». In : *The Journal of chemical physics* 149.10 (2018), p. 104108.
- [136] Francis BIRCH. « Finite elastic strain of cubic crystals ». In : *Physical review* 71.11 (1947), p. 809.
- [137] Pascal VINET et al. « Temperature effects on the universal equation of state of solids ». In : *Physical Review B* 35.4 (1987), p. 1945.
- [138] Ronald E COHEN, Oguz GÜLSEREN et Russell J HEMLEY. « Accuracy of equation-of-state formulations ». In : *American Mineralogist* 85.2 (2000), p. 338-344.
- [139] Juichiro HAMA et Kaichi SUITO. « The search for a universal equation of state correct up to very high pressures ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.1 (1996), p. 67.

-
- [140] Charles George BROYDEN. « The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations ». In : *IMA Journal of Applied Mathematics* 6.1 (1970), p. 76-90.
- [141] Nicholas METROPOLIS et al. « Equation of state calculations by fast computing machines ». In : *The journal of chemical physics* 21.6 (1953), p. 1087-1092.
- [142] W Keith HASTINGS. « Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications ». In : (1970).
- [143] Joseph L DOOB et Joseph L DOOB. *Stochastic processes*. T. 7. 2. Wiley New York, 1953.
- [144] Douglas Rayne HARTREE. « The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 24. 1. Cambridge University Press. 1928, p. 111-132.
- [145] John Clarke SLATER. « The self consistent field and the structure of atoms ». In : *Physical Review* 32.3 (1928), p. 339.
- [146] Christopher J CRAMER. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [147] Jiří ČÍŽEK. « On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods ». In : *The Journal of Chemical Physics* 45.11 (1966), p. 4256-4266.
- [148] Isaiah SHAVITT et Rodney J BARTLETT. *Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory*. Cambridge university press, 2009.
- [149] Linus PAULING et George W WHELAND. « The nature of the chemical bond. V. The quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals ». In : *The Journal of Chemical Physics* 1.6 (1933), p. 362-374.
- [150] Linus Carl PAULING. « A resonating-valence-bond theory of metals and intermetallic compounds ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 196.1046 (1949), p. 343-362.
- [151] Philip W ANDERSON. « Resonating valence bonds: A new kind of insulator? » In : *Materials Research Bulletin* 8.2 (1973), p. 153-160.
- [152] PW ANDERSON. « The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity ». In : *Ten Years of Superconductivity: 1980–1990*. Springer, 1993, p. 278-280.
- [153] Philip W ANDERSON et al. « Resonating–valence-bond theory of phase transitions and superconductivity in La_2CuO_4 -based compounds ». In : *Physical review letters* 58.26 (1987), p. 2790.
- [154] Kousuke NAKANO et al. « TurboRVB: A many-body toolkit for ab initio electronic simulations by quantum Monte Carlo ». In : *The Journal of Chemical Physics* 152.20 (2020), p. 204121.

- [155] Sorella SORELLA et al. « Geminal embedding scheme for optimal atomic basis set construction in correlated calculations ». In : *The Journal of chemical physics* 143.24 (2015), p. 244112.
- [156] Sandro SORELLA et Luca CAPRIOTTI. « Green function Monte Carlo with stochastic reconfiguration: An effective remedy for the sign problem ». In : *Physical Review B* 61.4 (2000), p. 2599.
- [157] Michele CASULA, Claudio ATTACCALITE et Sandro SORELLA. « Correlated geminal wave function for molecules: An efficient resonating valence bond approach ». In : *The Journal of chemical physics* 121.15 (2004), p. 7110-7126.
- [158] CJ UMRIGAR et al. « Alleviation of the fermion-sign problem by optimization of many-body wave functions ». In : *Physical review letters* 98.11 (2007), p. 110201.
- [159] WMC FOULKES et al. « Quantum Monte Carlo simulations of solids ». In : *Reviews of Modern Physics* 73.1 (2001), p. 33.
- [160] Matteo Calandra BUONAURA et Sandro SORELLA. « Numerical study of the two-dimensional Heisenberg model using a Green function Monte Carlo technique with a fixed number of walkers ». In : *Physical Review B* 57.18 (1998), p. 11446.
- [161] Hale F TROTTER. « On the product of semi-groups of operators ». In : *Proceedings of the American Mathematical Society* 10.4 (1959), p. 545-551.
- [162] Masuo SUZUKI. « Decomposition formulas of exponential operators and Lie exponentials with some applications to quantum mechanics and statistical physics ». In : *Journal of mathematical physics* 26.4 (1985), p. 601-612.
- [163] DM CEPERLEY. « The statistical error of green's function Monte Carlo ». In : *Journal of Statistical Physics* 43.5 (1986), p. 815-826.
- [164] A MA et al. « All-electron quantum Monte Carlo calculations for the noble gas atoms He to Xe ». In : *Physical Review E* 71.6 (2005), p. 066704.
- [165] Michele CASULA, Claudia FILIPPI et Sandro SORELLA. « Diffusion Monte Carlo method with lattice regularization ». In : *Physical review letters* 95.10 (2005), p. 100201.
- [166] Michele CASULA et al. « Size-consistent variational approaches to nonlocal pseudopotentials: Standard and lattice regularized diffusion Monte Carlo methods revisited ». In : *The Journal of chemical physics* 132.15 (2010), p. 154113.
- [167] Hendra KWEE, Shiwei ZHANG et Henry KRAKAUER. « Finite-size correction in many-body electronic structure calculations ». In : *Physical review letters* 100.12 (2008), p. 126404.
- [168] Ross H MCKENZIE et al. « Effect of quantum nuclear motion on hydrogen bonding ». In : *The Journal of chemical physics* 140.17 (2014), p. 174508.
- [169] Scott HABERSHON, Thomas E MARKLAND et David E MANOLOPOULOS. « Competing quantum effects in the dynamics of a flexible water model ». In : *The journal of chemical physics* 131.2 (2009), p. 024501.

-
- [170] Bin CHEN et al. « Hydrogen bonding in water ». In : *Physical Review Letters* 91.21 (2003), p. 215503.
- [171] Xin-Zheng LI, Brent WALKER et Angelos MICHAELIDES. « Quantum nature of the hydrogen bond ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.16 (2011), p. 6369-6373.
- [172] Richard P FEYNMAN, Albert R HIBBS et Daniel F STYER. *Quantum mechanics and path integrals*. Courier Corporation, 2010.
- [173] Ian R CRAIG et David E MANOLOPOULOS. « Quantum statistics and classical mechanics: Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics ». In : *The Journal of chemical physics* 121.8 (2004), p. 3368-3373.
- [174] Ian R CRAIG et David E MANOLOPOULOS. « A refined ring polymer molecular dynamics theory of chemical reaction rates ». In : *The Journal of chemical physics* 123.3 (2005), p. 034102.
- [175] Jianshu CAO et Gregory A VOTH. « The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. II. Dynamical properties ». In : *The Journal of chemical physics* 100.7 (1994), p. 5106-5117.
- [176] Rep KUBO. « The fluctuation-dissipation theorem ». In : *Reports on progress in physics* 29.1 (1966), p. 255.
- [177] Eric PAQUET et Herna L VIKTOR. « Molecular dynamics, monte carlo simulations, and langevin dynamics: a computational review ». In : *BioMed research international* 2015 (2015).
- [178] Michele CERIOTTI, David E MANOLOPOULOS et Michele PARRINELLO. « Accelerating the convergence of path integral dynamics with a generalized Langevin equation ». In : *The Journal of chemical physics* 134.8 (2011), p. 084104.
- [179] Michele CERIOTTI et al. « Efficient stochastic thermostating of path integral molecular dynamics ». In : *The Journal of chemical physics* 133.12 (2010), p. 124104.
- [180] M MARTINEZ et al. « Extracting effective normal modes from equilibrium dynamics at finite temperature ». In : *The Journal of chemical physics* 125.14 (2006), p. 144106.
- [181] Timothy JH HELE. « Thermal quantum time-correlation functions from classical-like dynamics ». In : *Molecular Physics* 115.13 (2017), p. 1435-1462.
- [182] Ryogo KUBO. « Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems ». In : *Journal of the Physical Society of Japan* 12.6 (1957), p. 570-586.
- [183] Gerald D MAHAN. *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [184] Rudolf CLAUSIUS. « XVI. On a mechanical theorem applicable to heat ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 40.265 (1870), p. 122-127.

- [185] WL McMILLAN. « Transition temperature of strong-coupled superconductors ». In : *Physical Review* 167.2 (1968), p. 331.
- [186] Andrea TIRELLI et al. « High-pressure hydrogen by machine learning and quantum Monte Carlo ». In : *Physical Review B* 106.4 (2022), p. L041105.
- [187] Scott JENSEN et al. « Stable solid molecular hydrogen above 900K from a machine-learned potential trained with diffusion Quantum Monte Carlo ». In : *Bulletin of the American Physical Society* (2023).
- [188] Ying YUAN et al. « The quantum nature of the superconducting hydrogen sulfide at finite temperatures ». In : *arXiv preprint arXiv:1607.02348* (2016).
- [189] James J GRIFFIN et John A WHEELER. « Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates ». In : *Physical Review* 108.2 (1957), p. 311.

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons étudié la transition $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ caractérisée par la symétrisation du proton au sein de l' H_3S supraconducteur sous pression. Nous avons montré que pour l'étudier, il était nécessaire de se placer dans un cadre intégralement quantique pour décrire aussi bien la partie électronique que la partie ionique, comme suggéré par de précédents travaux. Pour tenir compte précisément des corrélations électroniques, nous avons utilisé le Monte Carlo quantique (QMC) pour les calculs de la partie électronique desquels nous avons dérivé une surface d'énergie potentielle. La partie quantique nucléaire, fortement anharmonique, a été traitée via dynamique moléculaire par intégrales de chemin (PIMD). Cette approche QMC-PIMD nous a permis d'éclairer la nature de la transition en montrant que la symétrisation de l'hydrogène se produit autour de 150 GPa, dans la même gamme de pression pour laquelle Drozdov *et al.* ont observé un maximum dans la T_c . L'effet isotopique observé dans la symétrisation de l'hydrogène pousse la pression critique à 170 GPa pour le D_3S , conformément au décalage du maximum de la T_c mesurée dans les expériences. En utilisant les données QMC comme référence, nous avons pu évaluer la précision des calculs DFT en montrant que la DFT-BLYP donnait une pression critique quantitativement juste, mais cela à partir d'une compensation d'erreurs. Ainsi, nous avons prouvé que la différence observée entre les précédents travaux théoriques basés sur des calculs DFT et les expériences venait en fait de l'approximation de la partie nucléaire plutôt que du choix de la théorie électronique sous-jacente, contrairement à ce que suggéraient certains travaux. Notre approche intégralement quantique offre donc un cadre prometteur dans l'étude des propriétés structurales pour d'autres superhydrures ainsi que pour explorer la relation entre les transitions structurales et la température critique de ces supraconducteurs.

ABSTRACT

In this work, we studied the $R3m \rightarrow Im\bar{3}m$ phase transition in the H_3S superhydride, driven by the hydrogen symmetrization under pressure. We showed that in order to describe this transition, it is necessary to use a complete quantum framework for both electrons and nuclei, as suggested by previous works. To take into account the electronic correlations precisely, we carried out quantum Monte Carlo (QMC) calculations for the electronic part and derived a QMC-based potential energy surface. The quantum nuclear part, highly anharmonic, was treated by path integral molecular dynamics (PIMD). Our QMC-PIMD approach allowed us to shed light on the nature of the transition by showing that hydrogen symmetrization occurs around 150 GPa, the same pressure range where Drozdov *et al.* observed a maximum in the superconducting critical temperature T_c . We found that the isotope effect in the hydrogen symmetrization brings the transition pressure to 170 GPa in D_3S in agreement with the shift in the T_c maximum measured in experiments. By taking the QMC data as benchmark, we assessed the accuracy of DFT calculations and showed that DFT-BLYP gives a quantitatively correct critical pressure arising however from some error cancellation. Thus, we demonstrated the discrepancy observed between previous DFT-BLYP based theoretical calculations and experimental data actually comes from the approximated quantum description of nuclei, rather than from the underlying electronic theory, contrary to what previously claimed. Our fully quantum approach is a promising framework to study the structural properties of other superhydrides and to explore the relation between dynamic structural transitions and superconducting critical temperature.