

# Approches pour le traitement des solides et des surfaces

Alexis Markovits et Marie-Bernadette Lepetit

## Résumé

Le solide peut être représenté de différentes façons selon les propriétés que l'on souhaite étudier ou les caractéristiques du système. Il est ainsi possible de le représenter soit dans sa globalité, soit de manière locale. La première méthode permet d'avoir des informations globales (structure, énergie de différentes phases, phonons, etc.), mais est limitée à des représentations de type « champ moyen ». La seconde permet d'obtenir des informations plus précises (possibilité de prise en compte explicite de la corrélation électronique), mais est réduite à ne considérer qu'une succession de petites parties du système. Par exemple, la surface d'un solide sur laquelle des molécules sont adsorbées peut être modélisée comme une très grande molécule autour du site de liaison adsorbat/substrat ; de même, les interactions magnétiques peuvent être déterminées sur un fragment centré autour des quelques atomes lourds impliqués. Cet article présente ces méthodes et les stratégies de modélisation associées, et décrit les avantages et les inconvénients. L'utilisation de chacune de ces descriptions est explicitée autour d'un exemple.

## Mots-clés

**Solide, surface, chimie quantique, méthodologie.**

## Abstract

### Treatment of solids and surfaces

Solids can be described using different methods according to the studied properties or to the system characteristics. Indeed, one can either describe it as a whole, or using local approaches. The first method provides global information on the system (structure, energy of different phases, phonons, etc.) but is limited to mean field type of descriptions. The second one can provide more accurate pieces of information (possible explicit treatment of the electronic correlation) but is limited to the study of a set of small system fragments. For instance, a crystal surface on which molecules are adsorbed can be modelled as a large molecule centered around the absorption site. Similarly magnetic interactions can be determined on a crystal fragment surrounding the few metal atoms involved in the magnetic coupling. These methods are presented in this article, and their advantages and drawbacks described. Both are further described around a specific example.

## Keywords

**Solids, surfaces, quantum chemistry, methods.**

La chimie du solide est une discipline dans laquelle le chimiste peut se sentir de prime abord mal à l'aise. Il y existe en effet un tiraillement incessant entre la vision locale, dans l'espace réel, classique pour le chimiste, et la vision dans l'espace réciproque idéalement infini, classique pour le physicien du solide. C'est un domaine où beaucoup de physiciens sont présents, et pourtant le raisonnement du chimiste peut pleinement s'appliquer, comme l'affirme le titre du remarquable livre de Roald Hoffmann : *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* [1]. Nous verrons plus loin qu'il est possible de passer élégamment des structures finies (molécule, complexe organométallique : dimension zéro) aux structures infinies (nanotube ou polymère avec une seule dimension infinie, surface ou film mince en deux dimensions, solide en trois dimensions...).

L'approche la plus classique de traitement d'un système cristallin est globale et prend en compte la symétrie de translation. Ainsi, le caractère infini dans une, deux ou trois dimensions peut être explicitement traité. Dans ce cas cependant, seules des représentations de type champ moyen auto-cohérent – Hartree-Fock (HF), fonctionnelle de la densité (DFT) – et plus récemment leurs corrections perturbatives, peuvent être utilisées. Cette approche permet d'accéder à

des propriétés globales du système comme la structure, l'énergie, le spectre de phonons, la polarisation ou la constante diélectrique, les constantes élastiques, etc. Les codes actuels sont très efficaces et permettent de traiter de très gros systèmes (~ 10 000 atomes par maille élémentaire) ; c'est pourquoi ils sont de plus en plus utilisés comme outils d'expériences numériques permettant de prédire l'existence et la stabilité de phases ou de composés avant toute tentative de synthèse.

Une autre approche, locale, est cependant possible. Par exemple en chimie des surfaces, on peut considérer les interactions entre une molécule et une surface comme locales, et ainsi modéliser la surface par un agrégat, fragment de la surface centré sur le site d'interaction (voir plus loin). Cette approche n'est cependant justifiée que lorsque les liaisons chimiques dans le substrat peuvent être considérées comme essentiellement locales, ce qui exclut les métaux classiques pour lesquels les liaisons métalliques sont fortement délocalisées. C'est par contre l'approche de prédilection lorsque la corrélation électronique est forte, c'est-à-dire dans les cas où les électrons proches du niveau de Fermi sont sensibles à la position particulière des électrons qui les entourent et non simplement au champ moyen créé par ceux-ci. En effet, dans ces systèmes, les interactions dominantes sont locales

(répulsion électron-électron), et donc transférables entre un fragment correctement environné (une loupe locale) et le système infini. Correctement environné signifie qu'il est crucial de prendre en compte des particularités infinies du système et leur effet sur le fragment étudié (liaisons pendantes aux bords du fragment, potentiel électrostatique dans les solides ioniques, etc.). C'est par exemple le cas des systèmes présentant des ordres magnétiques ou orbitaux, de la supraconductivité, des isolants dits de Mott, ou des métaux non liquides de Fermi.

## Les solides faiblement corrélés : une approche globale

### De la molécule vers le solide, des niveaux énergétiques discrets aux bandes

La molécule d'hydrogène permet d'obtenir le diagramme d'orbitales moléculaires le plus simple qui soit. Chaque atome d'hydrogène met en jeu un électron représenté par une orbitale atomique (OA) 1s. Les deux orbitales moléculaires (OM) obtenues permettant de décrire la molécule se situent pour l'une à un niveau d'énergie inférieur (OA liante) et l'autre à un niveau supérieur (OA antiliante). Considérons de façon artificielle une chaîne infinie d'atomes d'hydrogène avec une distance interatomique constante. La particularité pour un solide est que le nombre de centres atomiques est infini et que, par conséquent, le nombre de combinaisons possibles de ces fonctions pour former des orbitales cristallines l'est aussi. Les fonctions de Bloch, orbitales de symétrie pour les symétries de translation, permettent de rendre compte avec simplicité de toutes les combinaisons possibles :

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} 1s_n$$

où  $1s_n$  est l'orbitale 1s de l'hydrogène  $n$ ,  $a$  est la distance entre deux atomes d'hydrogène, et  $k = \Theta/a$ , où  $\Theta$  est un angle entre  $-\pi$  et  $\pi$ . Chaque valeur de  $k$  correspond en fait à une représentation irréductible (symétrie) du groupe des symétries de translation du système. La valeur  $k = 0$  donne par exemple la combinaison de l'orbitale cristalline avec toutes les OA en phase, c'est-à-dire l'orbitale de plus basse énergie, totalement liante ; la valeur  $k = \pi/a$  donne la combinaison où toutes les OA sont en opposition de phase, soit l'orbitale totalement antiliante et la plus haute en énergie. Les autres valeurs de  $k$  correspondent à des orbitales cristallines dont les énergies sont intermédiaires. Le point essentiel est que ces niveaux intermédiaires sont si nombreux et si proches en énergie que l'on obtient une suite continue de niveaux, par opposition aux niveaux discrets des OM. On parle alors d'une structure de bande (figure 1).

Le raisonnement précédent peut sans difficulté être transposé à un système périodique en deux (surface) ou trois (cristal) dimensions. Dans ces cas-là, il y a des valeurs de  $\vec{k}$  dans chaque direction de l'espace :  $k_x$ ,  $k_y$  et éventuellement  $k_z$  ;  $\vec{k}$  est un vecteur avec trois coordonnées qui varient dans ce qui est appelé la zone de Brillouin. Une partie de cette zone, la première zone de Brillouin, suffit à obtenir toutes les orbitales cristallines, c'est-à-dire toutes les fonctions d'onde. Le chimiste voulant s'affranchir de ce vecteur  $\vec{k}$  peut définir des densités d'états (figure 1, droite), c'est-à-dire pour une énergie donnée, le nombre d'orbitales dans une petite tranche

d'énergie  $dE$ . Cette notion, qui n'existe pas dans les systèmes finis puisque l'on peut dénombrer les orbitales, est très utilisée dans les systèmes périodiques et de nombreuses propriétés en dépendent directement. Par exemple, une densité d'état nulle autour du niveau de Fermi signifie que le système est isolant, alors qu'une grande densité d'état au niveau de Fermi témoigne d'un bon métal (figure 1).

### Modèles moléculaires et périodiques en chimie des surfaces

La surface d'un solide constitue une sorte de milieu transitoire où les interactions, les structures électroniques et la réactivité sont toute particulières. Lorsque l'interaction entre l'adsorbat et la surface est aussi forte que celle au sein même de la surface, c'est-à-dire lorsque l'interaction adsorbat/surface relève de liaisons covalentes, il est alors question de chimisorption. Dans le cas où l'interaction entre l'adsorbat et la surface est relativement faible, essentiellement due aux forces de dispersion ou à des liaisons hydrogène, il s'agit de physisorption et exige des méthodes de calcul poussées prenant correctement en compte les effets de corrélation électronique.

La modélisation a longtemps été, et est souvent encore faite en découpant le substrat autour du site d'adsorption. Seuls les atomes directement impliqués dans l'interaction adsorbat/substrat et leurs plus proches voisins sont représentés ; ceux trop loin du site intéressant ne sont absolument pas pris en compte (figure 2). L'efficacité d'une telle représentation par un agrégat, appelée *cluster* en anglais, fut largement prouvée par comparaison à des résultats expérimentaux [2]. Ce modèle permet d'utiliser tous les programmes de calcul standard et des méthodes de traitement développées pour les molécules. Il est particulièrement adapté pour les systèmes physisorbés puisqu'il permet le traitement explicite des forces de dispersion. Dans l'exemple de l'adsorption de CO sur des surfaces de métaux et d'oxydes, le modèle simple de Dewar-Chatt [3-4] est ainsi utilisé avec succès pour comprendre les modes d'adsorption [1] ; il explique l'orientation du CO (C vers la surface).

La modélisation des surfaces par des fragments soulève cependant plusieurs problèmes. Tout d'abord celui de la

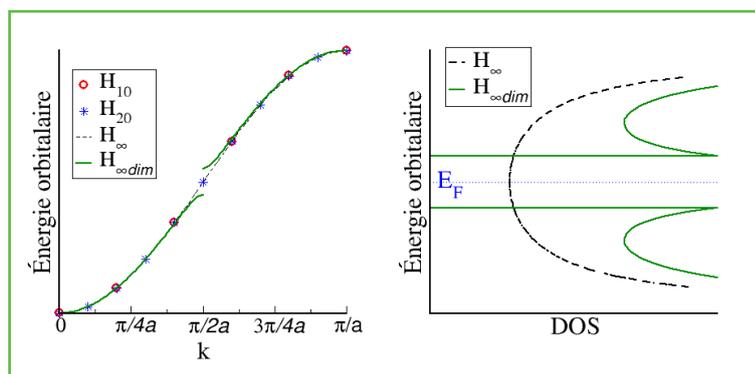


Figure 1 - À gauche : structure de bande (diagramme d'énergie orbitaire) pour une chaîne cyclique  $H_{10}$  (ronds rouges),  $H_{20}$  (étoiles bleues), une chaîne infinie (ligne de tirets noirs) et une chaîne infinie dimérisée (ligne verte continue). À droite : densité d'états de la chaîne infinie d'atomes d'hydrogène (ligne de tirets noirs), et de la chaîne infinie dimérisée d'atomes d'hydrogène (ligne verte continue). La ligne bleue pointillée représente le niveau de Fermi. Nous voyons que la chaîne homogène d'atomes d'hydrogène a une densité d'état non nulle au niveau de Fermi, elle est donc métallique, alors que la chaîne dimérisée a une densité d'état nulle au niveau de Fermi, elle est donc isolante.

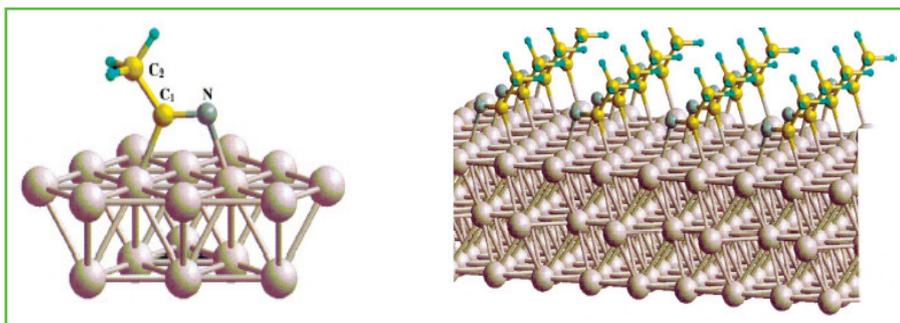


Figure 2 - Adsorption de l'acétonitrile sur une surface Pd(111) représentée par un modèle d'agrégat à gauche (*cluster*) et modèle périodique (*slab*) à droite.

coupure des liaisons autour des atomes qui sont au bord du fragment ; ces orbitales qui ne se mélangent pas sont appelées liaisons pendantes. La procédure de calcul devient alors pénible et des artefacts apparaissent assez facilement. D'autres limites du modèle de fragment sont l'exagération de la multiplicité de spin à cause de la dégénérescence excessive des orbitales moléculaires. Une prise en compte des effets du reste du cristal sur le fragment permet de corriger certains de ces problèmes. Il faut pour cela entourer le fragment, par exemple par la saturation des liaisons pendantes par des atomes supplémentaires, l'immersion de l'agrégat dans un système périodique ou dans un environnement de charges ponctuelles. Il est aussi nécessaire d'utiliser des fragments différents selon la symétrie du mode d'adsorption. Différents fragments décrivent alors différents modes d'adsorption pour un même système et la comparaison est difficile car il est possible que certains soient mieux adaptés à leur mode d'adsorption.

Pour toutes ces raisons, lorsque les effets de corrélation de position entre électrons restent faibles, il est préférable d'utiliser des méthodes globales et de traiter la périodicité de la surface (*figure 2*, droite). La direction perpendiculaire à la surface est représentée par quelques couches d'atomes qui définissent l'épaisseur de ce modèle bidimensionnel, appelé *slab* en anglais. Les deux avantages immédiats de cette représentation sont considérables. Le premier est l'augmentation de la coordination des atomes ; les effets de bord sont très atténués, les métaux mieux représentés, etc. Le second est de pouvoir tenir compte des interactions entre adsorbats (permis par périodicité) et de modéliser ainsi les systèmes en fonction du paramètre plus réaliste qu'est la densité de molécules adsorbées. Les *slabs* ont néanmoins leurs points faibles. La symétrie de translation réduit parfois la lisibilité des interactions locales. Les systèmes périodiques sont idéaux ; les surfaces réelles sont par exemple ondulées et irrégulières, il y a des marches avec des bords. Ceci donne des atomes à la réactivité toute particulière, c'est-à-dire des atomes peu coordonnés, qui peuvent être difficilement représentés par un *slab* sans augmenter de manière considérable la taille de la maille élémentaire et donc du calcul. Les calculs périodiques sont possibles grâce à des logiciels de plus en plus nombreux et performants, comme CRYSTAL (bases d'orbitales localisées pouvant aller jusqu'à 10 000 atomes dans la maille élémentaire [5]) ou VASP (bases d'ondes planes délocalisées). Malgré leurs quelques inconvénients, les calculs périodiques sont aujourd'hui largement utilisés, cela d'autant plus qu'il est possible de prendre en compte les effets entropiques, ou les paramètres environnementaux comme la pression et la température ou la présence d'un gaz dans l'environnement au-dessus de la surface.

Pour cela, on établit un lien entre calculs de chimie quantique du solide et thermodynamique classique [6]. L'énergie obtenue par les calculs quantiques correspond en effet à l'énergie libre de Helmholtz, pour une température et une énergie de vibration du point zéro nulles. À partir de là, le point clé est la relation  $G = F + pV$  qui permet d'accéder à l'enthalpie libre du solide. En ce qui concerne le potentiel chimique des espèces en interaction avec le solide, il dépend, selon les relations de la thermodynamique classique d'un potentiel de référence, de la température  $T$  et de la pression  $P$ . Ce potentiel de réfé-

rence est obtenu grâce à des enthalpies et des entropies mesurées expérimentalement et à la relation  $G = H - TS$ . Finalement, on peut alors calculer l'enthalpie libre de surface dont la valeur minimale correspond au système le plus stable à  $T$  et  $P$  données.

Au-delà des calculs les plus précis que l'on puisse faire, la tâche la plus ardue du théoricien est certainement d'en extraire un modèle ou plus familièrement « la substantifique moelle ». Il pourrait sembler étrange d'affirmer que le modèle le plus complet est rarement le meilleur dans la mesure où le rôle du théoricien est essentiellement d'apporter une analyse qui, par nature, relève d'une simplification. Un modèle n'a pas toujours à être complexe et complet (peut-il l'être dans des domaines d'application de la chimie des surfaces comme la catalyse hétérogène ou bien la photocatalyse ?), mais devrait plutôt jeter la lumière sur les causes les plus importantes du phénomène étudié. Le calcul *ab initio* devient alors une expérience virtuelle, permettant certes la production de chiffres de plus en plus précis grâce à des limites de calcul qui ne cessent d'être repoussées, mais surtout d'élaborer une grille de lecture, une compréhension des phénomènes étudiés.

### Un exemple de l'approche globale : utilisation de la densité d'état

Prenons le cas d'un matériau très utilisé en catalyse hétérogène et en photocatalyse, le dioxyde de titane, et utilisons la densité d'état (DOS en anglais pour « density of states ») pour comprendre la réactivité.

Considérons une surface très étudiée,  $\text{TiO}_2(110)$  dans sa structure rutile (*figure 3*). Les atomes de surface sont sous-coordonnés par rapport à ceux du cristal. Au sens de Lewis, elle comporte des sites acides ( $\text{Ti}^{+IV}$  pentacoordonnés) et basiques ( $\text{O}^{-II}$  bicoordonnés) sur lesquels s'adsorbent des bases et des acides. Les adsorptions sur des surfaces d'oxyde peuvent être réparties en deux grandes familles : acido-basiques et redox.

Un exemple simple du mécanisme acido-basique est l'adsorption d'eau.  $\text{H}_2\text{O}$  se dissocie de façon hétérolytique en deux parties :  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Le formidable acide qu'est  $\text{H}^+$  attaque le site basique des ions pontant  $\text{O}^{-II}$  de surface et la base  $\text{OH}^-$  interagit avec le site acide de surface  $\text{Ti}^{+IV}$ . Prenons comme illustration de l'utilisation de la densité d'état le cas de l'adsorption redox, celui d'un atome d'or, en l'absence d'eau dans un souci de simplification. L'atome d'or possède un électron célibataire décrit par une orbitale atomique 6s, alors que la surface  $\text{TiO}_2(110)$  n'en a aucun. D'un point de vue thermodynamique, le système le plus stable est celui où Au s'adsorbe en pont entre deux  $\text{O}^{-II}$

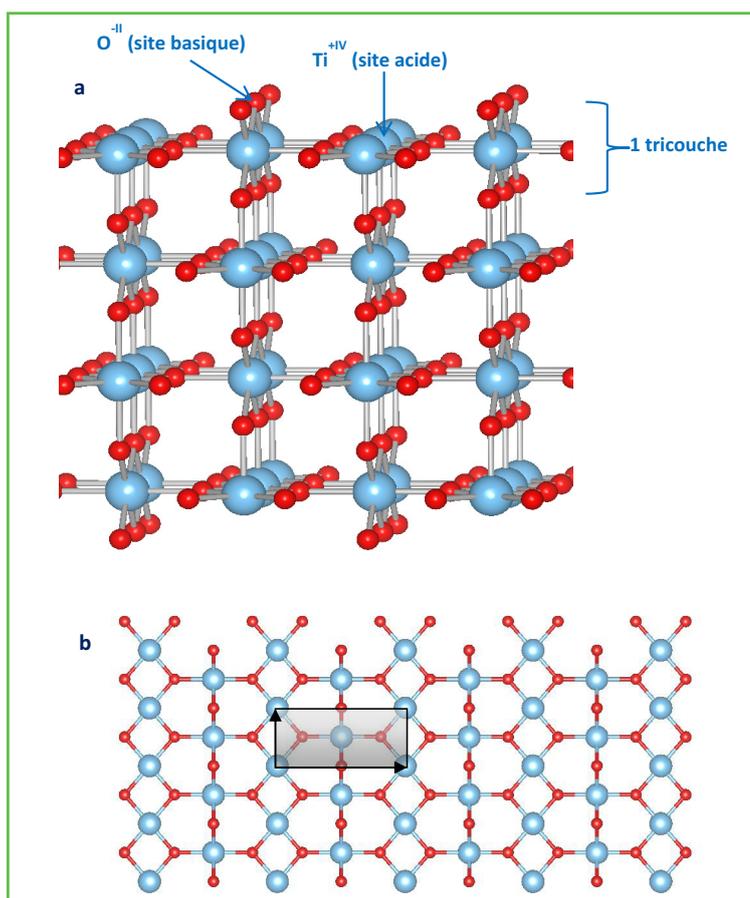


Figure 3 - Modèle en deux dimensions de la surface rutile-TiO<sub>2</sub>(110). Vue en perspective (a) et du dessus (b) avec seulement les deux premières couches atomiques représentées. Sur la partie b, une cellule unitaire est représentée à l'aide d'un cadre grisé et les vecteurs périodiques sont indiqués à l'aide de flèches.

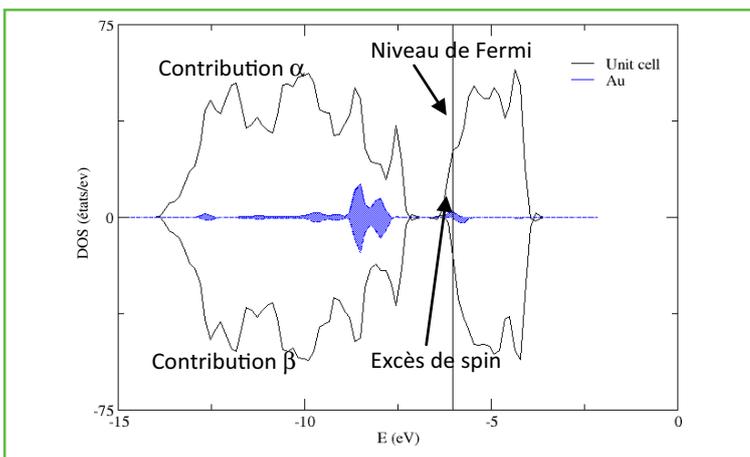


Figure 4 - L'atome d'or Au en interaction avec les sites basiques de la surface TiO<sub>2</sub>(110)-rutile. Densité de spin totale (lignes noires) et contribution de Au (en bleu).

de surface, c'est-à-dire les sites basiques de la surface. La figure 4 montre la DOS de ce système, ou plus exactement la densité de spin car le système est à couche ouverte, il y a une contribution de spin  $\alpha$  (ordonnée positive) et  $\beta$  (ordonnée négative). L'excès de spin, c'est-à-dire la partie  $\alpha$  qui n'est pas compensée par une contribution  $\beta$ , se trouve ici juste en dessous du niveau de Fermi (ligne noire verticale). On peut voir que la contribution de Au à cet excès de spin, indiquée en bleu, est très faible. L'intégration des DOS sur tous les

niveaux occupés montre que Au a perdu son électron de valence.

Ceci indique que l'électron célibataire de Au est passé à la surface lors de l'adsorption. La projection de la DOS sur les Ti montrerait qu'un Ti est alors réduit. Le processus est globalement :  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+1} + e^-$  et  $\text{Ti}^{+4} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{+3}$ . C'est donc Au<sup>+1</sup> qui interagit avec O<sup>-II</sup> [7]. Le potassium est un promoteur, c'est-à-dire qu'il optimise considérablement l'activité du catalyseur pour le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub>. Lorsqu'un atome de potassium est ajouté au système, Au interagit plutôt avec Ti<sup>+IV</sup>, le site acide de surface, et il n'y plus d'électron célibataire sur K. La structure électronique est radicalement différente. La partie  $\alpha$  compense la partie  $\beta$  : le système est à couches fermées. L'intégration des DOS projetées sur Au et K montre que Au possède deux électrons alors que K n'en a plus. L'explication est la suivante : K réduit la surface et s'adsorbe sous la forme du cation K<sup>+1</sup> sur O<sup>-II</sup> de surface. Lorsque Au est présent,  $\text{K} + \text{Au} \rightarrow \text{K}^{+1} + \text{Au}^{-1}$  et Au<sup>-1</sup> interagit cette fois de préférence avec le titane de surface. Il y a donc deux interactions acido-basiques : Au<sup>-1</sup> avec Ti<sup>+IV</sup> et K<sup>+1</sup> avec O<sup>-II</sup>. Un tel raisonnement permet d'expliquer le déplacement de grain d'or à la surface du dioxyde de titane lorsque du potassium est introduit.

### Les solides fortement corrélés : une approche locale en deux étapes

La corrélation électronique, propriété liée au fait que les électrons sont sensibles à la position particulière des électrons qui les entourent et non simplement au champ moyen créé par ceux-ci, est un phénomène perturbatif dans la grande majorité des composés. En effet, la délocalisation des électrons, parce qu'elle abaisse l'énergie cinétique, domine presque toujours la structure électronique des composés. Dans certains matériaux cependant, les mécanismes de délocalisation sont sous-dominants pour les électrons proches du niveau de Fermi. Il apparaît alors une grande variété de propriétés fascinantes (supraconductivité à haute température, magnétisme, magnétorésistance colossale, mises en ordre diverses, de charge, de spin etc.) dues à la possibilité pour de nombreux degrés de liberté (charge, spin, orbitaux, etc.) de s'exprimer, qu'ils soient en compétition ou en interaction. Les phénomènes de corrélation forte sont donc responsables de diagrammes de phases très riches et d'états fondamentaux variés pour des systèmes de composition et de structure très proches. C'est dans ces systèmes que se font la plupart des découvertes de nouveaux états de la matière dont la compréhension reste aujourd'hui un domaine ouvert.

Les systèmes pour lesquels la répulsion électron-électron domine l'énergie cinétique sont de deux types :

- Les systèmes où les électrons proches du niveau de Fermi sont localisés sur des orbitales de taille réduite, ayant une hybridation relativement faible avec les orbitales des atomes voisins ; c'est par exemple le cas des électrons 3d, 4f ou 5f qui donnent leurs propriétés aux oxydes de métaux de transition (magnétisme, supraconductivité à haute température, etc.) ou aux composés dits « fermions lourds » (supraconductivité non conventionnelle dans les composés à base d'uranium ou de cérium, points critiques quantiques, etc.).
- Les systèmes tels que les matériaux moléculaires – comme par exemple les sels de Bechgaard, complexes à

transfert de charge, supraconducteurs à basse température, formés d'ions moléculaires tels que le  $(\text{TTF})_2(\text{TCNQ})$  (TTF : tétrathiofulvalène ; TCNQ : tétracyanoéthylène) – pour lesquels, s'il existe une forte délocalisation régionale (interne aux molécules), les distances entre les électrons célibataires sont suffisamment grandes (intermoléculaires) pour que la délocalisation de ces derniers soit plus faible que les effets de répulsion électronique.

La structure électronique de tels systèmes a la particularité de ne pas posséder de description même qualitative de type mono-déterminante, le modèle en couches ne s'appliquant pas aux électrons proches du niveau de Fermi (figure 5). Leur état fondamental est en effet formé – même dans une description d'ordre zéro – par l'interaction d'un nombre infini de déterminants (à nombre infini de couches ouvertes) avec des poids similaires (résonance de multiples configurations). Il en résulte que les méthodes *ab initio* permettant de traiter l'ensemble du système (DFT, HF, etc.) sont inadéquates dès lors que l'on s'intéresse aux propriétés dominées par les électrons proches du niveau de Fermi (magnétisme, transport, etc.).

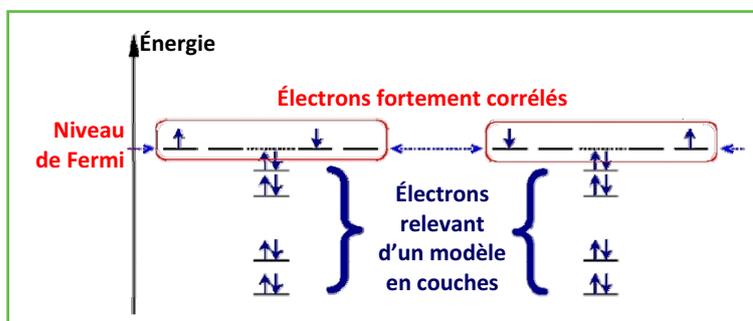


Figure 5 - Représentation schématique de la structure électronique des matériaux fortement corrélés.

Les électrons loin du niveau de Fermi relèvent d'une description en couches classique. Les électrons proches du niveau de Fermi ne peuvent être décrits par un simple remplissage de fonctions d'ondes à un électron (orbitales), et donc par un seul déterminant de Slater ; pour les décrire, même de manière qualitative, il est nécessaire d'utiliser une superposition de configurations, combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Il est en effet nécessaire de traiter correctement les effets de corrélation électronique entre ces derniers pour espérer des résultats fiables et de qualité comparable avec les données expérimentales. De plus, ce type de propriétés, dites de basse énergie, nécessite non seulement la connaissance de l'état fondamental, mais aussi du spectre des excitations dans une gamme d'énergie comparable à la température ambiante (300 K ~ 25 meV). Enfin, la compréhension des mécanismes microscopiques responsables de ces propriétés, c'est-à-dire la compréhension des liens sous-jacents au fameux triptyque de la chimie du solide « synthèse-structure-propriétés », nécessite de connaître et comprendre l'interaction entre les degrés de liberté pertinents pour les propriétés, la composition chimique et la structure cristallographique.

### Une méthode en deux étapes

Traiter les effets de forte corrélation électronique dans les systèmes infinis ne peut donc être fait avec les méthodes standard de la chimie quantique, et une méthode de type changement d'échelle, en deux étapes, doit être utilisée.

La méthode prend avantage du fait que les électrons responsables des propriétés que l'on cherche à expliquer

sont localisés non seulement énergétiquement, mais aussi spatialement (sur un atome, un groupe d'atomes, une molécule...). Ainsi, il est possible d'étudier localement (sur des fragments bien choisis) le spectre des excitations de basse énergie et d'en déduire tant les degrés de liberté pertinents que l'amplitude de leurs interactions [8]. Il s'agit en fait de promener une « loupe » sur le matériau et de construire, à partir de multiples images locales, un hamiltonien effectif permettant de décrire les propriétés de basse énergie du composé dans son intégralité. Cet hamiltonien modèle ne décrit explicitement que les électrons fortement corrélés (peu nombreux par maille élémentaire) en intégrant implicitement tous les effets de plus haute énergie (électrons des atomes ou groupes d'atomes à couches fermées, électrons de cœur, semi-cœur et même de valence, à l'exception des couches ouvertes dans l'état fondamental ou les premières excitations, polarisation et corrélation dynamique, etc.). Une fois le modèle déterminé, il faut alors en étudier les propriétés, toujours sur un système fini mais maintenant de beaucoup plus grande taille, et comprendre ainsi les ordres à grande distance, effets collectifs, propriétés de transport ou magnétisme.

### Déterminer les degrés de liberté pertinents et leurs interactions

La première étape consiste donc à déterminer les degrés de liberté pertinents et leurs interactions effectives. Pour cela, il convient de faire une analyse des liaisons et groupes chimiques de manière à bien identifier les briques de base de notre système. Prêtons-nous à ce jeu sur un exemple : le composé « misfit »  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (figure 6), un oxyde de métal de transition. La très grande différence dans l'électronégativité des éléments nous assure que ce composé est essentiellement ionique avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et des cobalts à valence intermédiaire. Dans la mesure où les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  sont à couches fermées et où la couche 3d des cobalts est ouverte, nous sommes assurés que ce sont ces électrons 3d (donc fortement corrélés) qui sont les électrons proches du niveau de Fermi, responsables des propriétés de basse énergie du composé. Les groupes chimiques pertinents sont donc formés par les octaèdres de coordination des cobalts :  $\text{CoO}_6$  et les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces octaèdres sont organisés en plans alternés dans

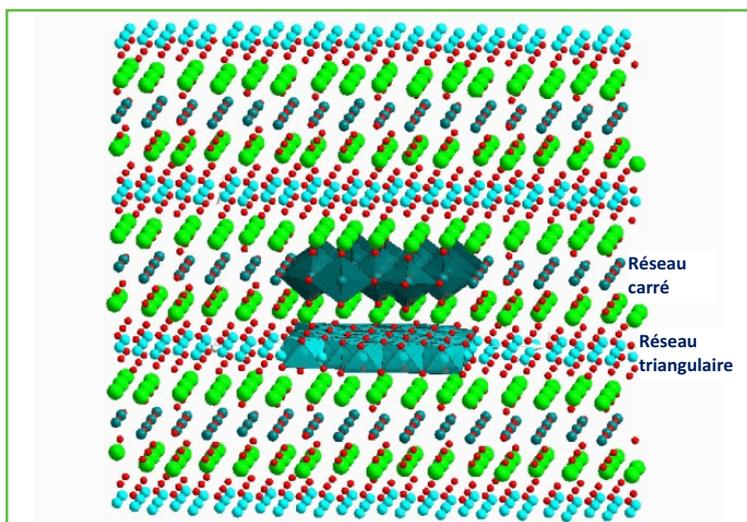


Figure 6 - Structure cristallographique du composé « misfit »  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . En rouge : oxygènes ; en bleu : cobalts ; en vert : calciums.

lesquels ils partagent soit une arête, soit un sommet. Dans le premier cas, ils forment un réseau triangulaire ; dans le second, un réseau carré.

L'analyse cristallographique nous a permis de proposer que les degrés de liberté pertinents sont tout ou partie des électrons 3d des cobalts. Il s'agit maintenant de confirmer et d'affiner cette analyse. Pour cela, il est nécessaire de déterminer lesquelles parmi les orbitales 3d du cobalt sont doublement ou partiellement occupées, lesquelles parmi les orbitales des ligands pontants (dans cet exemple les oxygènes) participent aux interactions entre les électrons non appariés, quel est l'état de spin du cobalt, etc.

Ces informations peuvent être aisément déterminées par des calculs de chimie quantique sur les différents (au sens de la cristallographie) atomes magnétiques, dimères d'atomes magnétiques, voire trimères ou plus. Rappelons que les orbitales de valence, et plus encore les orbitales portant les électrons non appariés, sont fortement affectées par leur environnement : environnement proche *via* les interactions avec les orbitales des atomes de la sphère de coordination, environnement lointain avec la modification des énergies orbitales par le champ de Madelung. Il est donc nécessaire de faire les calculs sur des fragments environnés convenablement choisis. Ces derniers devront donc être constitués de trois couches :

- Une partie « quantique » (qui sera traitée par un calcul quantique incluant la corrélation électronique) ; elle comprendra les groupes chimiques portant les orbitales à couches ouvertes (ici les cobalts), les ligands constituant leur première sphère de coordination (ici les six oxygènes des octaèdres de coordination des atomes de cobalts choisis) et les ligands susceptibles de ponter les interactions entre les fragments magnétiques (ici les oxygènes liant les octaèdres choisis). Dans l'exemple présent, cela donne par exemple un fragment  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$  composé de deux octaèdres accolés.

- Une partie « environnement proche » ayant pour but de mettre en place sur la partie quantique :

- les interactions électrostatiques dues aux ions premiers voisins ;
- et l'interdiction pour les électrons de la partie quantique de se délocaliser dans les régions occupées par les autres électrons du cristal (effets d'exclusion) ;

Pour cela, les deux premières couches d'atomes plus proches voisins de la partie quantique seront représentées par des potentiels d'ions totaux, potentiels effectifs mimant pour un électron de la partie quantique les deux effets suscités dus à un ion proche.

- Une partie « environnement lointain », où un ensemble de charges ponctuelles reproduit le potentiel de Madelung agissant sur la partie quantique.

Les fragments environnés étant ainsi définis, leur spectroscopie de basse énergie peut être déterminée par des méthodes multiréférences de la chimie quantique : interaction de configurations (IC), « couplé cluster » et même théorie des perturbations. Quelle que soit la méthode choisie, l'important est que soient correctement traités :

- les effets de corrélation dans les orbitales fortement corrélées (3d des cobalts) ;
- les transferts de charge ligand vers métal, car ils participent directement aux interactions magnétiques ;
- les effets de polarisation et corrélation dynamique, qui modifient l'amplitude de chacune des configurations impliquées dans ces deux processus.

Les méthodes les plus employées pour ce type de calculs sont celles utilisant un calcul CASCSF<sup>(1)</sup> pour définir

les orbitales du fragment, et ensuite un calcul d'interaction de configurations comme CAS + DDCI<sup>(1)</sup> [9] ou LCAS + S<sup>(1)</sup> [10], et pour les systèmes à nombreuses couches ouvertes SAS + S<sup>(1)</sup> [11]. Ce sont des méthodes de diagonalisation dans des espaces de configurations choisis pour prendre en compte les effets définis ci-dessus. Elles permettent de garder des calculs accessibles pour ces problèmes difficiles, tout en conservant une fiabilité et une précision permettant de prévoir les interactions effectives, comme les intégrales d'échanges magnétiques, dans les barres d'erreur des déterminations expérimentales (typiquement diffusion inélastique de neutrons).

### Extraire un hamiltonien modèle

Une fois obtenus, par le calcul *ab initio*, le spectre de basse énergie et les états propres associés, des différents fragments de notre composé, il faut passer à la seconde étape et extraire de cette information surabondante les degrés de liberté et interactions d'un modèle effectif simple et pertinent.

La méthode décrite au paragraphe précédent nous assure que tous les degrés de liberté importants pour les états excités de basse énergie sont contenus dans les orbitales actives du CASSCF (pas d'états de Rydberg). En effet, les autres configurations incluses dans le calcul d'interaction de configurations ne sont présentes que pour renormaliser les énergies d'excitations et les coefficients des états propres dans le CAS, même si leur inclusion est cruciale pour obtenir des résultats fiables (les énergies d'excitations peuvent être renormalisées par un facteur cinq). Ainsi, l'hamiltonien modèle pourra être construit sur l'espace CAS, ou éventuellement sur un sous-espace de ce dernier. Pour cela, on imposera à l'hamiltonien modèle de reproduire les résultats obtenus dans le calcul *ab initio*, à savoir le spectre des excitations ( $E_i$ ) et les projections ( $\Psi_i$ ) des états propres dans l'espace modèle choisi (CAS ou sous-espace), par exemple en utilisant une méthode de moindres carrés, c'est-à-dire en minimisant  $\mathcal{J} = \sum_i |H_{\text{mod}}(\lambda_n)\Psi_i - E_i\Psi_i|^2$  pour obtenir les paramètres  $\lambda_n$  de l'hamiltonien modèle.

### Du modèle aux propriétés physiques

Une fois obtenu l'hamiltonien modèle à partir des calculs *ab initio*, il faut en déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques. Les propriétés prédites peuvent alors être comparées aux mesures expérimentales, comme la diffraction de neutrons, la photoémission résolue en angles, les mesures de transport, d'aimantation, de pouvoir thermoélectrique, etc. Ce travail est en général l'apanage des physiciens théoriciens, les méthodes utilisées celles de la physique théorique ; citons par exemple la diagonalisation exacte, les méthodes de type champ moyen, comme les bosons esclaves ou le champ moyen dynamique, les méthodes de renormalisation comme la « density matrix renormalisation group theory », etc.

### Un exemple type : les cobaltites à couches $\text{CoO}_2$

Quelques mots pour illustrer ce que peuvent apporter les méthodes décrites ci-dessus. Les propriétés magnétiques et de transport de la famille des cobaltites à couches  $\text{CoO}_2$ , dont font partie le  $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9 = [\text{CoO}_2][\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}$  (figure 6) ou les composés  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , sont issues des électrons 3d des atomes de cobalt de la couche  $\text{CoO}_2$  ; les couches d'intercalation

(ions  $\text{Na}^+$ , couche de type Rock Salt  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ , etc.) n'ayant pour rôle que de doper en électrons les orbitales 3d des cobalts de la couche  $\text{CoO}_2$ , de modifier le potentiel ressenti par ces couches et leur géométrie.

Les électrons 3d des couches  $\text{CoO}_2$  sont fortement corrélés et les méthodes de type DFT rencontrent de gros problèmes dans ces systèmes. Ainsi, elles ne prédisent pas le bon état de spin, les composés  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \leq 0,5$ ) étant trouvés ferromagnétiques [12] (FM), alors qu'expérimentalement observés antiferromagnétiques [13]. La prise en compte explicite de la corrélation dans la couche 3d telle que décrite ci-dessus (méthode CAS + DDCI) corrige ce problème et donne des interactions antiferromagnétiques (AFM) avec une transition de phase AFM/FM aux alentours de  $x = 2/3$  comme trouvé expérimentalement [14].

De la même manière, la prise en compte des effets de répulsion et d'échange à l'intérieur de la couche 3d des cobalts est nécessaire pour obtenir la levée de dégénérescence correcte des orbitales 3d (voir figure 7), et par conséquent, l'identification des degrés de liberté corrects pour les propriétés de transport, la surface de Fermi et le magnétisme [15]. Il est aussi possible d'extraire de ces calculs l'évolution de l'amplitude de la corrélation électronique dans la famille  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  en fonction du dopage  $x$  (voir tableau) et ainsi résoudre la controverse sur l'interprétation des données RMN du  $\text{Na}_0\text{CoO}_2$  [16] entre un métal liquide de Fermi (faiblement corrélé) et un métal fortement corrélé avec des corrélations antiferromagnétiques.

De même, les informations obtenues sur les excitations locales dans le  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ont permis de comprendre l'origine du fort pouvoir thermoélectrique (d'origine entropique grâce à la forte renormalisation de la largeur de bande, de 10 000 K à ~ 300 K, issue de l'association des effets de corrélation forte et de localisation partielle due au caractère misfit du composé) des composés de cette famille ou à la nature de la transition de phase observée dans le  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  aux alentours de 400 K (due à une transition structurale de la modulation incommensurable qui modifie la localisation des électrons magnétiques et donc la largeur de bande).

En conclusion, ces méthodes de chimie quantique, méthodes de « loupe locale », permettent d'accéder à de nombreuses informations sur les propriétés physiques de basse énergie (magnétisme, transport, surfaces de Fermi, etc.) des matériaux à corrélation forte, et cela malgré leur caractère local qui ne permet pas d'accéder aux ordres à longue portée. Ces ordres peuvent néanmoins être obtenus grâce à la résolution d'hamiltoniens modèles préalablement définis et paramétrés avec une fiabilité inégale, par les méthodes de chimie quantique. Elles ont de plus l'avantage de pouvoir s'affranchir de la contrainte de la périodicité et d'accéder ainsi aux systèmes non périodiques comme les systèmes misfits ou les quasi-cristaux.

## Conclusion

Une stratégie bien élaborée et des méthodes de calcul choisies permettent d'étudier des systèmes dont la structure électronique est particulièrement complexe. Pour ces systèmes dits fortement corrélés, les interactions entre un électron et ses voisins sont essentielles et doivent être prises en compte de la façon la plus rigoureuse possible. Il est alors possible d'établir un lien entre le résultat des calculs et des

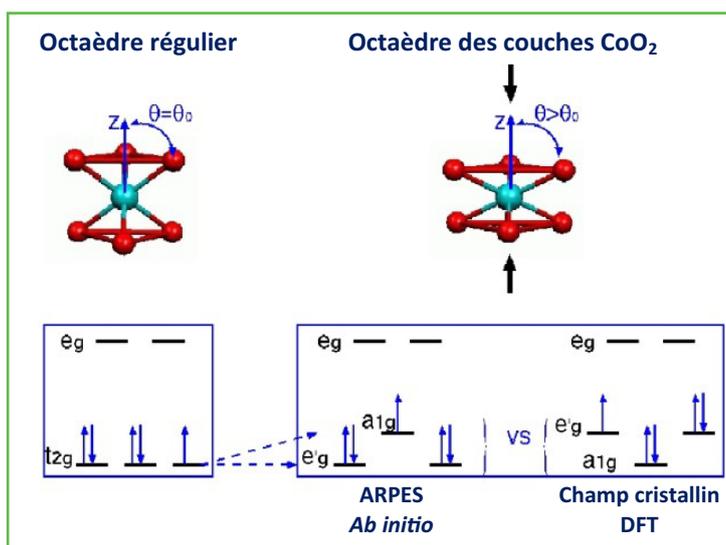


Figure 7 - Levée de dégénérescence des orbitales 3d- $t_{2g}$  du cobalt. ARPES [17], calcul *ab initio* [15], champ cristallin [18], DFT [17b].

Tableau - Force de la corrélation électronique calculée comme le rapport  $J/\beta$  entre les intégrales effectives du modèle issu des calculs *ab initio*.

$J$  : répulsion entre deux électrons magnétiques sur le même site ;  $\beta$  : transfert d'un électron magnétique entre deux sites. Rappelons qu'un système est faiblement corrélé pour  $J/\beta < 2$  (méthodes mono-déterminantes DFT, HF donnent une description fiable) et que la théorie des perturbations diverge pour  $J/\beta > 4$ .

Composé	$\text{Na}_0\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
Corrélation	15,6	19,4	24,7	39,8 31,5 24,2	28,7 26,6

propriétés physico-chimiques. L'utilisation de ces méthodes exige de modéliser le solide grâce à l'association de « morceaux » du solide de dimension nulle que l'on estime suffisamment bien choisis. Si l'on veut tenir compte de la nature idéalement infinie du solide, il faut considérer la symétrie de translation. Le solide est alors représenté par une maille et des vecteurs de translation. En contrepartie de cette symétrie de translation, les méthodes théoriques d'étude des structures électroniques sont moins élaborées et en particulier peinent à traiter les effets de forte corrélation. Il est néanmoins possible de les utiliser dans un très grand nombre de systèmes pour lesquels les effets de corrélation sont faibles, ou pour les propriétés qui ne dépendent que faiblement de ce qu'il se passe au niveau de Fermi. C'est par exemple le cas des propriétés structurales, spectres de phonons, constantes élastiques, de certaines propriétés électriques comme la polarisation ou les constantes diélectriques, etc. Elles permettent de plus, grâce à un décompte électronique, de rationaliser la réactivité chimique.

## Note et références

- (1) CASSCF : « complete active space self consistent field » ; CAS + DDCI : « complete active space + difference dedicated configuration interaction » ; LCAS+S : « large complete active space + single excitations » ; SAS+S : « selected active space + single excitations ».
- [1] Hoffmann R., *Solid and Surface: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley-VCH, 1989.
- [2] Whitten J.L., Yang H., Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 1996, 24, p. 3.
- [3] Chatt J., Duncanson L.A., Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2939.
- [4] Dewar M.J.S., A review of  $\pi$  complex theory, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, C71, p. 18.

- [5] Orlando R., Delle Piane M., Bush I.J., Ugliengo P., Ferrabone M., Dovesi R., A new massively parallel version of CRYSTAL for large systems on high performance computing architectures, *J. Comp. Chem.*, **2012**, 33, p. 2276.
- [6] Reuter K., Scheffler M., Composition, structure, and stability of RuO<sub>2</sub>(110) as a function of oxygen pressure, *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, p. 035406.
- [7] Fernandez S., Markovits A., Minot C., Coadsorption of gold with hydrogen or potassium on TiO<sub>2</sub>(110) surface, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 14010.
- [8] Lepetit M.-B., *Recent Research Developments in Quantum Chemistry*, vol. 3, Transworld Research Network, **2002**, p. 143.
- [9] Miralles J., Daudey J.-P., Caballol R., Variational calculation of small energy differences: The singlet-triplet gap in [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, p. 555.
- [10] Gellé A., Munzarová M.-L., Lepetit M.-B., Illas F., Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excitations in *ab initio* determination of effective exchange parameters, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 125103.
- [11] Gellé A., Varignon J., Lepetit M.-B., Accurate evaluation of magnetic coupling between atoms with numerous open shells: An *ab initio* method, *EPL*, **2009**, 88, p. 37003.
- [12] Singh D.J., Quantum critical behavior and possible triplet superconductivity in electron-doped CoO<sub>2</sub> sheets, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 020503(R).
- [13] Fujimoto T., Zheng G.-Q., Kitaoka Y., Meng R.L., Cmaidalka J., Chu C.W., Unconventional superconductivity and electron correlations in the cobalt oxyhydrate Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> center dot yH<sub>2</sub>O from nuclear quadrupole resonance, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, p. 047004.
- [14] a) Landron S., Lepetit M.-B., *Ab initio* evaluation of the local effective interactions in the superconducting compound Na<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub> center dot 1.3H<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, p. 184507; b) Landron S., Soret J., Lepetit M.-B., An *ab initio* evaluation of the local effective interactions in the Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> family, *J. Phys. Condens. Matter*, **2010**, 22, p. 345603.
- [15] Landron S., Lepetit M.-B., Importance of t<sub>(2g)</sub>-e<sub>(g)</sub> hybridization in transition metal oxides, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, p. 125106.
- [16] a) de Vaulx C., Julien M.-H., Berthier C., Hébert S., Pralong V., Maignan A., Electronic correlations in CoO<sub>2</sub>, the parent compound of triangular cobaltates, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, p. 246402; b) Onoda M., Sugawara A., Stacking faults and metallic properties of triangular lattice CoO<sub>2</sub> with a three-layer structure, *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, p. 175207.
- [17] a) Yang H.-B. *et al.*, Fermi surface evolution and Luttinger theorem in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: A systematic photoemission study, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 146401; b) Johannes M.D., Mazin I.I., Singh D.J., Papaconstantopoulos D.A., Nesting, spin fluctuations, and odd-gap superconductivity in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> center dot yH<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, p. 097005.
- [18] Koshibae W., Maekawa S., Electronic state of a CoO<sub>2</sub> layer with hexagonal structure: A Kagome lattice structure in a triangular lattice, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, p. 257003.



A. Markovits

**Alexis Markovits** (*auteur correspondant*)

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique<sup>1</sup>.

**Marie-Bernadette Lepetit** est directrice de recherche au CNRS, Institut Néel et Institut Laue Langevin, Grenoble<sup>2-3</sup>.



M.-B. Lepetit

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 UPMC/CNRS, case 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

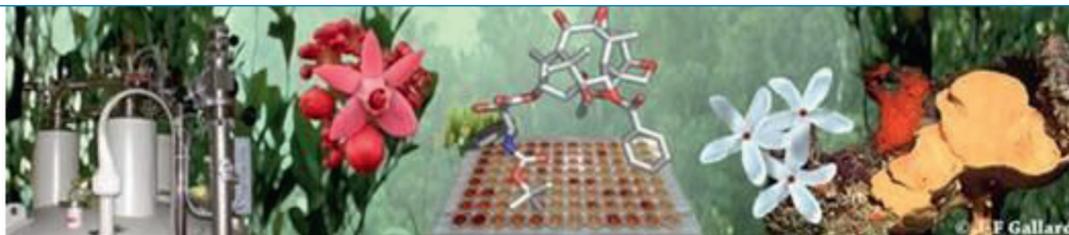
Courriel : alexis.markovits@upmc.fr

<sup>2</sup> Institut Néel, CNRS, Département MCBT, 25 avenue des Martyrs, Bât. K, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9.

Courriel : marie-bernadette.lepetit@neel.cnrs.fr

<sup>3</sup> Institut Laue Langevin, F-38042 Grenoble.

Courriel : lepetit@ill.fr



## Institut de Chimie des Substances Naturelles

Créé en 1959, l'ICSN est un laboratoire propre du Centre National de la Recherche Scientifique, où 51 chercheurs, 60 ingénieurs et techniciens, 94 étudiants et post-doctorants assurent le développement des recherches portant sur la chimie des composés originaires des substances naturelles.

Situé au sein du Campus du CNRS à Gif-sur-Yvette, l'Institut dispose d'un des meilleurs parcs RMN et Spectrométrie de Masse d'Europe, d'un équipement de pointe pour le développement de méthodologies de synthèses et d'une unité pilote de purification et de fermentation.

Deux médicaments antitumoraux actuellement sur le marché international : la Navelbine® et le Taxotère® sont issus des recherches de l'Institut et développés respectivement par les Laboratoires Pierre Fabre et les Laboratoires Sanofi-Aventis.

**Pour tout renseignement, dons, legs... contacter : Professeur Max MALACRIA, Directeur Institut de Chimie des Substances Naturelles**

CNRS

91198 Gif-sur-Yvette Cedex

Tél. : (33)1 69 82 45 93 - Fax : (33)1 69 07 77 52

E-mail : max.malacria@cnrs.fr

