9800 6358

CEA-R-5786

2 IE

ISSN 0429 - 3460

FR9805516

COMMISSARIAT À L'ÉNER

Destination : I.+D.D

VERS LA MÉTALLISATION DE L'HYDROGÈNE : APPROCHE AB INITIO

par

Stéphane BERNARD

DIRECTION DES RECHERCHES EN ILE-DE-FRANCE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

CEA /Bruyères-le-Châtel

DIRECTION DES RECHERCHES EN ILE-DE-FRANCE

1998

RAPPORT

RAPPORT CEA-R-5786

DIRECTION DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

CEA/SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE

RAPPORT CEA-R-5786 - Stéphane BERNARD

"VERS LA MÉTALLISATION DE L'HYDROGÈNE : APPROCHE AB INITIO"

Sommaire - La quête de l'hydrogène métallique est au centre des préoccupations en physique de la matière condensée, tant théoriquement qu'expérimentalement.
L'hydrogène et le deutérium ont été comprimés jusqu'à des pressions de l'ordre de 200 Gpa dans des presses à enclumes de diamant (DAC), sans qu'un comportement métallique soit mis en évidence de manière incontestable.
Loubeyre a récemment suggéré qu'on pourrait observer la métallisation de l'hydrogène moléculaire à des pressions accessibles à l'expérience dans un nouveau composé, de type van der Waals, $Ar(H_2)_2$. Celui-ci, à pression ambiante, est constitué d'un sous-réseau ouvert et anisotrope de molécules H_2, stabilisé par un squelette d'argon.
C'est l'évolution sous pression de ce composé que nous étudions en détail dans cette thèse, par de méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* de Car-Parrinello.
Nous nous aventurons à des pressions et des températures beaucoup plus élevées dans une dernière partie, afin de comparer méthodes de simulations ab initio avec et sans orbitales sur le plasma dense d'hydrogène.

1998 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5786 - Stéphane BERNARD

"TOWARDS HYDROGEN METALLIZATION : AN *AB INITIO* APPROACH

Summary - The quest for metallic hydrogen is a major goal for both theoretical and experimental condensed matter physics.
Hydrogen and deuterium have been compressed up to 200 Gpa in diamond anvil cells, without any clear evidence for a metallic behaviour.
Loubeyere has recently suggested that hydrogen could metallize, at pressures within experimental range, in a new Van der Waals compound: $Ar(H_2)_2$ which is characterized at ambient pressure by an open and anisotropic sublattice of hydrogen molecules, stabilized by an argon skeleton.
This thesis deals with a detailed ab initio investigation, by Car-Parrinello molecular dynamics methods, of the evolution under pressure of this compound.
In a last chapter, we go to much higher pressures and temperatures, in order to compare orbital and orbital free ab initio methods for the dense hydrogen plasma.

1998 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

N° d'ordre : 43

THÈSE

présentée devant

L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'École normale supérieure de Lyon
spécialité : Physique

au titre de la formation doctorale de : Sciences des matériaux et des surfaces

par Stéphane BERNARD

Titre :

Vers la métallisation de l'hydrogène : approche *ab initio*

Soutenue le 27/11/96

Après avis de : Monsieur Jean-Pierre HANSEN
Monsieur Stefano BARONI
Monsieur Paul LOUBEYRE

Devant la Commission d'examen formée de :

Monsieur Stefano BARONI
Monsieur Roberto CAR
Monsieur Jean LACHKAR
Monsieur Paul LOUBEYRE
Monsieur Michel PEYRARD
Monsieur Gilles ZÉRAH

- Rapport CEA-R-5786-

CEA Bruyères-le-Châtel

Direction des Recherches en Ile-de-France

Département de Physique Théorique et Appliquée

VERS LA MÉTALLISATION DE L'HYDROGÈNE : APPROCHE AB INITIO

par

Stéphane BERNARD

- Février 1998

Avant-propos

Ce travail, publié dans le cadre d'une thèse de doctorat, est un jalon dans une démarche dont il n'est peut-être pas inutile de rappeler l'historique.

La simulation ab initio de la matière condensée par des méthodes de type Car-Parrinello a débuté, en France et à ce qui était alors DPGAA/PAP/PA, voici six ans, à la suite d'un séjour chez Roberto Car, à Trieste.

Après l'inévitable (et toujours plus douloureuse qu'on l'imagine) période d'apprentissage, une première application a été présentée, pour laquelle les données expérimentales étaient rares : le bore liquide[1].

Mais la modélisation a priori ne prend vraiment tout son sens qu'en étroite interaction avec l'expérience. Nous avons eu l'occasion de collaborer avec Paul Loubeyre (UPMC, Laboratoire de Physique des Milieux Condensés) sur la caractérisation d'un nouveau composé, $Ar(H_2)_2$, en relation avec les études sur l'hydrogène à très haute pression[2]. La simulation a permis de répondre à un certain nombre de questions et, en retour, de suggérer de nouvelles pistes à explorer expérimentalement. C'est cette aventure que nous détaillons ici.

C'est donc dans la troisième partie de ce mémoire que l'on trouvera notre contribution originale. Le lecteur pourra s'y rendre directement, quitte à revenir en arrière chercher dans les première et deuxième parties les éléments tant théoriques qu'expérimentaux qui pourraient lui faire défaut.

Bibliographie

(1) N. Vast, S. Bernard, and G. Zerah *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 6, p. 4123, (1996).

(2) S. Bernard, P. Loubeyre, and G. Zerah *Europhys. Lett.*, vol. 37, no. 7, pp. 477–482, (1997).

Sommaire

Introduction 1

I Dynamique Moléculaire ab initio. 3

Chapitre 1 Fonctionnelles de la densité. 4

1.1 Position du problème et hypothèses. 4

1.2 Fonctionnelle de la densité et approximation locale. 5

1.2.1 Avec orbitales. 6

1.2.1.1 Résolution. 6

1.2.2 Sans orbitales. 7

1.3 Au-delà de la DFT-LDA. 8

1.3.1 LDA et corrections de gradient. 8

1.3.2 Extensions à température électronique finie. 8

Chapitre 2 Dynamique moléculaire avec orbitales. 10

2.1 Equations de Car et Parrinello. 10

2.1.1 Contrôle de l'adiabaticité. 11

2.2 Mise en œuvre numérique. 11

2.2.1 Représentation des fonctions d'onde monoélectroniques et échantillonnage de la zone de Brillouin. 12

2.2.2 Pseudopotentiels. 13

2.2.3 Intégration des équations du mouvement et orthonormalisation. . . 14

2.2.4 Quel type de simulations. 15

Chapitre 3 Dynamique moléculaire sans orbitales. 16

Chapitre 4 Au-delà des hypothèses. 17

4.1 Domaine numérique. 17

4.1.1 Avec orbitales. 17

4.1.1.1 Choix de la base. 17

4.1.1.2 Echelles de temps multiples. 18

4.1.2 Sans orbitales. 19

4.2 Energie libre et transitions de phases. 20

4.3 Etats excités. 20

4.4 Ions quantiques. 21

Chapitre 5 Conclusion. 22

II L'hydrogène et sa métallisation. 23

Chapitre 1 Dispositifs expérimentaux statiques. 25

1.1 Cellules à enclumes de diamant. 25

1.2 Problèmes expérimentaux liés à l'hydrogène. 26

1.2.1 Chargement de la cellule. 26

1.2.2 Détermination de la structure cristalline, et mesure des modes collectifs de vibration. 26

1.2.3 Transitions de phases. 28

1.2.4 Métallisation. 28

Chapitre 2 Données expérimentales statiques. 29

2.1 Généralités. 29

2.1.1 Propriétés électroniques et vibrationnelles de la molécule isolée. . 29

2.1.2 Para et ortho hydrogènes. 30

2.1.2.1 Molécules. 30

2.1.2.2 Solide. 30

2.2 **Diagrammes de phases.** . . . 31
2.3 **La phase I.** . . . 33
2.3.1 Equation d'état. . . . 33
2.3.2 Structure et propriétés électriques. . . . 35
2.3.3 Le vibron Raman. . . . 38
2.4 **La phase II.** . . . 39
2.5 **La phase III ou H(D)-A.** . . . 40
2.5.1 Métallisation. . . . 41
2.5.2 Nature de la transition et structure. . . . 41
2.5.3 Simulations. . . . 43
2.6 **Très hautes pressions.** . . . 45
Chapitre 3 **Les mesures sous choc.** 46
3.1 **Compression isentropique.** . . . 46
3.2 **Génération d'une onde de choc par explosif** . . . 46
3.2.1 La métallisation obtenue? . . . 47
Chapitre 4 **Conclusion.** 49

III **Le composé $Ar(H_2)_2$ et la métallisation de l'hydrogène.** 51
Chapitre 1 **Aspects expérimentaux.** 52
1.1 **Structure et équation d'état** . . . 52
1.2 **La transition à 175 GPa** . . . 55
1.2.1 Mesures Raman. . . . 55
1.2.2 Interprétation. . . . 57
1.2.3 Mesures Infra-Rouge. . . . 58
1.2.4 Conclusion expérimentale provisoire. . . . 59
Chapitre 2 **Premières simulations: Car Parrinello classique.** 60
2.1 **Détail des calculs.** . . . 60
2.1.1 Pseudopotentiels. . . . 60
2.1.2 Autres ingrédients. . . . 61
2.2 **Résultats.** . . . 63
2.3 **Propriétés électroniques.** . . . 65
Chapitre 3 **Une transition de phases** 66
3.1 **Vers quelle structure?** . . . 66
3.2 **Première approche: le modèle cellulaire.** . . . 67
3.3 **Calculs ab initio: la structure AlB_2 et le problème de l'échantillonnage de la zone de Brillouin.** . . . 68
3.4 **Calcul de la pression et équation d'état.** . . . 70
3.5 **Structures relaxées.** . . . 71
3.5.1 Structure $MgZn_2$. . . . 72
3.5.1.1 Structure à 120 GPa. . . . 72
3.5.1.2 Structure à 170 et 220 GPa. . . . 73
3.5.1.3 Une transition orientationnelle? . . . 74
3.5.2 Structure AlB_2. . . . 74
3.6 **Etude de la transition.** . . . 75
Chapitre 4 **Propriétés électriques.** 77
4.1 **Calculs standard.** . . . 77
4.2 **Calculs ASW.** . . . 80
4.3 **Analyse de la métallisation.** . . . 82

Chapitre 5 Etude du vibron de l'hydrogène dans $Ar(H_2)_2$. 86
5.1 Estimation "à la main". 86
5.2 Calcul ab initio. 86
Chapitre 6 Conclusion. 88

IV Avec ou sans orbitales? Le plasma dense d'hydrogène. 90
Chapitre 1 Modèles comparés. 93
1.1 One Component Plasma (OCP). 93
1.2 Dynamique moléculaire sans orbitale (DFMD). 93
1.3 Dynamique moléculaire traditionnelle de Car et Parrinello. . . . 94
Chapitre 2 Résultats. 95
2.1 Structure 95
2.2 *Diffusion* 96
2.3 Modes collectifs 99
2.4 Conclusion. 100

V Conclusion générale. 102

Annexe A Pseudopotentiels utilisés. 104
A.1 Argon: $Z=18$; $Z_v=8$. 104
A.2 Hydrogène: $Z=1$; $Z_v=1$. 104

Annexe B Ordres de grandeur de la durée des simulations. 105
B.1 Dynamique Car-Parrinello traditionnelle. 105
B.2 Calculs électroniques avec échantillonnage de la zone de Brillouin. 105

Annexe C Publications. 106

Bibliographie 107

Introduction

Ce travail s'articule autour d'un axe majeur de la recherche en physique de la matière condensée: la métallisation de l'hydrogène sous pression.

La décennie passée a vu le formidable développement des techniques de simulation qui se fondent, pour traduire une expression dont le succès est probablement en rapport avec le contenu démiurgique explicite, sur les *premiers principes*. Nous laissons de côté les méthodes de type Monte-Carlo Quantique, pour nous concentrer sur la Dynamique Moléculaire. Les propriétés électroniques y sont calculées dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Deux branches en sont issues, selon que l'on utilise un formalisme orbitalaire pour décrire les électrons ou non. Nous présentons, dans un premier temps, un bilan de ce que l'on sait actuellement bien faire dans ces deux domaines, ainsi que des perspectives que l'on peut entrevoir.

L'hydrogène, le plus "simple" des éléments, est, semble-t'il, le cobaye rêvé pour toutes ces méthodes. D'autant que la recherche expérimentale est particulièrement dynamique et que les occasions de confrontation sont nombreuses. La métallisation en a été prédite depuis fort longtemps, mais n'a pas été obtenue de manière indubitable à ce jour, malgré des records sans cesse dépassés de compression en cellule à enclumes de diamant. La théorie, quant-à elle, ne semble pas à même d'apporter des réponses définitives dans l'immédiat. La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'analyse détaillée de cette situation.

Nous en venons ensuite à la contribution principale, qui étudie une voie originale pour obtenir de l'hydrogène métallique en laboratoire: le composé $Ar(H_2)_2$. Isolé et comprimé par Loubeyre, il présente une transition de phases vers 180 GPa, primitivement interprétée comme une métallisation de l'hydrogène par dissociation des molécules. Nous présentons l'exploration *ab initio* que nous en avons réalisée: elle réfute l'interprétation précédente, mais prédit une transition de phases, suivie de la

métallisation moléculaire vers 260 GPa. Que cette voie soit réellement plus facile à mettre en œuvre que celle de l'hydrogène pur est encore incertain, et maintenant du ressort des expérimentateurs.

La quatrième partie se rattache plus directement à la première. A un moment où les méthodes de dynamique moléculaire sans orbitales, très rapides, essaient de rivaliser avec les méthodes avec orbitales, quitte à devenir plus lourdes à utiliser, il nous a semblé utile de comparer leur application à un cas test: le plasma dense d'hydrogène, dans une zone de température et de densité pour laquelle aucun modèle ne s'impose d'évidence.

I
Dynamique Moléculaire *ab initio*.

La démonstration, en 1985, par Car et Parrinello[1] de la faisabilité d'une dynamique moléculaire *ab initio*, c'est-à-dire qui ne requiert pas la donnée d'un potentiel interatomique effectif, a révolutionné la simulation de la matière condensée.

Depuis cette date, cette méthode a porté de très beaux fruits et essaimé dans de nombreuses directions. Nous nous proposons, dans cette partie, d'en passer en revue les fondations, puis de présenter sa mise en œuvre, selon que l'on utilise une description orbitalaire pour les électrons, ou que l'on s'appuie, au contraire, sur la seule densité électronique. Nous terminerons en évoquant quelques perspectives particulièrement prometteuses.

Chapitre 1 Fonctionnelles de la densité.

1 Position du problème et hypothèses.

On cherche à modéliser un système de noyaux (ou d'ions) et d'électrons en interaction. Pour en calculer les propriétés purement électroniques, il existe tout un attirail de méthodes de chimie quantique, souvent très lourdes à utiliser. Si, par contre, l'on cherche à modéliser la dynamique de ce système, deux hypothèses s'imposent naturellement:

1. On suppose que les ions peuvent être traités comme des particules classiques.
2. Et que le système ions+électrons satisfait à l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer: à l'échelle classique des déplacements ioniques $\{\mathbf{R_I}\}$, les électrons, quantiques, répondent en s'adaptant de manière instantannée à l'état fondamental qui correspond à $\{\mathbf{R_I}\}$.

La première hypothèse est généralement satisfaite. Nous verrons cependant que, dans le cas de l'hydrogène solide, elle conduit peut-être à négliger une dimension essentielle du problème.

Quant-à la seconde, elle s'applique d'évidence aux isolants et semi-conducteurs, où la différence d'énergie entre état fondamental et premier état excité est grande par rapport aux énergies ioniques. Par contre, dans le cas des métaux, on vérifie qu'elle reste valable, pourvu que la fréquence plasma soit nettement supérieure aux fréquences caractéristiques des mouvements ioniques[2] (en d'autres termes, lorsque spectres ionique et électronique sont nettement séparés).

Sous ces hypothèses, le potentiel d'interaction entre ions est donné par:

$$\nu_{BO}(\{\mathbf{R_I}\}) = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

où $\mathcal{H}$ est le Hamiltonien et Ψ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental correspondant à la configuration ionique $\{\mathbf{R_I}\}$.

La dynamique du système est alors régie par le Lagrangien

$$\mathcal{L}_{class} = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{I}^2 - \nu_{BO}(\{\mathbf{R_I}\}) \,,$$

et l'on peut écrire les équations du mouvement ionique:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{I} = -\frac{\partial \nu_{BO}(\{\mathbf{R_I}\})}{\partial \mathbf{R_I}} \quad .$$

Des considérations d'ordre pratique conduisent à évaluer ν_{BO} dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développé par P. Hohenberg, W. Kohn et L.J. Sham[3][4].

2 Fonctionnelle de la densité et approximation locale.

D'après le théorème de Hohenberg et Kohn[3], la valeur moyenne du Hamiltonien électronique est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{\rm el} | \Psi_0 \rangle = F_{HK}[\rho_0]$$

Il existe, en outre, un principe variationnel: si les électrons sont plongés dans un potentiel V_{ext} (qui est, en général, le potentiel créé par les ions), la fonctionnelle

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$$

atteint son minimum pour $\rho = \rho_0$:

$$E_0 = \min_{\rho} E_v[\rho]$$

Malheureusement, on ne connait pas l'expression de F_{HK}. Kohn et Sham font l'hypothèse qu'il existe, pour chaque système, un système auxiliaire d'électrons sans interaction, dont la densité à l'état fondamental ρ_s est égale à ρ_0.

On peut écrire:

$$E_v[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho_0],$$

où $T_s[\rho_0]$ est l'énergie cinétique du système sans interaction, et où tout l'inconnu sur F_{HK} est relégué dans le terme $E_{xc}[\rho_0]$, dit d'échange-corrélation.

C'est ici qu'intervient l'approximation de densité locale (LDA): on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement pour que l'on puisse remplacer localement en chaque point le système réel par un gaz uniforme de densité $\rho_0(\mathbf{r})$. On calcule alors

$$E_{xc}[\rho_0] = \int d\mathbf{r}\rho_0(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$$

où $e_{xc}[n]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité n. Ce terme est calculé par interpolation des résultats de la simulation par Monte-Carlo Quantique d'un gaz homogène d'électrons.

C'est la manière de calculer le terme cinétique $T_s[\rho_0]$ qui fait la différence entre méthodes avec et sans orbitales.

Avec orbitales.

On peut montrer que ρ_0 s'écrit de manière unique (à une transformation unitaire près) en termes d'orbitales monoélectroniques orthonormées

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

les coefficients f_i étant les nombres d'occupation associés aux orbitales monoélectroniques (classiquement 2 si l'état est occupé).

$T_s[\rho_0]$ s'écrit alors: $T_s[\rho_0] = \sum_i^{occ} \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) (-\frac{1}{2}\nabla^2) \psi_i(\mathbf{r})$

Déterminer $\nu_{BO}(\{\mathrm{R_I}\})$ revient à calculer

$$\min_{\{\psi_i\}} (E_v[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R_I}\}] + E_{ion-ion}[\{\mathbf{R_I}\}])$$

ce que l'on fait en résolvant de manière autocohérente les équations de de Kohn et Sham:

$$\mathcal{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

où

$$v_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad .$$

et $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ sous la contrainte d'orthonormalité:

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$$

Résolution. On cherche à éviter une résolution autocohérente de ces équations.

L'expérience montre que, à configuration ionique donnée, E_v présente un minimum unique. N'importe quelle méthode numérique pour l'atteindre est donc valable.

Pour ce faire, on introduit une dynamique fictive dans l'espace des degrés de liberté électroniques, par exemple une méthode de Steepest Descent:

$$\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E_v}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t)$$

où la matrice Λ impose les contraintes d'orthonormalité, et

$$\frac{\delta E_v}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} = \mathcal{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}, t) \quad .$$

Lorsque le minimum est atteint ($\dot{\psi}_i = 0$), on récupère, à une transformation unitaire près, les orbitales de Kohn et Sham, et donc la densité électronique de l'état fondamental.

Sans orbitales.

Si l'on veut faire l'économie de la description orbitalaire, il faut proposer une expression du terme cinétique en fonction de la seule densité électronique.

Pour un gaz d'électrons homogène, une telle expression existe, et son extension à un système faiblement inhomogène conduit à l'approximation de Thomas-Fermi:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int d\mathbf{r}\rho^{5/3}(\mathbf{r})$$

Elle est exacte pour un gaz d'electrons uniforme et sans interaction, et le devient dans la limite des fortes densités électroniques. C'est la raison pour laquelle elle a été appliquée avec succès à l'étude des plasmas[5], comme on le verra dans la quatrième partie de ce travail.

Dans la formulation Thomas-Fermi *stricto sensu,* le terme d'échange-corrélation est nul. On peut l'approcher par le terme d'échange d'un gaz d'électrons homogène

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int d\mathbf{r}\rho^{4/3}(\mathbf{r})$$

on obtient alors la fonctionnelle de Thomas-Fermi-Dirac.

Il existe des corrections au terme cinétique de Thomas-Fermi, qui tentent de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique réelle. En outre, la densité TFD est infinie sur les ions et ne permet pas la formation de molécules.

Afin d'y remédier, von Weizsäcker (vW) a proposé une correction qui fait intervenir le gradient de la densité:

$$T_{TFW}[\rho(\mathbf{r})] = T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{8}\int d\mathbf{r}\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}$$

La densité devient finie sur les ions, et sa décroissance loin de ceux-ci est exponentielle. Le terme cinétique est surestimé. La fonction de réponse linéaire est exacte dans la limite des grands q ($q = g/2k_F$). Pour qu'elle le soit dans la limite des faibles q, il faut multiplier la contribution vW par 1/9. On retrouve alors la correction au deuxième ordre au terme de Thomas-Fermi, obtenue en développant en fonction du gradient de la densité électronique. Cela a donné naissance à une classe de fonctionnelles dites TFλW, où l'on multiplie le terme vW par un facteur λ, compris entre 1/9 et 1, et qui tentent de trouver un moyen terme entre ces deux valeurs. Notons que TFW, utilisée avec un terme d'échange-corrélation (ici de type X-α) approprié, permet de reproduire des états moléculaires[6].

Il existe également des corrections aux ordres 4 et 6 en $\nabla\rho$, qui compliquent numériquement les choses, sans pour autant apporter de progrès décisif.

Plus intéressante est la fonctionnelle de Perrot:

$$K_P[\rho(\mathbf{r})] = K_{TFW}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\Omega}{2}\sum_{\mathbf{g}} \rho_{\mathbf{g}}\rho_{\mathbf{g}}^*\left(\frac{1}{\chi_{vW}(g)} - \frac{1}{\chi_0(g)}\right)$$

(les $\rho_{\mathbf{g}}$ sont les composantes de Fourier de la densité électronique, χ_{vW} la fonction de réponse de Weiszäcker linéarisée et χ_0 la fonction de réponse de Lindhard). Elle assure, par construction, une réponse linéaire correcte pour tous q.

Enfin, d'autres formes ont été proposées, notamment par Wang[7].

De manière générale, tous ces travaux cherchent à gommer les défauts de Thomas-Fermi, que ce soit en améliorant le comportement de la densité électronique très près et très loin des ions, ou surtout en essayant d'obtenir une description satisfaisante des propriétés mieux traitées dans un formalisme orbitalaire (liaisons chimiques principalement).

3 Au-delà de la DFT-LDA.

LDA et corrections de gradient.

L'approximation de densité locale est généralement satisfaisante. Bien que les énergies de liaison soient surestimées, les distances d'équilibre et les fréquences de vibration sont excellentes, pour les systèmes covalents ou métalliques.

Par contre, dans le cas de systèmes faiblement liés (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène), les résultats sont très mauvais. Il est alors nécessaire d'introduire des corrections à la LDA.

Les plus utilisées sont des corrections de gradient: l'énergie d'échange-corrélation dépend explicitement du gradient de la densité électronique. On se sert de deux corrections séparées, l'une, due à Becke[8], pour le terme d'échange et l'autre, due a Perdew[9], pour le terme de corrélation. Leur mise en œuvre numérique dans un formalisme d'ondes planes n'est pas immédiate[10].

Extensions à température électronique finie.

Il est possible d'étendre la DFT à des températures électroniques non nulles. Il existe un jeu de théorèmes démontrés par Mermin, formellement analogues aux théorèmes de Hohenberg et Kohn. L'état du système est entièrement déterminé par la densité qui minimise la fonctionnelle d'énergie libre.

On peut en déduire, dans le formalisme avec orbitales, un ensemble d'équations auto-cohérentes[11]. La densité électronique s'y écrit:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 f(\epsilon_i - \mu)$$

où $f(\epsilon_i - \mu)$ est la fonction de Fermi et μ le potentiel chimique. La difficulté majeure réside dans l'évaluation du terme d'échange-corrélation généralisé, que l'on approche parfois par une approximation locale généralisée, qui fait appel à la densité d'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons à température T_{el} et densité $\rho(\mathbf{r})$.

L'extension des fonctionnelles cinétiques type Thomas-Fermi ne pose pas de problème particulier. On remplace simplement le terme cinétique de Thomas-Fermi par l'énergie libre correspondant au gaz d'électrons homogène sans interaction à température T_{el} [12][13].

Chapitre 2 Dynamique moléculaire avec orbitales.

1 Equations de Car et Parrinello.

La dynamique du système *physique* est régie par le Lagrangien

$$\mathcal{L}_{class} = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{I}^2 - \nu_{BO}(\{\mathbf{R_I}\}) \,,$$

et l'on peut écrire les équations du mouvement:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{I} = -\frac{\partial \nu_{BO}(\{\mathbf{R_I}\})}{\partial \mathbf{R_I}} \quad .$$

On associe au système physique un système *fictif* régi par le Lagrangien

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_i^{occ} \int d\mathbf{r}\mu \left|\dot{\psi}_i(\mathbf{r})\right|^2 + \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{I}^2 - E[\{\psi_i\},\{\mathbf{R_I}\}] + \sum_{ij}\Lambda_{ij}\left(\int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij}\right)$$

où les degrés de liberté électroniques ψ_i sont pourvus d'une masse fictive μ, et

$$E[\{\psi_i\},\{\mathbf{R_I}\}] = E_v[\{\psi_i\},\{\mathbf{R_I}\}] + \frac{1}{2}\sum_{I=J}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R_I}-\mathbf{R_J}|}$$

Les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} imposent l'orthonormalité des ψ_i (ce sont des contraintes holonomes; en d'autres termes, elles ne dissipent pas d'énergie).

Les équations du mouvement sont simples à établir:

$$\mu\ddot{\psi}_i = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j$$

et

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{I} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R_I}} \quad .$$

et l'énergie conservée au cours de la simulation est:

$$E_{CP} = E[\{\psi_i\},\{\mathbf{R_I}\}] + \mu\sum_i \int dr \left|\dot{\psi}_i(\mathbf{r})\right|^2 + \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$$

Les trajectoires ioniques issues de cette dernière équation ne coïncident avec les trajectoires réelles que si

$$\forall t \;\; E[\{R_I\}] \equiv \nu_{BO}[\{R_I\}]$$

ce qui n'est le cas que si l'on effectue une résolution des équations de Kohn-Sham à chaque pas de la dynamique ionique.

Cependant, si l'on choisit μ de telle sorte qu'ions et électrons soient faiblement couplés, et si ,à l'instant initial, les électrons sont dans l'état fondamental, le transfert énergétique entre les deux espèces reste très faible. Le système évolue alors, pendant un temps significatif à l'échelle de la simulation, dans un état métastable où les électrons suivent adiabatiquement les ions (cet état est métastable, car le système ne peut qu'évoluer, par nature, vers l'équipartition de l'énergie entre ions et électrons; toute dynamique de Car et Parrinello est, de ce fait, hors d'équilibre).

Dans le cas où la séparation adiabatique entre les ions et les électrons est effective, on peut montrer que, même si les forces instantanées ne sont pas égales aux forces exactes de Hellmann-Feynman, elles le sont en moyenne[14].

Contrôle de l'adiabaticité.

Le terme dit "d'énergie cinétique fictive" associée aux électrons

$$E_{kinc} = \sum_{i}^{occ} \int d\mathbf{r}\mu \left|\dot{\psi}_i(\mathbf{r})\right|^2$$

reste normalement très petit, si l'on a bien une séparation nette entre les fréquences caractéristiques des mouvements ioniques et électroniques[15].

Si ce n'est pas le cas, on peut , au cours de la dynamique, figer les ions périodiquement et effectuer des minimisations électroniques. Mais cela entraîne des perturbations sur la dynamique des ions[16].

Une manière moins artisanale de procéder est d'utiliser un thermostat de Nosé qui contraint E_{kinc} à fluctuer autour d'une valeur moyenne. Le choix de cette dernière, pourvu qu'elle ne soit "ni trop grande" (sinon le thermostat ne sert à rien), "ni trop petite" (les électrons sont alors incapables de suivre les ions), a une influence négligeable sur les grandeurs physiques[17].

2 Mise en œuvre numérique.

Nous n'avons pas l'intention d'entrer dans les détails, mais plutôt d'attirer l'attention sur certains points. Pour de plus fines informations, on se reportera à l'un des nombreux articles qui font le tour du problème[14][2].

Représentation des fonctions d'onde monoélectroniques et échantillonnage de la zone de Brillouin.

On simule un système périodique, dont on développe les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes (PW). Le choix d'une telle base présente de nombreux avantages, surtout numériques: les forces sur les ions se calculent très facilement à partir du théorème de Hellman-Feynman, on peut utiliser des techniques de transformée de Fourier rapide (FFT), et comme les fonctions de base sont les mêmes pour tout le monde (non localisées), il n'y a pas de problème d'erreur de superposition de bases[2]. En revanche, dès que l'on a à représenter des états très localisés, on doit utiliser des ondes planes de très hautes énergies, ce qui rend la taille des bases utilisées considérable, voire prohibitive. Cette dernière est définie par le cutoff: on inclut dans la simulation toutes les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} (soit un nombre de l'ordre de $N_{PW} \approx \frac{\Omega}{6\pi^2} E_{cut}^{3/2}$, Ω étant le volume de la boîte).

Formellement, les fonctions d'onde monoélectroniques s'écrivent comme des fonctions de Bloch:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g} \in RR} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \exp\left(i(\mathbf{k}+\mathbf{g}).\mathbf{r}\right)$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur quelconque de la Zone de Brillouin du réseau réciproque de la boîte. En pratique, la sommation s'effectue sur les seuls vecteurs $\mathbf{g}$ tels que $\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{g})^2 \leq E_{cut}$.

Le calcul de la densité électronique fait appel à une intégrale :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{ZB} d\mathbf{k} \sum_{i}^{occ} f_{i\mathbf{k}} |\psi_{i,k}(\mathbf{r})|^2$$

qui est approchée par une quadrature sur un nombre fini de points, assortis de poids, qui réalisent un échantillonnage de la zone de Brillouin[18]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{i} f_{i\mathbf{k}} |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$$

Dans la plupart des cas, cependant, et surtout en dynamique, on se limite au seul point Γ(0,0,0):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Les orbitales présentent alors l'avantage d'être réelles. La question de l'échantillonnage au seul point Γ a fait couler beaucoup d'encre[14]. Ce faisant, on contraint les fonctions d'onde à avoir la périodicité de la boîte, et on perd de l'information aux grandes longueurs d'onde. Un moyen d'y remédier est d'augmenter la taille du système simulé.

Plus généralement, il faut prendre garde que la périodicité imposée n'affecte les propriétés dynamiques du système.

Pseudopotentiels.

On cherche à calculer l'interaction entre électrons et noyaux:

$$E_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, .$$

V_{ext} est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus. Si l'on cherche à inclure tous les électrons dans la simulation, on se heurte à une première difficulté: les orbitales de cœur (1s, 2s, 2p...) sont en général très localisées, et, de ce fait, on a besoin d'ondes planes de très haute énergie pour les représenter correctement. En outre, une situation similaire se présente lorsque l'on cherche à développer les orbitales de valence, qui oscillent très fortement dans la région de cœur. On pourrait y remédier en développant les états électroniques sur une base de gaussiennes (plus "physiques") au lieu d'ondes planes, mais cela ne fait que déplacer le problème, car il est alors très difficile de calculer correctement les forces sur les ions (il apparaît, en effet, des forces dites de Pulay, liées au fait que la base utilisée évolue avec les ions).

Etats de cœur et états de valence sont en général bien séparés, aussi bien en énergie qu'en localisation spatiale et, tant que l'on reste à des températures raisonnables, les orbitales de cœur, au contraire de celles de valence, sont très peu sensibles à l'environnement.

On choisit donc de ne traiter explicitement que les électrons de valence, et on cherche à rendre compte de leur interaction avec les "pseudo-ions", c'est-à-dire les noyaux entourés des électrons de cœur.

Un pseudopotentiel est un potentiel effectif qui génère, pour une configuration électronique de référence, des fonctions d'onde de valence identiques (forme et énergie) aux fonctions d'onde exactes, à l'extérieur d'une région définie par un rayon de coupure (appelée région de cœur), et qui ne présentent pas de singularité à l'intérieur de cette région. Ils sont en général soumis à la contrainte de conservation de la norme, ce qui signifie que pour chaque pseudo-état:

$$\int_0^{R_{cut}} \psi_{pseudo}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int_0^{R_{cut}} \psi_{exacte}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad .$$

Construit en général à partir de l'atome isolé, un pseudopotentiel doit être transportable d'un environnement à l'autre, ce qui est le cas pourvu que l'on ne s'éloigne pas trop des énergies de construction.

On peut envisager d'utiliser des pseudopotentiels locaux, c'est-à-dire

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_I V^{loc}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|)$$

où n'intervient pas de dépendance angulaire. Cependant, il est illusoire de chercher un pseudopotentiel local qui rende compte parfaitement d'orbitales de nature aussi différente que des orbitales de type *s*, *p*, *d*....

On utilisee donc des pseudopotentiels non locaux, traduisant la dépendance en *l* (nombre quantique orbital) des interactions. La contribution du pseudo-ion *I* à E_{ext} sera alors (en prenant l'ion comme origine des coordonnées):

$$E^I_{ext} = \Omega^{-1} \sum_i \int_\Omega d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \int_\Omega d\mathbf{r}' V^{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')$$

avec

$$V^{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V^{loc}(r)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_l V^l(r)\delta(r - r') \sum_{m=-l}^{+l} Y^*_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}')$$

où V^{loc} est la composante locale du pseudopotentiel, V^l la composante non locale correspondant au nombre quantique *l*, et où les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

Les pseudopotentiels les plus couramment utilisés sont ceux de Bachelet-Hamann-Schlüter (BHS). Ils ont été construits, à partir d'une configuration électronique de référence correspondant à l'atome isolé, pour tous les éléments de la classification périodique[19], et leur comportement est maintenant bien connu. Soumis à la contrainte de conservation de la norme, il sont peu utiles pour représenter des états fortement localisés (la taille de la base d'ondes planes nécessaire pour développer les pseudo-états est alors prohibitive).

Les pseusopotentiels de Vanderbilt[20] représentent une innovation considérable. Ils présentent une transférabilité accrue: on peut choisir pour chaque pseudo-état un nombre arbitraire d'énergies de référence. Mais leur principal atout est l'abandon de la contrainte de conservation de la norme: les pseudo-fonctions d'onde peuvent être aussi douces que souhaité, le prix à payer étant une maniabilité moindre. Ils on été récemment utilisés pour étudier des systèmes jusqu'alors inaccessibles (H_2O, Cu liquide[10]).

Intégration des équations du mouvement et orthonormalisation.

L'intégration numérique s'effectue selon l'algorithme de Verlet. On fait évoluer les orbitales sans les contraintes, on ajoute la force due à celles-ci, et on orthonormalise de manière itérative à chaque pas du calcul[21]. Le calcul explicite des multiplicateurs de Lagrange entraîne des instabilités numériques.

Quel type de simulations.

Les simulations élémentaires sont microcanoniques: *(N,V,E)*. L'ordre de grandeur du pas de temps (quelques 2.10^{-5} ps) permet des simulations d'une durée physique de quelques picosecondes.

On réalise des simulations canoniques *(N,V,T)* en utilisant un contrôle de température sur les ions. Cela peut se faire par un simple réajustement des vitesses ioniques à chaque pas, mais alors les trajectoires sont perturbées. En règle générale, on utilise un thermostat continu, comme le thermostat de Nosé[22]. On introduit un degré de liberté supplémentaire ξ dans le système, auquel on associe une masse Q. L'équation du mouvement associée à ξ est la suivante:

$$Q\ddot{\xi} = \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{I}^2 - g k_B T_i$$

(g est le nombre de degrés de liberté ioniques) et les mouvements des ions sont modifiés:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{I} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mathbf{I}} - M_I \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{I} \dot{\xi}$$

L'énergie conservée au cours de la simulation est

$$E_{CP} + g k_B T_i + \frac{1}{2} Q \dot{\xi}^2$$

On notera que l'introduction d'un thermostat de Nosé sur les ions conduit à des équations de Car-Parrinello modifiées, parfaitement similaires.

L'évolution microcanonique du système étendu (ions+électrons+thermostat) permet de calculer les moyennes canoniques du système réel.

On peut aussi utiliser des chaînes de thermostats de Nosé couplés. Cela permet d'assurer un meilleur contrôle de la température, en supprimant les fluctuations qui résultent parfois d'une mauvaise séparation adiabatique des ions et des électrons lorsque l'on emploie un seul thermostat[17].

Il est clair, de toute façon, que le thermostat modifie la dynamique dans un sens qu'il n'est pas forcément facile d'évaluer[17].

On se reportera à l'article de synthèse de Galli et Pasquarello[2] pour une revue des problèmes physiques accessibles aux simulations Car-Parrinello.

Chapitre 3 Dynamique moléculaire sans orbitales.

Il suffit de choisir une fonctionnelle cinétique et un terme d'échange-corrélation, et l'écriture des équations du mouvement va de soi. Elles dérivent du Lagrangien:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\mu\dot{\rho}(\mathbf{r})^2 - E[\rho;\{\mathbf{R}_I\}] - \frac{1}{2}\sum_{(I,J)} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$
$$+\Lambda\left[\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) - N_e\right]$$

où, comme pour la dynamique de Car-Parrinello classique, μ est la masse fictive associée à la densité électronique, et Λ un multiplicateur de Lagrange qui impose la charge.

Dans un cas simple[12], développé par Zerah et Clérouin, la fonctionnelle cinétique est celle de Thomas-Fermi, et on n'introduit pas de terme d'échange-corrélation,. L'équation du mouvement associée à la densité électronique s'écrit:

$$\mu\ddot{\rho}(\mathbf{r}) = -\frac{5}{3}c_0\rho^{2/3}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \Lambda$$

Le potentiel électronique est calculé en Fourier à partir de l'équation de Poisson, le potentiel ionique à l'aide de sommes d'Ewald.

La divergence sur les ions de la densité Thomas-Fermi est supprimée en étalant uniformément les charges ioniques à l'intérieur d'une sphère de rayon choisi.

Le découplage adiabatique est contrôlé en ajustant la masse électronique. Ce type de calculs a donné des résultats importants dans la simulation des plasmas, comme on le verra dans la dernière partie de ce travail.

Une formulation plus ambitieuse est due à Madden et collaborateurs[23]. La fonctionnelle choisie est celle de Perrot, avec terme d'échange et pseudopotentiel. Des thermostats de Nosé sont introduits, à la fois sur les ions et sur la densité électronique.

La séparation adiabatique est assurée par une méthode originale, dite de "préconditionnement des masses". Au lieu d'écrire l'équation du mouvement pour la densité électronique dans l'espace réel, on l'écrit dans l'espace réciproque. On obtient une série d'équations pour les composantes de Fourier de ρ. Au lieu d'utiliser une masse fictive μ unique, on peut en associer une à chacune des composantes, ce qui permet de contrôler parfaitement la dynamique et d'optimiser le pas de temps. Cette méthode a récemment été introduite dans les simulations Car-Parrinello classiques[24].

Chapitre 4 Au-delà des hypothèses.

Il ne s'agit pas de faire ici un bilan exhaustif des recherches en cours visant à étendre les possibilités de la dynamique moléculaire *ab initio*, ce qui nous entraînerait très loin, mais plutôt d'en signaler quelques-unes, dans un ordre croissant de généralité (et, peut-être, de difficulté).

1 Domaine numérique.

Avec orbitales.

On cherche de manière générale à étendre l'échelle des simulations: non seulement la taille du système, mais également la durée en temps "physique" des simulations; on voudrait aussi pouvoir traiter dans une même simulation des phénomènes qui mettent en œuvre des échelles de temps et d'espace multiples.

Choix de la base. La taille du système est limitée par la procédure d'orthonormalisation des orbitales, qui croît en $O(N^2M)$, où N est le nombre d'états électroniques et M le nombre d'ondes planes, qui lui est proportionnel. Sans renoncer au développement en ondes planes, Galli et Parrinello[25] ont proposé une reformulation des équations de Kohn-Sham en termes d'orbitales non-orthogonales localisées. Le coût est en $O(NM\log M)$ et pourrait même être réduit à $O(N)$ en profitant de la localisation pour ne développer les orbitales qu'à l'intérieur d'un volume utile.

Une autre limitation est le grand nombre d'ondes planes parfois nécessaire, comme on l'a vu, lorsque l'on doit décrire des états électroniques fortement localisés. Une manière d'y remédier serait d'utiliser une base plus appropriée, comme des gaussiennes ou des orbitales atomiques. Malheureusement, on se débat alors dans des difficultés numériques quasi-inextricables.
Une alternative a été proposée par Gygi[26]. Elle consiste à utiliser des coordonnées adaptatives, qui sont traitées, au même titre que les coefficients des ondes planes, comme des paramètres variationnels. Cela permet l'utilisation d'un cutoff qui varie à l'intérieur de la boîte de simulation, les zones qui le nécessitent, et elles seules, étant décrites de manière très fine. A précision égale, le nombre d'ondes planes peut être réduit d'un facteur 20.

Echelles de temps multiples. Donnons un exemple qui est du domaine de la dynamique moléculaire classique.

Les déplacements lents qui résultent des forces inter-moléculaires peuvent être intégrés avec un pas de temps plus grand que les déplacements dus aux interactions intra-moléculaires, beaucoup plus rapides.

La factorisation de Trotter permet de séparer au sein d'un même système des phénomènes dont les échelles de temps sont différentes, et de réaliser une dynamique avec plusieurs pas de temps.

On décompose le propagateur de Liouville:

$$U(t) = exp(iLt), \quad iL = \sum_i^N \left[\dot{\mathbf{r}}_\mathbf{i} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\mathbf{i}} + \mathbf{f}_\mathbf{i} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_\mathbf{i}} \right]$$

en deux parties: $iL = iL_1 + iL_2$ et le temps t en P intervalles: $\Delta t = t/P$. Alors, selon le théorème de Trotter:

$$exp((iL_1 + iL_2)t) = [exp((iL_1 + iL_2)t/P)]^P =$$
$$\left[exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2} \right) exp(iL_2 \Delta t) exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2} \right) \right]^P + O(P\Delta t^3)$$

Ainsi, on effectue une première séparation entre termes inter et intra moléculaires, avec un pas de temps Δt:

$$iL_1 = \sum_i \mathbf{f}_\mathbf{i}^\mathbf{inter} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_\mathbf{i}} \quad iL_2 = \sum_i \left[\mathbf{f}_\mathbf{i}^\mathbf{intra} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_\mathbf{i}} + \dot{\mathbf{r}}_\mathbf{i} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\mathbf{i}} \right]$$

et

$$exp(iL\Delta t) = exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2} \right) exp(iL_2 \Delta t) exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2} \right)$$

puis une seconde au sein de L_2 entre termes cinétiques et potentiels avec un pas de temps δt = Δt/n:

$$iL_2^{(c)} = \sum_i \dot{\mathbf{r}}_\mathbf{i} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\mathbf{i}} \quad iL_2^{(p)} = \sum_i \mathbf{f}_\mathbf{i}^\mathbf{(intra)} . \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_\mathbf{i}}$$

et

$$exp(iL_2 \Delta t) = \left[exp\left(iL_2^{(c)} \frac{\delta t}{2} \right) exp\left(iL_2^{(p)} \delta t \right) exp\left(iL_2^{(c)} \frac{\delta t}{2} \right) \right]^n$$

Ceci permet de construire un algorithme à partir de la boucle suivante:

$$\mathbf{v}_\mathbf{i} = \mathbf{v}_\mathbf{i} + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{f}_\mathbf{i}^\mathbf{(inter)}$$

$$do\ k = 1, n$$

$$\mathbf{v_i} = \mathbf{v_i} + \frac{\delta t}{2m_i}\mathbf{f_i^{(intra)}}$$

$$\mathbf{r_i} = \mathbf{r_i} + \mathbf{v_i}\delta t$$

$$\mathbf{f_i^{(intra)}} = \mathbf{f_i^{(intra)}}(t + k\delta t)$$

$$\mathbf{v_i} = \mathbf{v_i} + \frac{\delta t}{2m_i}\mathbf{f_i^{(intra)}}$$

$$enddo$$

$$\mathbf{f_i^{(inter)}} = \mathbf{f_i^{(inter)}}(t + \Delta t)$$

Ce type de décomposition peut être mis en place au sein d'un calcul Car-Parrinello au niveau de l'évolution des fonctions d'onde, en remarquant que les échelles de temps sont différentes pour les ondes planes de haute énergie (qui évoluent lentement; elles sont souvent en relation avec les forces non-locales dues au pseudopotentiel) et celles de basse énergie (qui évoluent très vite). Les travaux effectués par le groupe de Parrinello[24] ont montré que l'on pouvait ainsi augmenter de manière importante le pas de temps d'intégration.

Sans orbitales.

Les principales améliorations à attendre sont dans la recherche d'un compromis optimum entre efficacité et sens physico-chimique: on ne souhaite pas que les calculs deviennent aussi lourds que si l'on utilisait des orbitales, mais on aimerait quand-même améliorer la description de la matière par rapport au formalisme de Thomas-Fermi.

En ce sens, les travaux de Madden et al. déjà cités[23] représentent une avancée significative. Mais la fonctionnelle de Perrot est assez délicate à utiliser. Des développements sont également souhaitables dans le domaine du pseudopotentiel, dont l'utilisation en dynamique n'est pas satisfaisante[6].

Enfin, on recherche toujours de nouvelles fonctionnelles, permettant de traiter des systèmes peu denses, et de modéliser des liaisons chimiques.

2 Energie libre et transitions de phases.

L'énergie libre, nécessaire à l'étude des transitions de phases, n'est pas définie comme une moyenne sur un ensemble statistique; elle n'est donc pas accessible directement dans une simulation de dynamique moléculaire. On peut cependant y avoir accès en calculant, par intégration thermodynamique le long d'un chemin réversible, la différence d'énergie libre entre le système étudié et un système de référence (gaz parfait, solide harmonique)[27]:

L'étude dynamique *ab initio* de transitions de phases solide-solide n'était pas possible à cause de la contrainte constituée par la rigidité de la boîte de simulation et l'imposition de conditions aux limites périodiques. Ce n'est plus le cas depuis peu, grâce à la mise en place d'une dynamique *ab initio* de Parrinello-Rahman par Chiarotti et ses collaborateurs[28][29]. Celle-ci dérive d'un Lagrangien qui autorise des variations de forme et de volume pour la boîte de simulation. On peut vraisemblablement en attendre beaucoup.

3 Etats excités.

Une première approche est due à Car et collaborateurs[30]. La minimisation Car-Parrinello classique aboutit à l'état fondamental. L'idée est d'obtenir des moyennes canoniques correctes pour un sous-système quantique couplé à un système classique. Pour cela, il est nécessaire de reproduire le caractère quantique, donc discret, des énergies accessibles au sous-système. Le Car-Parrinello classique ne le permet pas. Les auteurs proposent d'ajouter au Lagrangien CP un terme de contrainte:

$$U_f = \eta\left[<\psi|H^2|\psi> - <\psi|H|\psi>^2\right]$$

où η est positif, qui ne s'annule que pour les états propres et crée des barrières d'énergie entre eux. Plutôt que d'évoluer continûment comme combinaison liéaire d'états propres, le sous-système quantique est contraint, le cas échéant, à "sauter" d'un état propre à l'autre. Cette technique pourrait permettre de simuler des dynamiques ioniques où les électrons seraient contraints dans un état excité.

Une autre méthode est celle développée par Alavi et al[31]. Elle repose sur une fonctionnelle dont le minimum coïncide avec celui de la fonctionnelle de Mermin, laquelle, on l'a vu, généralise Kohn-Sham à température électronique non nulle. Des problèmes restent à résoudre, en particulier la représentation des interactions ioniques et l'emploi d'un pseudopotentiel. Elle a cependant permis d'étudier un plasma d'hydrogène où les électrons sont partiellement dégénérés (les ions à 700 K et les électrons à 50000 K).

4 Ions quantiques.

Nous évoquerons ici la dynamique moléculaire *ab initio* avec intégrales de chemin de Marx et Parrinello[32].

Les ions, quantiques, sont traités dans le formalisme des intégrales de chemin, et les électrons dans un cadre *ab initio*, en l'occurrence Kohn-Sham. Les quantités dynamiques ne sont cependant pas accessibles. On notera que les auteurs se placent dans l'hypothèse de la séparation adiabatique des ions et des électrons, et que les ions sont supposés discernables et obéissent à la statistique de Boltzmann. Tout ceci limite un peu l'intérêt de la méthode à ce jour.

Chapitre 5 Conclusion.

Le lecteur aura pu, du moins l'espérons-nous, se faire une idée de la puissance et de la fertilité des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*.

Depuis l'article fondateur de 1985, le chemin parcouru est considérable, puisque l'on en vient maintenant à envisager la simulation de systèmes à température électronique non nulle, voire même de traiter les ions de manière quantique; d'une certaine manière on a l'espoir de coller de plus en plus près à la réalité.

Il arrive pourtant que celle-ci résiste. L'hydrogène, le plus simple de tous les éléments, en est la meilleure preuve. C'est ce que nous allons voir maintenant.

II
L'hydrogène et sa métallisation.

Dès l'origine de la Mécanique Quantique, on a émis l'idée que les électrons localisés dans des liaisons ou dans des états de cœur seraient forcés, sous de fortes compressions, de se délocaliser pour former des états étendus, donnant ainsi naissance à des bandes d'énergies. Sous l'effet de la pression, le recouvrement entre les orbitales électroniques d'atomes voisins augmente, ce qui provoque l'élargissement des bandes, jusqu'au moment où le gap entre bande de valence et bande de conduction se ferme. Tôt ou tard, tous les éléments sont de ce fait condamnés à passer à l'état métallique (en gros, au moment où l'énergie cinétique des électrons l'emporte sur le terme potentiel liant ions et électrons).

A basse pression, l'hydrogène solide est moléculaire. Wigner et Huntington[33] ont prédit dès 1935 qu'au-delà d'un seuil dont l'estimation, depuis lors, n'a cessé de croître (initialement 25 GPa), les molécules devraient se dissocier pour former un métal d'hydrogène monoatomique. Les propriétés physiques attendues d'un métal aussi dense, ne possédant par nature ni électrons liés, ni électrons localisés, seront riches d'implications pour un grand nombre de domaines de la physique, et en particulier pour l'astrophysique, où l'on rencontre de l'hydrogène sous toutes les compressions et à toutes les températures possibles. Le métal serait, selon certaines prédictions, un supraconducteur à haute température critique, peut-être de l'ordre de 200 K[34][35]; l'existence d'une phase liquide stable à 0 K a été envisagée[36]. Mais il est également possible que la métallisation, par fermeture du gap, précède la dissociation moléculaire.

Pour toutes ces raisons, jointes à la "simplicité" conceptuelle du système, la fabrication d'hydrogène métallique en laboratoire est devenue un but majeur de la recherche dans le domaine des hautes pressions. En outre, l'hydrogène est, en principe, un terrain idéal pour l'application des

méthodes de simulation de la matière condensée qui ont fleuri au cours des dernières décennies. Parallèlement aux expérimentateurs, théoriciens et simualteurs, n'ont eu de cesse de le soumettre à la question, et ... de voir, bien souvent, leurs modèles y atteindre leurs limites.

Nous nous proposons, dans cette seconde partie, de dresser un bilan des efforts déployés dans ces deux directions. Nous avons choisi de donner la part belle aux expériences, tant il est vrai qu'une grande partie de la littérature théorique consacrée à l'hydrogène est maintenant dépassée. Nous avons bénéficié, pour ce faire, des conseils éclairés de Paul Loubeyre, ainsi que des synthèses bibliographiques de Mao, Hemley[37] et Silvera[38]. Nous allons passer en revue les acquis expérimentaux dans les deux grands domaines explorés: les mesures sous hautes pressions statiques et les compressions dynamiques par ondes de choc. Les résulats théoriques ou de simulations seront abordés, autant que faire se peut, en liaison avec les expériences.

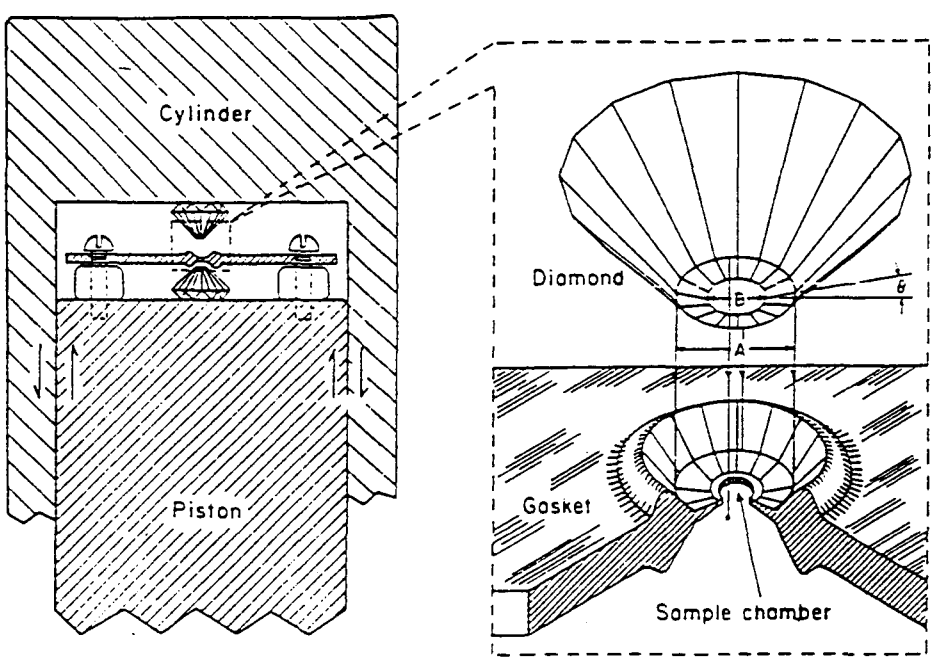
Chapitre 1 Dispositifs expérimentaux statiques.

1 Cellules à enclumes de diamant.

Grâce-à la grande dureté de ce matériau, il est possible de transmettre à un échantillon enfermé dans une chambre (de 20 à 600 microns de diamètre) contenue à l'intérieur d'un joint comprimé entre deux enclumes de diamant, des pressions considérables, pouvant aller à l'heure actuelle jusqu'à 300 GPa.

Le diamant présente l'avantage supplémentaire d'être transparent au rayonnement dans une grande gamme de longueurs d'onde (au-dessous de 1.25 Å et au-dessus de 250 nm, ce qui correspond à des énergies supérieures à 10 keV ou inférieures à 5 eV). On peut donc effectuer toutes sortes de mesures de diffusion, de diffraction et d'absorption, afin de déterminer la structure électronique, moléculaire ou cristallographique des échantillons.

Figure 1 Schéma de principe d'une presse à enclumes de diamant[37].
Les paramètres critiques sont le diamètre B et l'angle de biseau θ.



On introduit dans la chambre un (ou des) fragment de rubis, dont on mesure le déplacement d'une raie de fluorescence. Ce dernier, par calibrage, permet de remonter à la pression à l'intérieur de la chambre.

On a cependant besoin de diamants sans défaut, monocristallins et de taille assez importante, dont le prix devient rapidement prohibitif. En pratique, on se limite à des diamants de l'ordre de 0.3 carat. A taille donnée, plus on voudra atteindre une pression élevée, plus l'échantillon devra être petit, rendant les diagnostics très délicats.

2 Problèmes expérimentaux liés à l'hydrogène.

Chargement de la cellule.

Il est difficile de contenir l'hydrogène, que ce soit physiquement ou chimiquement, car il est très fuyant et très corrosif.

Il faut éviter qu'il attaque les diamants et le joint, conduisant à la ruine prématurée du dispositif. Le chargement de la cellule se fait à très basse température ou à température ambiante, mais sous haute pression (dans tous les cas, l'hydrogène est chargé sous forme gazeuse, puis solidifié).

Détermination de la structure cristalline, et mesure des modes collectifs de vibration.

Ce n'est que depuis 1988 que des mesures de diffraction-X ont permis de déterminer la structure et l'équation d'état P(V) sous pression de l'hydrogène et du deutérium[39]. Les mesures sont en effet très difficiles, car le signal de diffraction-X est très faible à cause de la conjonction de deux effets: le nombre d'électrons par site est très petit, ainsi que le volume expérimental de l'hydrogène dans la presse. En outre, il faut extraire ce signal des très forts signaux de diffraction X ou de diffusion Compton de la cellule, des diamants et du joint métallique. Pour ce faire, on utilise la très forte brillance d'une ligne wiggler d'un synchrotron pour les mesures de diffraction sur monocristal. Une excellente collimation des faisceaux incident et diffracté est nécessaire.

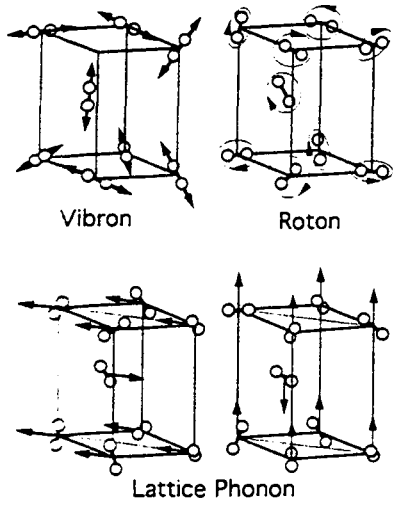
Jusqu'à il y a peu, ces expériences étaient limitées à 40 GPa par la cassure du monocristal d'hydrogène, qui rendait les signaux inexploitables. Cette limitation a été contournée par Loubeyre et son équipe, en faisant croître un monocristal d'hydrogène dans de l'hélium: il se casse alors moins facilement, car l'helium joue un rôle de coussin, et n'influe pas sur les propriétés mesurées. De plus, à partir de 50 GPa, l'intensité des signaux de diffraction ne diminue quasiment plus.

C'est ainsi que les équations d'état de H_2 et D_2 solides ont été mesurées jusqu'à 120 GPa. Cette nouvelle limite est due à la tenue des presses: les supports des diamants doivent être très durs (pour soutenir des forces supérieures à 1 tonne), transparents au-dessus de 15 keV (donc de Z faible: par exemple Be, B ou B_4C) et capables de travailler en flexion. Ces propriétés semblent difficilement

conciliables. Cependant, une nouvelle cellule avec une géométrie de supports en bore en forme de demi-sphères vient d'être développée[40], et des forces supérieures à 1 tonne ont été transmises sans problème. La gamme des pressions supérieures au mégabar est maintenant accessible.

L'étude des excitations des modes collectifs de vibration du cristal sous l'effet d'un rayonnement incident permet d'analyser sa structure.

Figure 2 Représentation schématique des principaux modes collectifs de vibration dans l'hydrogène solide (k=0)[37]



En spectoscopie Raman, un faisceau laser est diffusé de manière inélastique par les excitations. La mesure des différences de fréquence entre rayon incident et rayons diffusés donne la fréquence du mode de vibration auquel la lumière s'est couplée. La spectroscopie Raman a l'avantage de permettre l'étude de petits échantillons avec une très bonne résolution spatiale, de l'ordre de 1 μm. En pratique, les mesures sont limitées à des pressions de l'ordre de 200 GPa, car la luminescence et la fluorescence des diamants deviennent ensuite très fortes. En outre, la mesure de pression avec la raie du rubis y est très difficile. Quant-à l'hydrogène, il commence à attaquer les diamants, ce qui les rend extrêmement fragiles.

Le vibron (mode collectif correspondant à l'excitation des vibrations moléculaires) de la molécule H_2 isolée est inactif en infra-rouge. Par contre, par le jeu des couplages entre molécules, il devient (faiblement) actif dans le solide, ce qui fait que la confrontation des spectres Raman et d'absorption IR permet d'obtenir des informations sur les interactions intermoléculaires, notamment sur tous les phénomènes de couplage[37].

Transitions de phases.

A très haute pression, comme on l'a vu, il est difficile de déterminer la structure cristalline. On est donc conduit à mettre en évidence les transitions de phases de manière indirecte, principalement par l'évolution continue ou discontinue des spectres avec la pression et la température, ou par l'apparition ou la disparition de la fréquence caractéristique d'un mode de vibration.

On verra que la modification de l'aspect "visuel" de l'échantillon ne constitue pas un critère fiable.

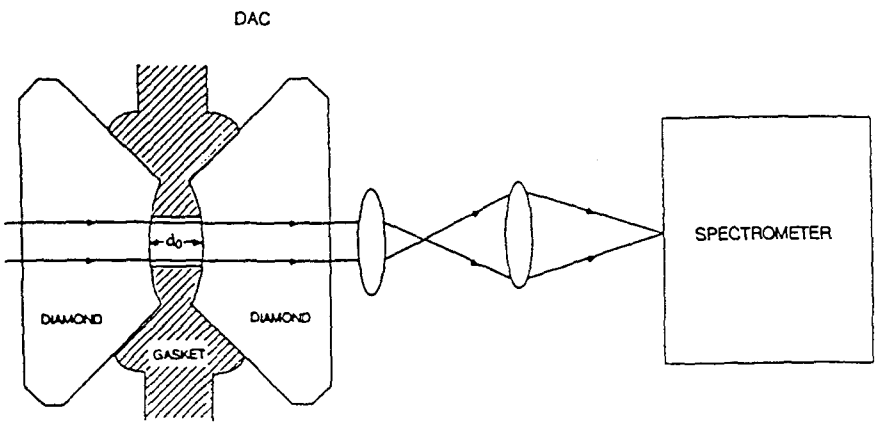
Métallisation.

La mesure directe des propriétés diélectriques de l'échantillon à l'intérieur de la cellule est délicate. Par exemple, si l'on cherche à mesurer la résistance électrique, la mise en court-circuit avec le dispositif expérimental est toujours possible.

L'idéal serait de suivre l'évolution du gap en fonction de la pression, en étudiant les transitions électroniques. Ce n'est pas possible directement. En effet, les fréquences des excitations électroniques de l'hydrogène sont dans l'ultra-violet (l'énergie d'ionisation de l'hydrogène moléculaire est de 15.43 eV), et les diamants sont opaques dans ce domaine.

Une mesure indirecte a été mise au point par Silvera[41]. Elle consiste à utiliser la cellule pleine comme un interféromètre de Fabry-Perot, et à mesurer le déplacement des franges d'interférence en fonction de la pression. On peut alors en déduire la dispersion de l'indice de réfraction de l'hydrogène, et, par modélisation, remonter à une fréquence effective, caractéristique du seuil d'absorption. Cette fréquence devrait être proche de celle du gap, et avoir la même dépendance en pression. Une autre approche sera évoquée plus loin.

Figure 3 Portrait de la cellule à enclumes de diamant utilisée en interféromètre de Fabry-Perot [42] afin de mesurer la dispersion de l'indice de réfraction.



Chapitre 2 Données expérimentales statiques.

1 Généralités.

L'hydrogène est un solide moléculaire quantique, caractérisé par de fortes liaisons covalentes et de faibles interactions intermoléculaires. On peut en donner l'image d'une assemblée de molécules localisées sur les sites d'un réseau, mais libres de rotation, même à très basse température.

C'est en outre un solide translationnel. En d'autres termes, les molécules, à 0 K, ne sont localisées qu'en moyenne sur les sites du réseau cristallin, et sont soumises à des déplacements importants, résultant de la faiblesse des interactions intermoléculaires isotropes et de la légéreté des noyaux. C'est ce que l'on appelle le mouvement de point zéro (ZPM). L'énergie dynamique, dite énergie de point zéro (ou ZPE), qui en découle est du même ordre de grandeur (de l'ordre de 0.25 eV/proton) que l'énergie statique de réseau. En toute rigueur, les protons devraient être traités quantiquement, dans toute simulation prétendant à une certaine "objectivité". Au minimum, devrait-on tenter d'évaluer la contribution à l'énergie qui en résulte. Le ZPM induit de fortes anharmonicités dans les champs cristallins, ce qui rend les simulations délicates.

En raison de la conservation dans le cristal, et jusqu'à relativement haute pression, de l'intégrité moléculaire, nous commencerons par rappeler quelques propriétés de la molécule isolée (H_2 ou D_2).

Propriétés électroniques et vibrationnelles de la molécule isolée.

La distance d'équilibre entre protons est faible (0.74 Å), et la densité électronique décroît très rapidement, ce qui fait que pour des séparations de l'ordre de la distance entre plus proches voisins dans le solide à pression ambiante (3.8 Å), elle apparaît quasi-sphérique.

L'énergie d'ionisation est de 15.43 eV pour H_2 (15.47 eV pour D_2) et l'énergie de dissociation de 4.48 eV (4.56 eV pour D_2). Les niveaux quantiques rotationnels et vibrationnels sont donnés au premier ordre par:

$$E_{rot} = BJ(J+1)$$

où B=59.339 cm^{-1} (29.913 cm^{-1} pour D_2) et

$$E_{vib} = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

avec ν=4162.06 cm^{-1} (2993.96 cm^{-1} pour D_2).

Le moment dipolaire est nul. Le premier moment non nul est le quadrupôle. Les interactions électrostatiques quadrupolaires (EQQ, en $1/r^5$), fortement dépendantes de l'orientation des molécules, gouvernent la partie anisotrope des interactions moléculaires. Elles restent cependant faibles. La configuration qui minimise l'EQQ entre deux molécules isolées est une configuration en T.

Para et ortho hydrogènes.

Molécules. La symétrie par permutation de la fonction d'onde moléculaire totale (antisymétrie pour H_2 et symétrie pour D_2) est déterminée par celle du produit des fonctions d'onde rotationnelle et de spin nucléaire. Cela donne naissance à deux espèces, suivant la parité de J: para-H_2 (p-H_2, J pair) et ortho-H_2 (o-H_2, J impair). Les dénominations sont inversées pour le deutérium. Les transitions optiques entre ces espèces sont interdites.

Solide. A basse pression et basse température, les niveaux rotationnels dans le solide sont peu différents de ceux de la molécule, et J y reste un bon nombre quantique.

Comme ils sont très espacés en énergie, seuls les niveaux $J=0$ et $J=1$ sont peuplés, ce qui fait que l'on peut obtenir du para et de l'ortho-hydrogènes quasiment purs. Les transitions sont extrêmement lentes dans le solide à pression nulle.

L'hydrogène "normal" (n-H_2) est un mélange de ces deux espèces, qui est à l'équilibre à température ambiante. Refroidi et comprimé, à cause de la lenteur des conversions ortho-para, il reste dans un état métastable hors d'équilibre[38].

Les états rotationnels du para-H_2 (et de l'ortho-D_2) ont une symétrie sphérique de type s, alors que ceux de l'ortho-H_2 (et du para-D_2), par contre, sont de type p, et ont une distribution d'orientations en forme de 8.

Nous verrons que la connaissance de la nature exacte des échantillons (en termes de rapport ortho/para) est indispensable pour l'interprétation correcte des expériences. On a longtemps pensé que cette distinction "tombait" assez rapidement avec la pression et la température, mais ce n'est probablement pas le cas.

2 Diagrammes de phases.

A l'heure actuelle, on s'accorde à reconnaître, pour les deux isotopes, l'existence d'au-moins trois phases. Les lignes de transition se rejoignent en un point triple:

$$(160\,GPa\ ,\ 120\,K)\ \text{pour}\ H_2$$

$$(167 \pm 8\,GPa\ ,\ 129 \pm 3\,K)\ \text{pour}\ D_2$$

Nous présentons ici les diagrammes de phases les plus consensuels pour H_2 et D_2[43] "normaux":

Figure 4 Diagramme de phases de n-H_2

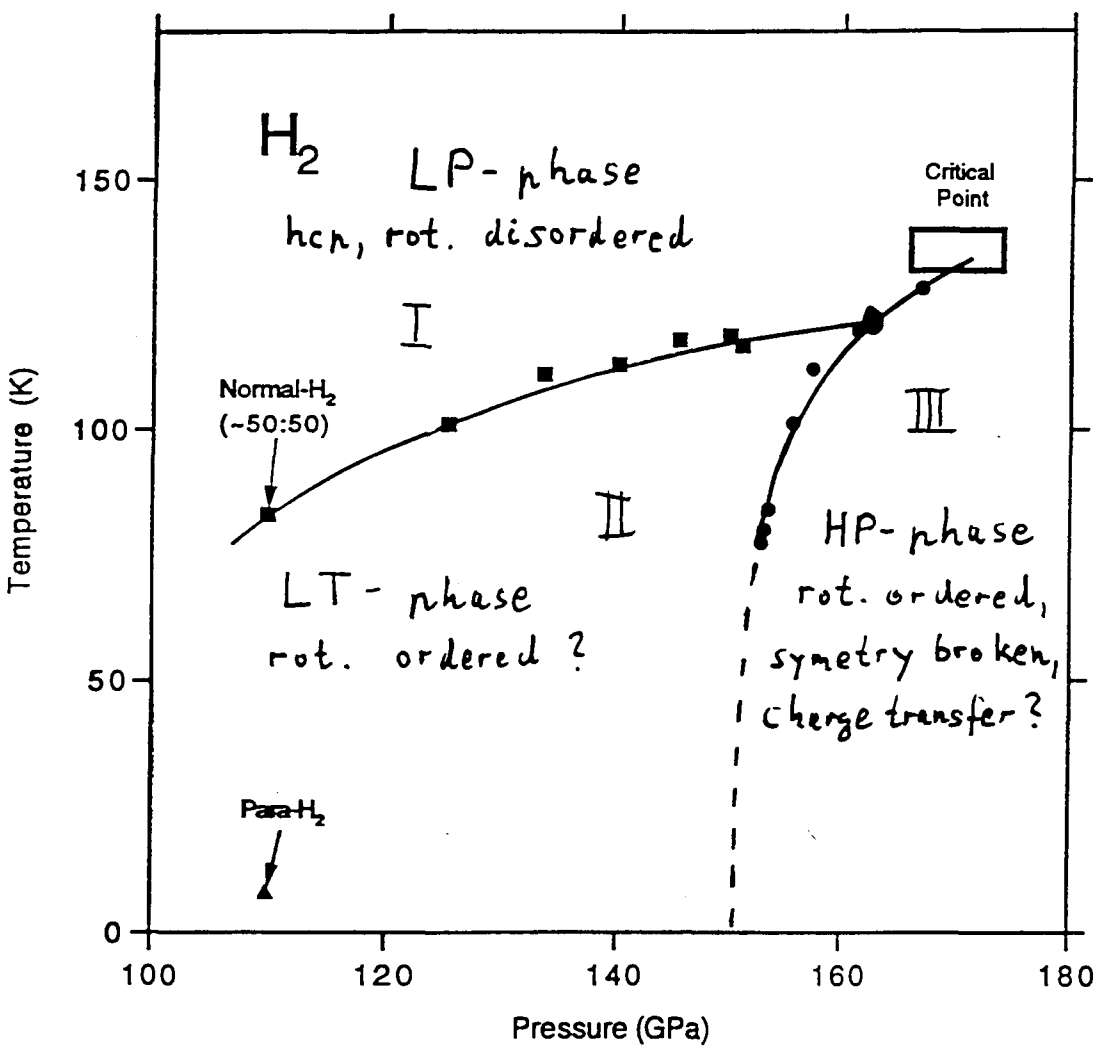
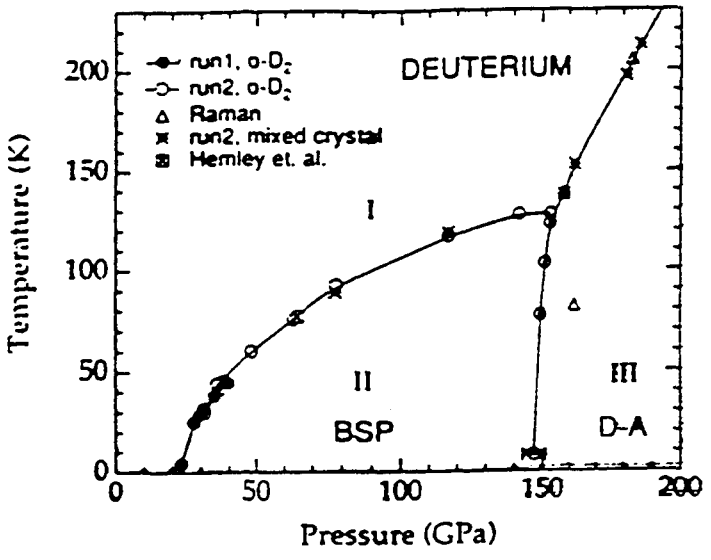
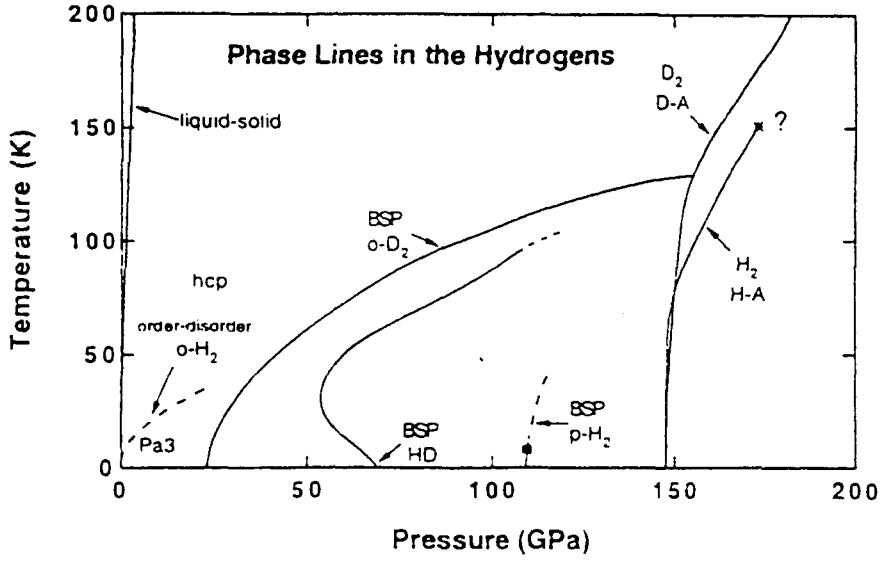


Figure 5 Diagramme de phases de n-D_2[43]



Il est clair que ces diagrammes deviennent beaucoup plus complexes dans la région basse température et basse pression, dans la mesure où les distinctions ortho/para deviennent importantes. Il est cependant probable qu'au-delà d'une certaine pression (de l'ordre de 60 GPa dans D_2) la composition de l'échantillon (espèce pure ou mélange) n'a plus guère d'influence sur la détermination de la transition. On verra qu'en revanche elle reste d'actualité pour l'interprétation plus fine des spectres de vibration. Voici, pour information, un diagramme plus détaillé:

Figure 6 Diagramme de phases de l'hydrogène[44] prenant en compte les effets ortho/para.



Nous allons maintenant caractériser les différentes phases.

3 La phase I.

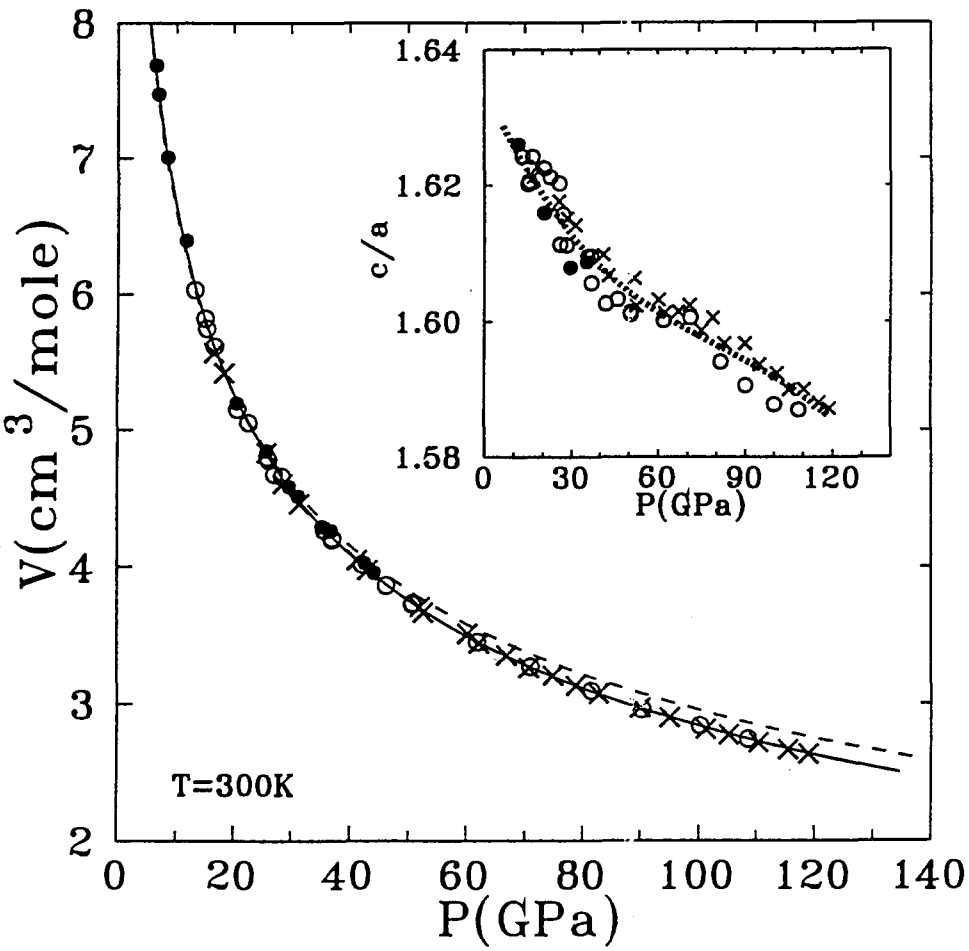
C'est la phase stable à basse pression (<150 GPa), et pour des températures supérieures à 100 K.

Equation d'état.

L'hydrogène solide est très compressible. On peut estimer qu'entre 0 et 150 GPa, la densité croît d'un facteur 9.

Comme nous l'avons précédemment évoqué, on dispose de mesures d'équation d'état par diffraction-X jusqu'à 120 GPa (températures de 100 K et 300 K) pour les deux isotopes.

Figure 7 Mesures de diffraction-X de l'équation d'état à 300 K des isotopes de l'hydrogène[45]: •, H_2 solide, o, H_2 solide dans l'helium, ×, D_2 solide dans l'helium; le trait plein est le fit obtenu par l'équation de Vinet (voir texte), alors que le trait pointillé correspond à l'équation d'état précédemment admise. En encart, la variation du rapport *c/a* avec la pression.



Afin d'être thermodynamiquement "utilisables", ces données expérimentales doivent être lissées par des expressions analytiques. Loubeyre et ses collaborateurs[45] ont proposé à la suite de leurs mesures une équation d'état de la forme dite "de Vinet":

$$P = 3K_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\left(1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\exp\left(\frac{3}{2}\left(K_0'-1\right)\left(1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\right)$$

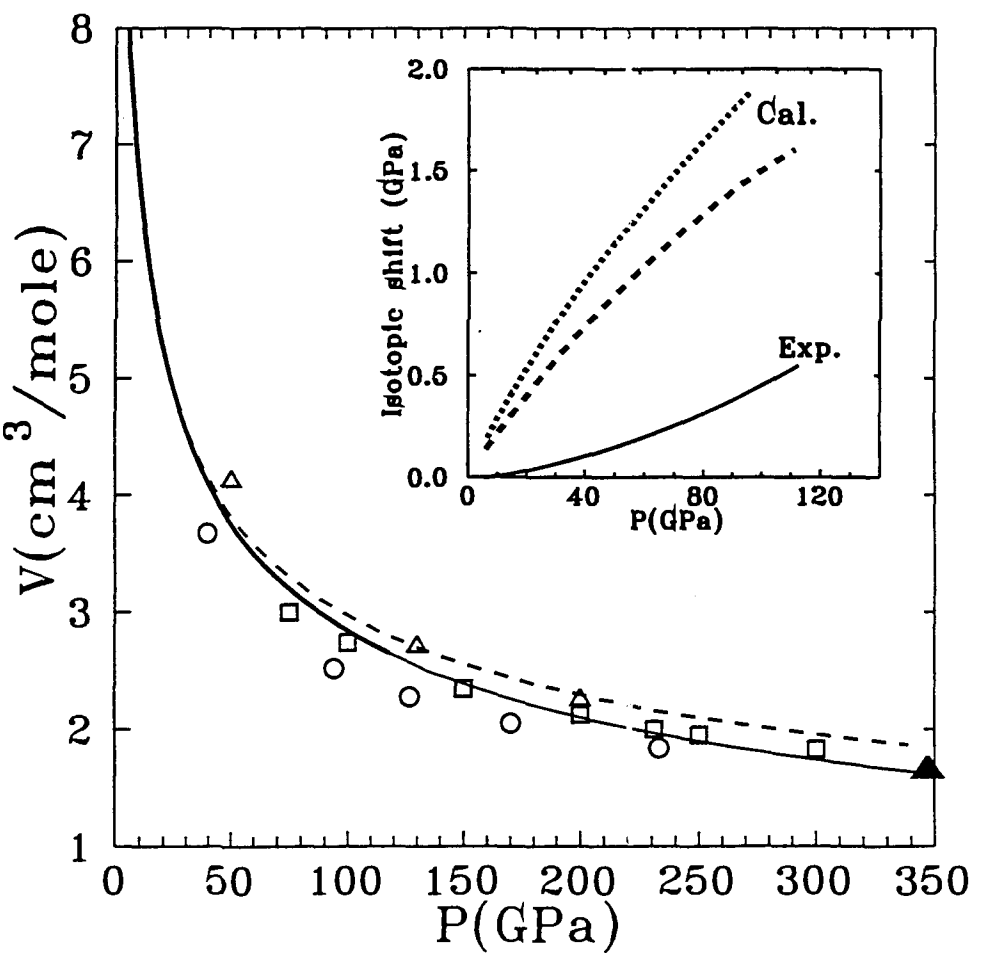
où

$$V_0 = 25.433\,\mathrm{cm}^3.\mathrm{mole}^{-1}\ ;\ K_0 = 0.162\,\mathrm{GPa}\ ;\ K_0' = 6.813$$

L'extrapolation aux hautes pressions de la précédente EOS, obtenue par calage des mesures jusqu'à 26 GPa (V_0=22.988 cm^3/mole, K_0=0.172 GPa et K'_0=7.19)[37], conduisait à surestimer la pression à volume donné (de l'ordre de 12% vers 120 GPa). Il est donc nécessaire d'étudier la validité de cette nouvelle équation d'état à des pressions élevées. Dans la mesure où, au-delà de 120 GPa, la compression évolue peu, on peut être relativement confiant.

Une équation d'état à 0 K a été calculée par Loubeyre, à partir des mesures à 300 K, en en soustrayant les contributions thermiques et de point zéro, estimées dans le cadre d'un modèle de Mie-Grüneisen[46]. La contribution électronique ainsi obtenue est lissée par une forme de Vinet, et on lui ajoute la pression de point zéro calculée (de l'ordre de 6% du total). On peut alors la comparer avec différents calculs: Les simulations LDA+ZPM de Barbee et collaborateurs[48] produisent des

Figure 8 Comparaison entre l'équation d'état expérimentale (en trait plein) à 0 K et les calculs: en pointillés avec un potentiel effectif[47], □: LDA-ZPM solide moléculaire[48], △: QMC solide moléculaire[49]o LDA-MD en phase fluide à 1000 K[50], ▲: QMC solide atomique[51]; en cartouche, comparaison du déplacement isotopique expérimental à 300 K (en trait plein) avec les valeurs calculées avec le potentiel de paire de [47] (grands pointillés) et le modèle de Mie-Grüneisen[46] (petits pointillés).



volumes proches des volumes expérimentaux (6%), mais la compressibilité n'est pas correcte. Les volumes prédits par Monte Carlo Quantique[49] sont systématiquement surestimés d'environ 8%, bien que protons et électrons y soient quantiques. On peut probablement relier cette erreur à des effets de taille. Les simulations à 1000 K en phase fluide d'Alavi[50] donnent des volumes inférieurs, ce qui pourrait laisser sous-entendre que le fluide est plus dense que le solide à très haute pression.

Comme on le voit en cartouche, l'écart entre les équations d'état de H_2 et D_2 (ou déplacement isotopique) est beaucoup plus faible qu'attendu d'après les calculs de type Mie-Grüneisen[46] ou avec un potentiel effectif[47]. La faiblesse de cet effet isotopique laisse à penser que les couplages dynamiques entre protons et électrons sont importants[45], et donc qu'il serait probablement nécessaire de traiter les protons comme des particules quantiques dans les simulations.

On peut également, à partir des données expérimentales, calculer des potentiels d'interaction effectifs analytiques (par exemple de type Silvera-Goldman[38]), nécessaires pour modéliser les propriétés thermodynamiques de l'hydrogène sous haute pression, pur ou en mélange (en particulier pour les intérieurs de planètes géantes).

Structure et propriétés électriques.

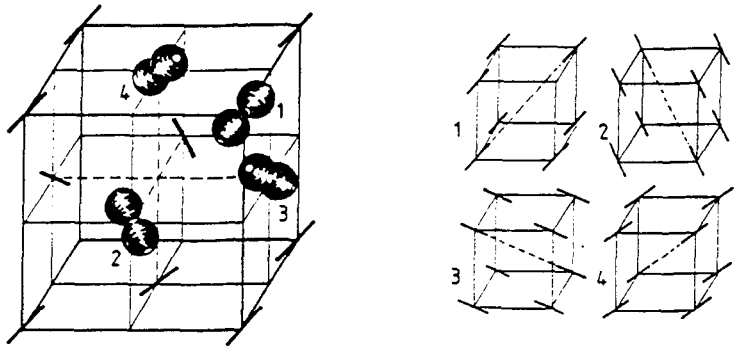
La structure est hexagonale compacte, au moins jusqu'à 120 GPa. La valeur du rapport *c/a* à pression nulle (1.633) est très proche de celle d'un empilement de sphères dures (les molécules sont libres de rotation), et décroît de manière quasi-linéaire avec la pression, ce qui indique que l'anisotropie du cristal augmente, probablement à cause de l'orientation progressive des axes moléculaires.

Dans p-H_2 et o-D_2 purs, les molécules ne sont pas orientées, et le solide se comporte comme un solide de gaz rare. La structure est hexagonale compacte jusqu'à 0 K, à basse pression.

Dans le cas, d'o-H_2 et p-D_2 purs, il existe une température critique (2.8 K pour H_2 et 3.8 K pour D_2) en-deçà de laquelle on observe une transition de phase vers une structure cubique faces-centrées, formée de 4 réseaux cubiques simples imbriqués, à 4 molécules par mailles, qui s'ordonnent

parfaitement suivant les diagonales principales des cubes des sous-réseaux (structure dite Pa3). Cette

Figure 9 Structure *Pa3*, avec sa décomposition en quatre sous-réseaux.



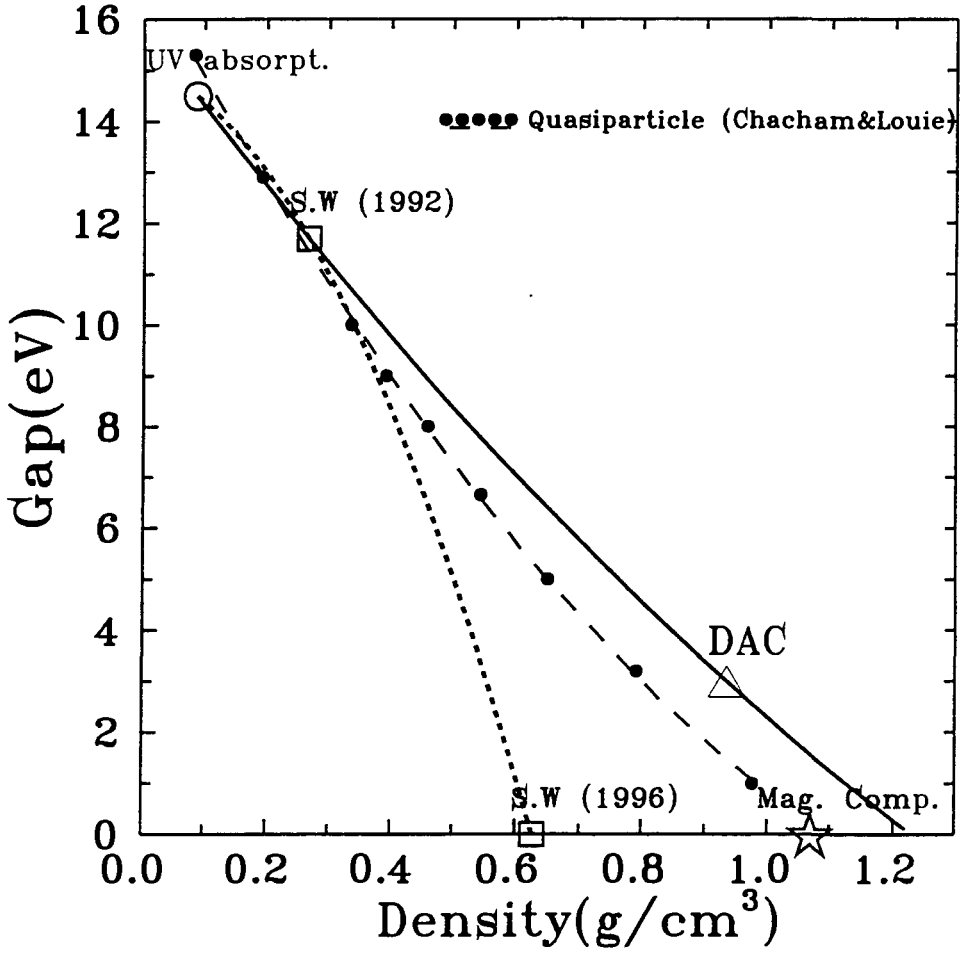
structure est celle qui minimise les interactions quadrupolaires. Au-delà de cette température, et comme pour les mélanges ortho-para, les orientations moléculaires sont désordonnées.

La phase I est un bon isolant: la bande de valence est pleine et le gap est de l'ordre de 16 eV à pression nulle.

Il existe plusieurs mesures dynamiques du gap direct (par ondes de choc), ainsi qu'une mesure récente en cellule à enclume de diamants par Raman résonnant[40]: 3 eV à 190 GPa (la mesure est indirecte: on note une augmentation de l'intensité de la diffusion Raman, qui est attribuée à une

résonance due à la présence d'excitations électroniques de fréquence propre proche de celle du laser). Ces résultats sont rassemblés sur la figure suivante.

Figure 10 Evolution de l'énergie du gap en fonction de la pression[40]. Le triangle est la mesure de Loubeyre et al. Les autres symboles représentent les mesures dynamiques de Nellis[52], ainsi que le point de compression isentropique de Hawke[53]. Les points-ligne pointillée représentent les calculs de type quasi-particules de Chacham[54]



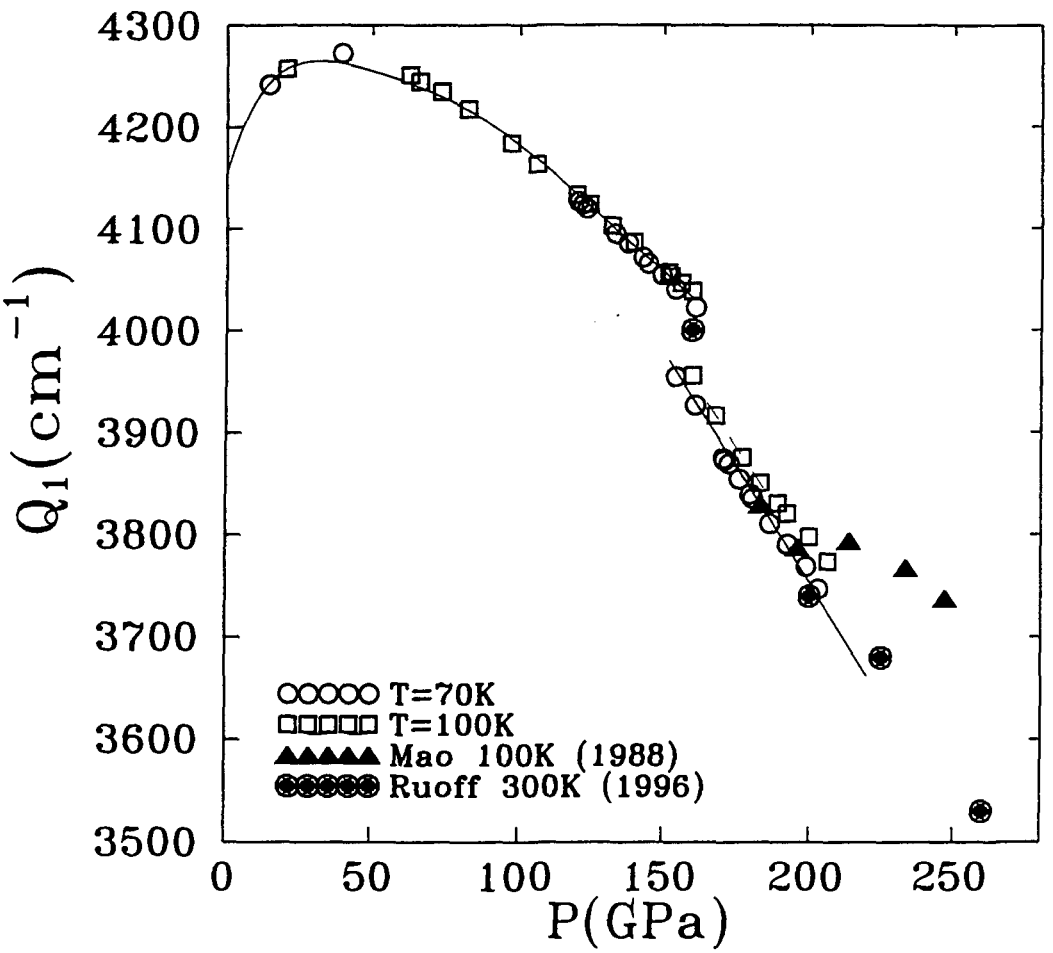
L'ensemble de ces valeurs, par extrapolation, laisse prévoir la fermeture du gap direct vers 330 GPa. Mais une métallisation plus précoce, par fermeture d'un gap indirect, est bien sûr possible.

Mao et Hemley[55] ont revendiqué en 1989 la métallisation statique à 250 GPa sur la foi principale du noircissement de l'échantillon. On s'attend, en effet, depuis les travaux de Drude, à ce qu'un métal soit opaque et réfléchissant dans le domaine visible. Mais, comme l'a fait remarquer Loubeyre[40], le gap attendu à cette pression d'après la figure précédente, est de de 2 eV, ce qui implique une absorption totale dans le visible, d'où le noircissement. Ceci peut donner une idée de la prudence avec laquelle il est nécessaire d'analyser les résultats.

Le vibron Raman.

La fréquence du vibron dans le solide commence par croître avec la pression, atteint un maximum (vers 35 GPa pour H_2 et 50 GPa pour D_2) puis décroît. La pression d'inversion ne semble pas dépendre de manière importante de la température. Actuellement, les mesures vont jusqu'à 230 GPa.

Figure 11 Evolution de la fréquence du vibron de H_2 avec la pression[40];



Cette décroissance a été interprétée[46] comme un affaiblissement de la liaison H-H sous pression, accompagné du renforcement des interactions inter-moléculaires, préludes possibles à la dissociation et donc à la métallisation atomique. Il est plus probable, cependant, qu'elle soit due au couplage vibrationnel entre molécules voisines. Loubeyre et collaborateurs[56], l'ont en effet suggéré en comparant l'évolution avec la pression de la fréquence du vibron de H_2 dans son solide et dans une matrice de deutérium. La valeur de la constante de couplage vibrationnel entre plus proches voisins, qui est particulièrement négative, pourrait s'expliquer par des phénomènes de transferts de charge[57][58].

4 La phase II.

C'est la phase stable à basse température (< 130 K) et basse pression (< 150 GPa).

On observe à très basse température (quelques Kelvin) une transition à 110 GPa dans p-H_2 (alors qu'une transition à la même pression a lieu dans un mélange (0.5-0.5) ortho-para à 75 K). La pression expérimentale de transition à 0 K est estimée à 23.3 GPa dans o-D_2, mais elle est manifestement extrêmement sensible à la pureté de l'échantillon.

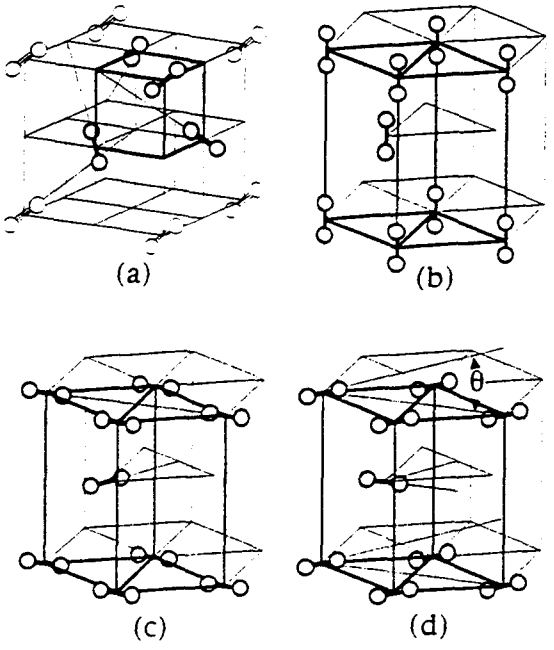
Ce sont vraisembalement des transitions d'orientation des molécules. Sous pression, la symétrie sphérique rotationnelle est brisée par mélange dans la fonction d'onde de l'état fondamental, d'états rotationnels non sphériques avec l'état $J=0$. Les axes moléculaires vont alors chercher à s'orienter de manière à minimiser l'énergie orientationnelle. C'est pourquoi l'on a nommé cette phase "phase à symétrie brisée" (BSP).

Expérimentalement, ces transition sont caractérisées par de faibles discontinuités, de l'ordre de 10 cm^{-1}, dans les spectres Raman de vibrons, ainsi que par l'apparition de modes de vibron actifs en infra-rouge. On observe au moins quatre modes distincts de vibrons, ce qui laisse à penser que la maille élémentaire contient au moins quatre molécules[59].

On sait peu de choses sur la (ou les) nouvelles structures, si ce n'est que leur symétrie est plus faible que celle de la structure *hcp* de départ. Ce problème a donné lieu à un certain nombre de simulations. Parmi les configurations explorées, certaines structures *hcp* dans lesquelles les molécules

d'hydrogène sont arrangées en arêtes de poisson[60] semblent compatibles avec les observations.

Figure 12 Queques structures à symétrie brisée, étudiées par divers auteurs:
(a) *Pa3*[42]; (b) *mc-hcp*[48]; (c) et (d): structures en arête de poisson[60][61]



Mais, comme le suggèrent Kohanoff et Hansen[62], il est possible que l'on assiste en fait à une suite de transitions vers des structures de plus en plus ordonnées, et donc que cette phase II ne soit pas définie de manière univoque.

Aucun signe de métallisation n'a été observé expérimentalement, et les simulations laissent peu d'espoir sur le sujet.

5 La phase III ou H(D)-A.

Historiquement, elle apparaît sous la forme d'une discontinuité dans le spectre Raman de n-H_2[63]: à 77 K, lorsque la pression dépasse 150 GPa, le vibron disparaît, pour réapparaître 100 cm^{-1} plus bas. Comme nombre de calculs prédisaient la métallisation moléculaire de la phase I *hcp* par fermeture du gap dans cette gamme de pression[64], cette transition a donné lieu à énormément de travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, dont les conclusions sont parfois contradictoires.

On peut *grosso modo* établir deux axes de recherches:

1. l'identification de la nature de la transition, et la recherche des points invariants du diagramme de phases,
2. la mise en évidence d'un éventuel comportement métallique de la phase III.

Métallisation.

Commençons par ce dernier point, dans la mesure où c'est peut-être là que l'accord entre les différentes équipes d'expérimentateurs est le plus unanime:
"rien ne permet de penser que la phase H(D)-A est métallique, mais rien ne prouve formellement le contraire".

Ce qui, en fait, permettait de le penser, était la foi de nombreux calculs[64][48], qui prédisaient, pour des structures *hcp* ordonnées, la métallisation par fermeture du gap direct avant 200 GPa.

Seule la mesure directe de la conductivité électrique lorsque la température approche de 0 K, permettrait de trancher définitivement. Malheureusement, on ne sait pas la réaliser dans l'hydrogène, et on est réduit à détecter un comportement métallique de manière indirecte, en analysant les propriétés optiques des échantillons. Dans le formalisme des électrons libres de Drude, en-deçà de la fréquence plasma, la réflectivité et l'absorption augmentent fortement. Les expériences consistent à chercher à mettre en évidence un tel seuil, au-delà duquel l'échantillon deviendrait opaque et fortement réfléchissant.

On sait depuis longtemps que l'hydrogène reste transparent dans le visible jusqu'à 250 GPa[65]. L'observation éventuelle d'un comportement annonciateur de la proximité d'un seuil de Drude aux basses énergies a déjà été publiée[66].

Des expériences très récentes[67][68] ont exploré sans succès l'infra-rouge jusqu'à 1000 cm^{-1}, à des pressions de l'ordre de 200 GPa, et des températures inférieures à 90 K, aussi bien dans H_2 que dans D_2. Il ne faut pas oublier que l'on fréquente ici des domaines de température et de pression où les signaux mesurés sont particulièrement délicats à décrypter.

Nature de la transition et structure.

Venons-en maintenant au premier point, qui concerne la nature de la phase III.

Dans n-H_2, la transition II-III est caractérisée par un déplacement de l'ordre de 100 cm^{-1} de la fréquence du vibron Raman, qui varie peu avec la température. Par contre, lorsqu'on passe au-dessus du point triple et que l'on aborde la transition I-III, cette discontinuité diminue rapidement avec P et T, jusqu'à disparaître à 150 K. Ceci a été interprété comme la présence d'un point critique à 173 GPa et 150 K[69]. Et c'est sur ce point que porte principalement la controverse.

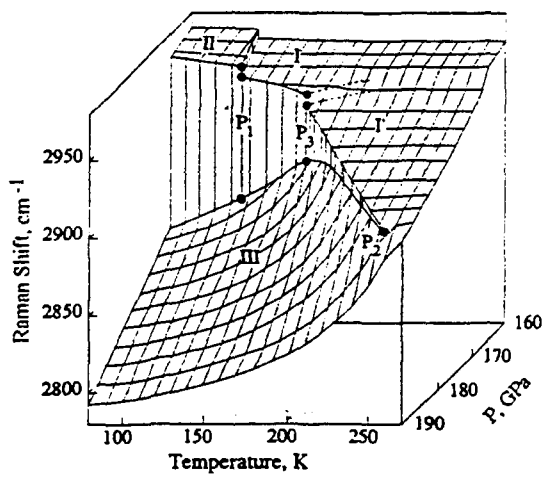
L'enjeu est d'importance, car l'existence d'un tel point imposerait de sévères contraintes sur la nature de la phase III: on devrait pouvoir passer de I (*hcp*) à III, à la fois de manière continue et discontinue ("avant" et "après" le point critique), ce qui exclurait notamment les changements de

réseau cristallin[37]. Mais on aurait alors du mal à interpréter les spectres infra-rouge, et la présence dans la phase III de plusieurs modes actifs, dont un vibron, ce qui est interdit pour une structure *hcp*.

Dans l'état actuel des choses, le groupe de Silvera, à l'issue de travaux sur o-D_2 et sur des cristaux mixtes jusqu'à 190 GPa[43][44], rejette l'existence d'un point critique dans le deutérium et prétend qu'il en est de même dans H_2.

Mao et ses collaborateurs, par contre, qui ont étudié n-D_2 de 20 à 300 K jusqu'à 200 GPa, en trouvent un, à 182 GPa et 235 K, caractérisé par la disparition de la discontinuité du vibron Raman à la transition et n'hésitent pas à introduire une phase supplémentaire, baptisée I', pour se tirer d'affaire, et, dans la foulée, un second point triple (I-I'-III à 168 GPa et 166 K).

Figure 13 Diagramme de phases du deutérium proposé par Mao et al.[70], qui sépare la phase I en deux nouvelles phases, baptisées I et I'.



Est donc plus que jamais d'actualité le problème de la nature de cette phase, c'est-à-dire la réponse à la question suivante:

"la transition vers la phase III est-elle, elle aussi, purement orientationnelle, ou bien met-elle en jeu des modifications plus importantes, tout particulièrement au niveau électronique?"

Un point capital est la présence dans la phase III, d'un vibron actif en infra-rouge, dont l'intensité d'absorption augmente très fortement avec la pression.

Il semble admis par tous que ce dernier point doive être attribué à une modification des propriétés électroniques, mais qui n'engagent pas forcément la métallisation. Plusieurs explications ont été avancées: le couplage sous pression entre le vibron et des transitions électroniques de transfert de charges entre molécules voisines[37], la présence à haute pression d'un ordre antiferromagnétique, la condensation d'excitons, conduisant à une onde de densité de charge[71], des effets électroniques

induits par l'interaction à haute pression entre états ortho et para[71], ou encore l'apparition dans la phase III de moments dipolaires, que ce soit par une transition vers une structure où toutes les molécules ne sont plus identiques[72], ou vers un cristal ionique de type H^+H^-[73]. Il reste à tester ces différentes hypothèses.

En conclusion, pour Mao et al., partisans d'une transition orientationnelle[70], la phase III est probablement *hcp* orientée. Pour le groupe de Silvera, au contraire, elle ne peut pas être *hcp*, mais ils ne proposent pas d'alternative à ce jour.

Simulations.

Devant l'ambiguïté des résultats expérimentaux, tournons-nous vers les simulations, qui ont été très nombreuses sur ce point depuis 1989. Nous n'avons pas l'intention d'en faire une synthèse exhaustive, mais plutôt, d'attirer l'attention sur celles qui nous semblent les plus importantes.

Le domaine que l'on explore dans une simulation est fortement déterminé d'avance, dans la mesure où l'on impose généralement la structure, le nombre d'atomes ou de molécules par maille, ainsi que des conditions aux limites périodiques.

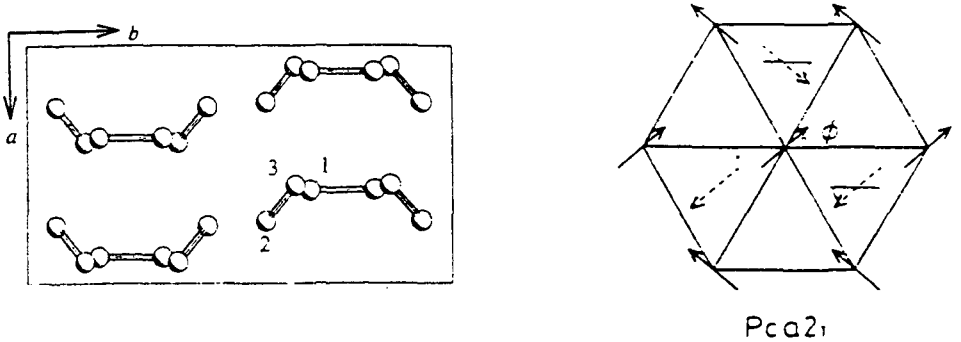
Ainsi, de nombreux travaux présupposent que les centres de masse des molécules restent sur les sites du réseau *hcp*, et recherchent une structure orientée. On constate de manière générale que les structures les plus stables sont celles qui ont le gap le plus élevé, et donc la pression de métallisation calculée dépend énormément des configurations choisies. Des calculs très précis de type quasi-particules (GW)[64] prédisent à 150 GPa la métallisation de la structure *m-hcpc* (avec les molécules orientées le long de l'axe **c**); pour des orientations différentes, cette pression de transition peut être multipliée par 2 ou plus.

Des calculs FP-LAPW très détaillés[59] ont exploré la structure $Pca2_1$. Cette structure, dérivée de *m-hcpc*, est celle qui minimise l'énergie de quadrupoles disposés sur un réseau *hcp* (EQQ); c'est un bon candidat pour la phase III, et la configuration d'énergie minimale est étonamment proche de celle du système EQQ, bien que les interactions électrostatiques y soient beaucoup plus complexes. Les calculs montrent que le recouvrement des bandes de valence et de conduction se produit à des compressions relativement faibles, mais la métallisation est retardée à cause de l'ouverture de gaps au niveau de Fermi, dus à la grande liberté de libration des molécules.

La recherche de structures d'équilibre en dynamique moléculaire *ab initio* par recuit simulé, dont nous avons déjà parlé, permet de s'affranchir d'un certain nombre de contraintes, même si il en reste d'importantes: nombre d'atomes, échantillonnage de la zone de Brillouin, conditions aux limites

périodiques, absence de mouvement de point zéro. C'est la voie qu'ont choisie Tse et Klug[72]. Ils mettent en évidence une transition (qui s'étale entre 160 et 260 GPa) vers une structure orthorhombique isolante, dont la maille élémentaire contient quatre motifs, chacun constitué de trois molécules H_2, de deux types différents: deux molécules "longues" encadrant une molécule "courte". Un moment

Figure 14 Structure orthorhombique à 260 GPa de Tse et Klug[72]: il n'y a que trois atomes cristallographiquement distincts; à côté, la structure $Pca2_1$ de Nagara[61].



dipolaire serait induit, à la suite de transferts de charges à l'intérieur du motif, sur la molécule courte et expliquerait le vibron fortement actif en infra-rouge. Cette nouvelle structure n'est pas sans analogie avec les structures filamentaires prédites par les simulations de Monte Carlo Quantique de Ceperley et al.[74], dans l'hydrogène moléculaire porté à des pressions semblables et des températures de l'ordre de 1500 K. Ce calcul, beaucoup moins "précontraint" que les précédents a donné lieu à une structure difficilement prévisible.

En ce qui concerne la contribution à l'énergie du mouvement de point zéro, on estime maintenant qu'à température nulle, son oubli a tendance à sur-stabiliser les structures anisotropes[50]. A haute pression, il semble que l'on puisse en faire l'économie. Les calculs de Monte Carlo Quantique de Ceperley et collaborateurs[49], qui permettent, par nature, de la calculer, ont montré qu'elle était du même ordre de grandeur pour toutes les structures concurrentes testées. Il est donc peu probable, contrairement à ce que proposaient Surh et al[75] en 1993, que la transition à 150 GPa soit gouvernée par le mouvement de point zéro. Quant aux simulations QMC précédemment évoquées, elles favorisent, parmi les structures *hcp* étudiées, celles où les molécules sont inclinées par rapport à l'axe c d'un angle moyen de 60°, et sont isolantes. C'est d'ailleurs sur cette dernière qualité que les différentes simulations s'accordent le mieux.

6 Très hautes pressions.

Le bilan des résultats expérimentaux pour la phase solide à très haute pression est maigre: le vibron caractéristique de la molécule H_2 a été observé jusqu'à 260 GPa[73], et il semble qu'au-delà de 250 GPa, l'hydrogène commence à absorber la lumière à des longueurs d'onde dans le visible[68], ce qui serait cohérent avec une forte diminution du gap. Cependant, il ne faut pas perdre de vue qu'à de telles pressions, l'interprétation des signaux enregistrés est très problématique, et il devient de plus en plus difficile de différencier les phénomènes propres à l'échantillon et ceux issus de la cellule (diamants entre autres).

Les prédictions théoriques, permettent de dégager un certain nombre de points.

Dans la limite des très hautes pressions, la structure est vraisemblablement cubique centrée (*bcc*): c'est la structure dans laquelle on annonce la cristallisation du plasma atomique, qui est modélisé dans le formalisme du plasma à une composante (OCP) où l'on assimile les électrons à un fond continu homogène, qui est découplé de la dynamique des ions). La phase *bcc* est prédite stable, aussi bien par des calculs de type LDA+ZPM[76] que par des calculs de Monte-Carlo quantique[51], en gros vers 1000 GPa.

C'est donc entre 250 et 1000 Gpa, qu'il faut envisager la dissociation moléculaire et, éventuellement la formation de quelques autres phases atomiques ou moléculaires.

Une première étude systématique est due à Barbee et collaborateurs[48]. Les calculs DFT-LDA (avec le potentiel exact en 1/r et un cut-off de 36 Ryd) incluent une estimation de l'énergie de point zéro, par des calculs de type "frozen phonon". La phase moléculaire *hcp* est stable jusqu'à 400 GPa, où a lieu la dissociation des molécules. Il semble que se forme ensuite une structure filamentaire très ouverte, de faible coordination (analogue peut-être à la structure basse température du lithium), laquelle persiste jusqu'à 1100 GPa, où elle est relayée par la structure *bcc*.

Pour Nagara et Nakamura[61] (DFT-LDA sans ZPE), la structure *hcp* orientée ($Pca2_1$) persiste jusqu'à 300 GPa, où elle cède la place à une structure *bcc* moléculaire (rutile), qui évolue elle-même à 600 GPa vers une structure atomique filamentaire.

Ceperley et ses collaborateurs ont exploré en Monte Carlo Quantique la structure sous pression de l'hydrogène atomique[51] et moléculaire[49]. Pour la phase moléculaire, ils se sont limités aux structures hexagonales, qui sont stables jusqu'à 300 GPa. Dans la phase atomique, au contraire, l'énergie de point zéro est très importante, et elle stabilise les structures très symétriques, en l'occurrence la structure diamant. La structure bcc serait atteinte à l'issue d'une chaîne de transformations: *diamant, β-Sn, sc, bcc.*

Chapitre 3 Les mesures sous choc.

Un autre état de l'hydrogène, qui est d'intérêt considérable, est l'état de fluide métallique dense, car il constitue probablement le cœur des planètes géantes.

De plus, dans la limite des très hautes températures, se pose le problème de la transition entre le fluide moléculaire isolant (ou au mieux semi-conducteur) et le plasma "atomique" complètement ionisé. C'est l'hypothèse de la "transition de phase plasma" entre ces deux états: existe-t'elle (dans la négative, la transition se ferait progressivement avec P et T, sans discontinuité) et, si elle existe, dissociation et métallisation sont-elles simultanées?

Pour étudier cette phase fluide, il est nécessaire de porter de l'hydrogène à des conditions thermodynamiques convenables, en gros quelques centaines de GPa et à des températures pouvant dépasser un bon millier de Kelvin. Pour ce faire, on réalise des expériences de compression par ondes de choc.

1 Compression isentropique.

Une première expérience est due à Hawke et al[53] en 1978 dans un dispositif de compression isentropique. L'implosion d'un cylindre métallique, provoquée par un explosif, vient comprimer un champ magnétique, lequel comprime à son tour l'échantillon contenu à l'intérieur d'un tube coaxial. Cette compression a l'avantage d'être quasiment isentropique, et provoque donc peu d'échauffement. Pour une densité de 1.06 $g.cm^{-3}$ et une température de 400 K, une brutale augmentation de la conductivité de l'échantillon a été observée, ce qui serait un signe raisonnable de métallisation. Cette densité correspondrait, en utilisant l'équation d'état de Loubeyre[45], à une pression de l'ordre de 290 GPa.

2 Génération d'une onde de choc par explosif

Une autre manière de procèder est de générer une onde de choc qui, en traversant l'échantillon, élève température et pression. On le fait généralement en propulsant à des vitesses de plusieurs $km.s^{-1}$, grâce à un canon à gaz, un projectile sur une cible cryogénique qui contient l'échantillon. On mesure la conductivité directement, à l'aide d'électrodes.

L'inconvénient est qu'en général, la température augmente beaucoup trop vite par rapport à la pression, ce qui ne permet pas d'atteindre la zone d'intérêt. Cependant, sous l'effet de la pression, le gap diminue et il devient de plus en plus facile d'exciter thermiquement des électrons de la bande

de valence à la bande de conduction. Le fluide sous choc se comporte comme un semi-conducteur liquide, et on peut relier la conductivité σ et l'énergie du gap E_g:

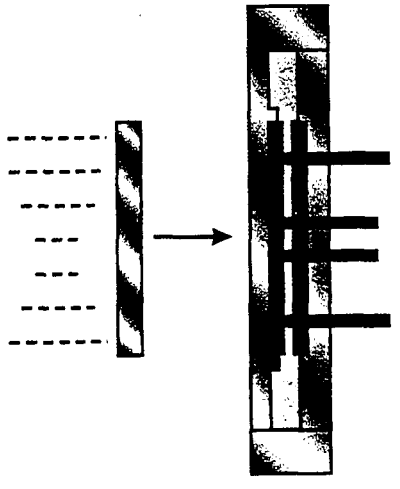
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g(\rho)}{2k_B T}\right)$$

Nellis et al., en réalisant des compressions quasi-isochores de D_2 ont mesuré en 1992[52] une valeur du gap de 11.7 eV pour un volume molaire de 7.5 $cm^3.mol^{-1}$. Cette mesure, en parfait accord avec les prévisions des modèles de type quasi-particules[64], a permis de confirmer la supériorité de ceux-ci sur les méthodes DFT-LDA pour calculer des gaps.

La métallisation obtenue?

Une petite "révolution" a été provoquée récemment par la publication [77] par les mêmes auteurs de nouveaux résultats, grâce à un nouveau dispositif expérimental: L'hydrogène est maintenant contenu

Figure 15 Schéma du dispositif expérimental à réflexions multiples: un projectile hypervéloce (7 $km.s^{-1}$ est propulsé sur une cible cryogénique en aluminium, à l'intérieur de laquelle une couche de 0.5 mm d'hydrogène liquide est enfermée entre deux enclumes isolantes de saphir. La résistivité est mesurée directement par des électrodes[78]



entre deux enclumes d'alumine, entre lesquelles l'onde de choc initiale est d'abord amortie, puis piégée et subit ainsi de multiples réflexions. Les auteurs montrent que de ce fait, la pression à l'intérieur de l'échantillon augmente considérablement, sans que cela s'accompagne d'un échauffement excessif.

A partir de 140 GPa, la conductivité de l'échantillon, qui jusqu'alors croissait, culmine à 2000 $(\Omega.cm)^{-1}$ et devient indépendante de la pression, ce qui est caractéristique d'un métal. A la transition, la température est de l'ordre de 3000 K et le taux de compression de 9. Cette conductivité est nettement inférieure à celle que l'on attend pour le plasma complètement dissocié. La métallisation serait donc moléculaire.

Cette pression de métallisation est faible par rapport aux prédictions dans l'état solide. Mais on peut penser que les transitions par lesquelles H_2 solide tente d'échapper à la transition sont inhibées dans la phase fluide à cause du désordre et de la température.

Les résultats de Nellis et al. ont été contestés par J. M. Besson, sur la foi de deux arguments principaux:

1) sous l'effet du choc, il y a dissociation d'une partie des molécules. Cette fraction dissociée est estimée à 5% par les auteurs, mais pourrait être beaucoup plus importante. Les atomes issus des dissociations pourraient jouer le rôle de dopants et, suffisamment nombreux, provoquer une transition de type semi-conducteur/semi-métal. Ceci est confirmé par M. Ross[79]. Reprenant un modèle précédemment développé[80], dans lequel il montrait que l'énergie de dissociation décroît avec la densité, il prédit une fraction dissociée de 6.4%. A cause des fortes densités atteintes, cela semble suffisant pour entraîner l'apparition d'une bande due aux atomes dopants près de la bande de conduction de l'hydrogène moléculaire, puis leur empiètement et, de là, un comportement de type métallique.

2) dans les conditions expérimentales, l'hydrogène pourrait réduire l'alumine, la conductivité mesurée étant alors celle d'un mélange d'oxydes d'aluminium diversement ionisés.

A la lumière de cette controverse, il est intéressant d'évoquer les calculs de Magro et al.[81]. Leurs simulations de type Monte Carlo avec Intégrales de Chemin (PIMC) mettent en évidence la transition de phase plasma. Ils établissent une ligne de transition de dissociation du premier ordre, du fluide moléculaire vers un fluide atomique partiellement ionisé, issue d'un point critique à P=50 GPa et T=11000 K. Si l'on extrapole[82] leur ligne théorique de changement de phase vers les basses températures (ce qui est peut-être audacieux), on arrive au point expérimental de Nellis et al. C'est d'autant plus troublant que les conclusions des deux études sont contradictoires, l'une prédisant la transition de phase plasma, l'autre l'excluant.

Citons enfin les calculs d'Alavi et Parrinello[50]. Ce sont des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello sur la phase fluide. Les électrons y sont traités dans le cadre de la DFT étendue à température électronique finie (fonctionnelle de Mermin). L'effet majeur de cette innovation est d'augmenter le gap de l'ordre de kT. Par conséquent, des structures fortement comprimées et où les molécules sont dissociées y sont prédites isolantes, ce qui semble repousser encore plus la métallisation.

Dans l'attente de confirmations expérimentales incontestables et/ou de simulations adéquates, le débat reste ouvert.

Chapitre 4 Conclusion.

On a pu constater précédemment que, d'une situation tant théorique qu'expérimentale qui, à première vue, pouvait sembler confuse, se dégagent quand-même un certain nombre d'idées.

Il semble que l'hydrogène pur "essaie" d'éviter la métallisation sous pression. C'est ce que l'on constate expérimentalement, où les limites inhérentes au dispositif sont sans cesse un défi à surmonter. Quant aux simulations, au-delà de leur caractère parfois contradictoire, elles s'accordent au moins sur un point: il semble que, sous l'effet de la pression, H_2 cherche à former des structures très ouvertes, de faible symétrie et de faible coordination, dans lesquelles la métallisation est repoussée à des pressions gigantesques.

Il reste encore à analyser de manière plus approfondie la possible métallisation sous choc à 150 GPa et 3000 K. Mais, qu'elle se confirme ou non, cela ne clôt pas la question. Et il est certain qu'il sera certainement très enrichissant de relier études statiques et mesures sous choc, afin d'essayer d'en dégager une vision unifiée.

Actuellement, les expériences en cellule à enclumes de diamant achoppent sur un certain nombre de problèmes:

1. la tenue du dispositif (joint et diamants) face aux attaques causées par l'hydrogène,
2. les diagnostics, toujours plus délicats à interpréter,
3. la nature des échantillons (purs ou mélanges ortho/para, monocristaux ou poudres)

Il est clair qu'on y apportera des solutions à plus ou moins court terme. La détermination de la structure sous haute pression serait alors une avancée majeure, ainsi que la mesure directe et sans ambiguïté de ses propriétés électriques.

Les simulations sont confrontées à leurs propres limitations et, en l'absence d'avancée expérimentale décisive, il y a probablement peu de bouleversements à attendre des plus classiques d'entre elles. Par contre, les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* de type Parrinello-Rahman, où la maille peut se déformer et où la structure n'est donc pas imposée, semblent très prometteurs[83]. On peut également attendre beaucoup des méthodes utilisant la DFT à température électronique finie[50], ou encore de celles qui combinent Intégrales de Chemin et DFT. Electrons *et* ions y sont quantiques. Mais toutes ces techniques, on l'a vu, sont encore dans une phase "expérimentale".

Plus généralement, il est légitime de se demander, à la suite de certains auteurs, s'il ne faut pas renoncer, dans le cas de l'hydrogène, à certains modèles usuels. Comme l'a fait remarquer

Ashcroft[71], l'hydrogène sous pression est très délicat à simuler car un certain nombre d'énergies, qui sont en général bien distinctes, y deviennent du même ordre de grandeur: par exemple, les différences d'énergie par molécule entre structures concurrentes sont semblables aux énergies de rotation moléculaires et aux énergies de point zéro (soit approximativement 0.2 eV); la fermeture d'un gap indirect peut être liée aux vibrations moléculaires (énergies de l'ordre de 0.5 eV), et les couplages entre tous ces phénomènes sont probablement beaucoup plus complexes que prévu. Il est même vraisemblable que le schéma classique des bandes d'énergie et de gaps soit un peu trop simpliste.

Aucune piste, dans l'état actuel des choses, ne doit être négligée parmi les hypothèses proposées pour expliquer le retard à la métallisation de l'hydrogène (états excitoniques, formation d'un composé ionique), et il se peut que l'on sache plus facilement dans un proche avenir ce que n'est pas la métallisation de l'hydrogène, plutôt que ce qu'elle est.

Une autre manière de procéder est d'essayer de s'affranchir de certaines contraintes bien identifiées, et c'est ce qui a conduit Paul Loubeyre et son groupe à s'intéresser à $Ar(H_2)_2$.

III
Le composé $Ar(H_2)_2$ et la métallisation de l'hydrogène.

C'est la réticence manifestée par l'hydrogène à métalliser, qui a conduit Loubeyre et ses collaborateurs à chercher une "troisième voie". Comment empêcher H_2 sous haute pression de former ces structures très ouvertes, de faible symétrie et de faible coordination, très peu propices à la métallisation? Une réponse possible est d'essayer de le contraindre à la compacité.

Autre manière de poser le problème: existe-t'il un composé au sein duquel on pourrait réaliser la métallisation de l'hydrogène à moindres pressions. Cela suppose, en particulier, que le seul rôle de la composante "non-hydrogénique" de ce composé, est de stabiliser la composante hydrogène, puis de servir, si l'on peut se permettre une image un peu risquée, d'enclume microscopique. Cela suppose donc de très faibles interactions entre ces deux composantes.

La stabilité insoupçonnée d'un composé d'argon et d'hydrogène a permis d'explorer cette voie.

Chapitre 1 Aspects expérimentaux.

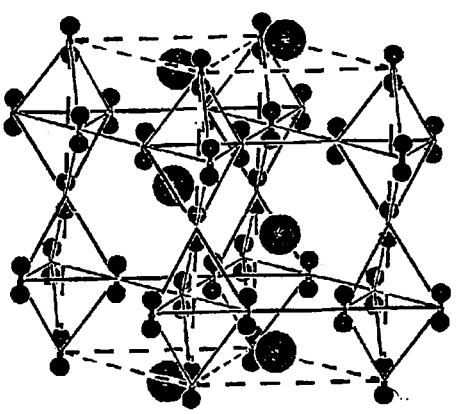
On prépare $Ar(H_2)_2$ par solidification, à 4.3 GPa, d'un mélange (2/3,1/3) en moles, d'hydrogène et d'argon. Pour les autres compositions de mélange analysées, il y a démixtion entre une phase solide d'hydrogène et une phase solide d'argon quasi pures.

1 Structure et équation d'état

La structure a été mesurée par diffraction-X sur monocristal à 6.2 GPa et 300 K.

La maille élémentaire, hexagonale, contient huit molécules d'hydrogène et quatre atomes d'argon. C'est une structure connue sous le nom générique de phase de Laves, isomorphe à la structure de $MgZn_2$[84].

Figure 16 Structure $MgZn_2$, où par commodité, les molécules d'hydrogène sont représentées parallèles à l'axe c, le long duquel apparaissent des "chaînes" tétraèdriques de molécules d'hydrogène.



Le rapport entre les axes de la maille vaut:

$$\frac{c}{a} = 1.627845$$

et est très proche de sa valeur idéale (1.633). Les positions atomiques repérées dans la maille élémentaire sont les suivantes (pour les molécules d'hydrogène, il s'agit des coordonnées du centre

de masse):

$$
\begin{aligned}
Ar &: \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},v\right);\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-v\right);\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+v\right);\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{v}\right)\\
H_2 &: \left(u,\bar{u},\frac{1}{4}\right);\left(2\bar{u},\bar{u},\frac{1}{4}\right);\left(u,2u,\frac{1}{4}\right)\\
&\quad \left(\bar{u},u,\frac{3}{4}\right);\left(2u,u,\frac{3}{4}\right);\left(\bar{u},2\bar{u},\frac{3}{4}\right)\\
&\quad (0,0,0);\left(0,0,\frac{1}{2}\right)
\end{aligned}
$$

avec $u = \frac{1}{6};\ v = -\frac{1}{16}$.

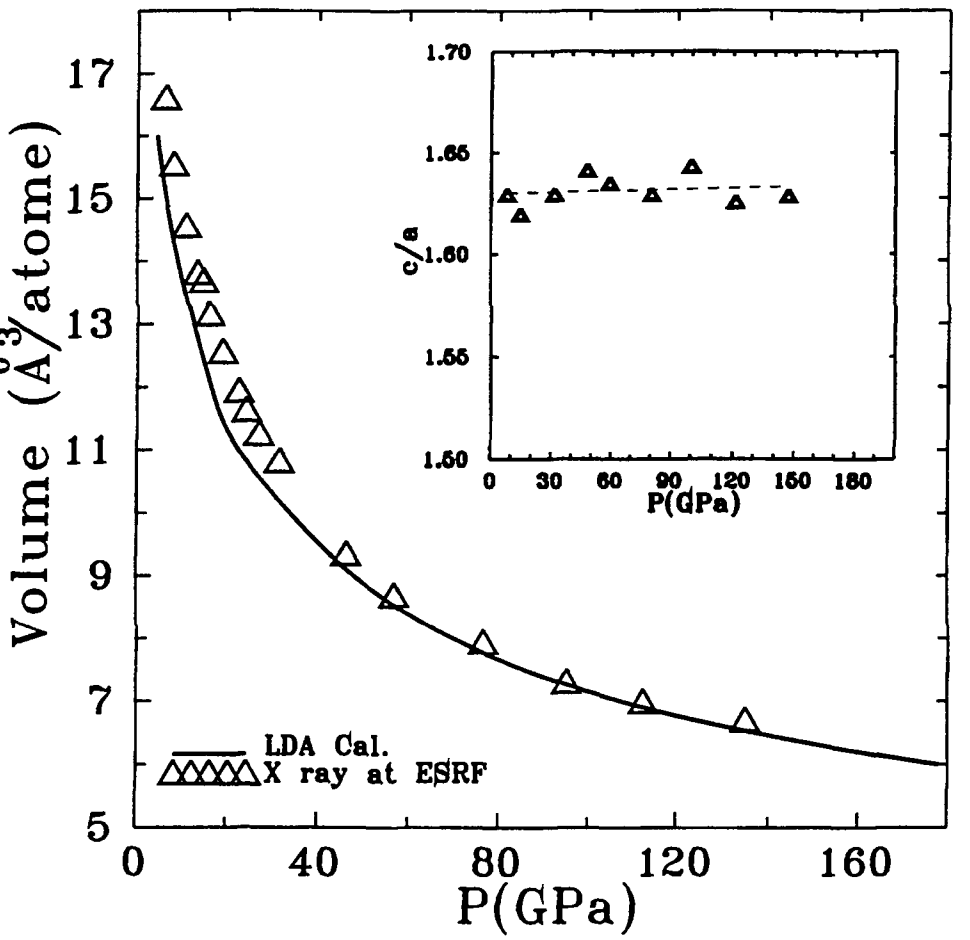
Le groupe d'espace est D^4_{6h} . On peut caractériser deux types de plans perpendiculaires à l'axe c. Les six premières molécules H_2 (dont les sites sont de symétrie C_{2v}) définissent deux plans d'hydrogène, alors que les deux suivantes (sites de symétrie D_{3d}) sont contenues à l'intérieur de "plans" riches en argon.

Les centres de masse des molécules sont aux sommets de tétraèdres, alternativement reliés par la base et le sommet, et qui forment ainsi des "chaînes" parallèles à l'axe c. L'orientation des molécules n'est pas accessible aux mesures. A première vue, on peut penser que, sous l'effet de la pression, elles vont s'orienter le long de l'axe c, privilégié par rapport aux autres directions cristallographiques dans cette structure fortement anisotrope. Or c'est précisément dans cette configuration que la plupart des simulations réalisées sur l'hydrogène pur s'accordent à prédire une pression de métallisation minimale[54]. Il semble donc légitime d'espérer une métallisation plus "facile" que dans H_2 pur.

A la suite de nouvelles mesures à l'ESRF[40], on sait que cette structure est stable au moins jusqu'à 160 GPa et que le rapport *c/a* n'évolue pratiquement pas jusqu'à cette pression.

L'équation d'état P(V) a été mesurée jusqu'à 135 GPa:

Figure 17 Equation d'état de $Ar(H_2)_2$ mesurée par diffraction-X et évolution correspondante du rapport *c/a*[85]

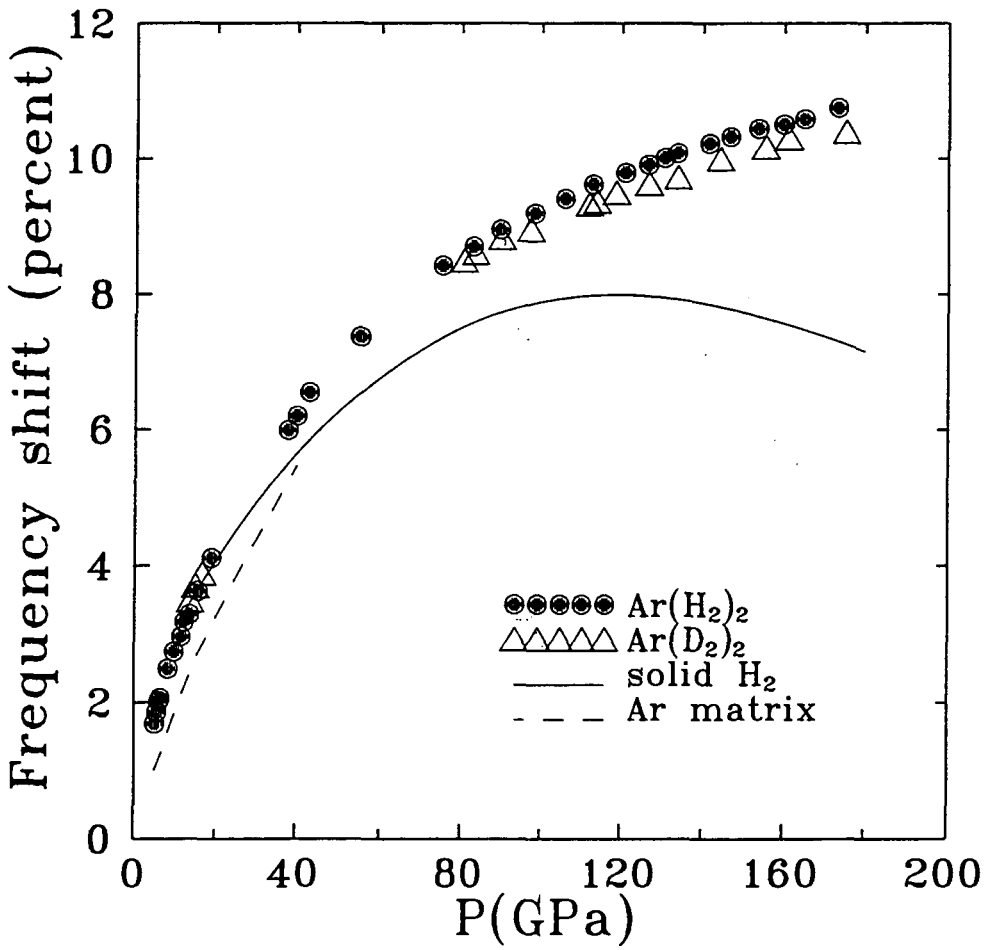


2 La transition à 175 GPa

Mesures Raman.

L'évolution avec la pression du vibron intramoléculaire a été mesurée par diffusion Raman, pour $Ar(H_2)_2$ et $Ar(D_2)_2$.

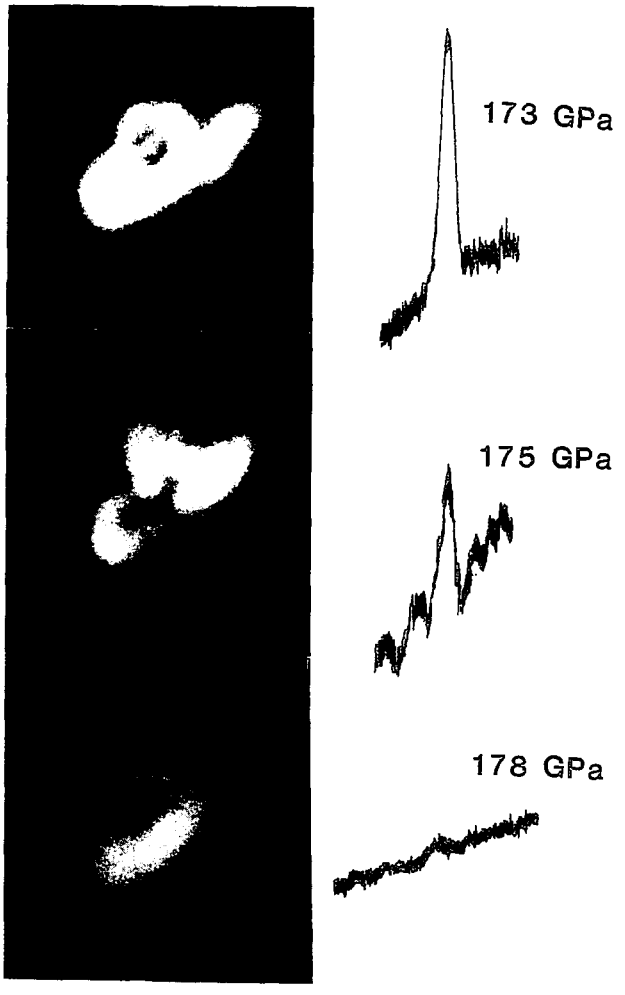
Figure 18 Déplacement, avec la pression, de la fréquence du vibron des molécules H_2 et D_2 dans les composés $Ar(H_2)_2$ et $Ar(D_2)_2$ par rapport aux valeurs en phase gazeuse (4155.2 cm^{-1} pour H_2 et 2987.2 cm^{-1} pour D_2); en trait plein, la même évolution dans l'hydrogène pur[86].



Dans les deux cas, et contrairement à ce que l'on observe dans l'hydrogène pur, la fréquence du vibron croît avec la pression, et l'intensité du pic correspondant est constante. On a là une nouvelle raison d'espérer: cela semble indiquer que les forts couplages électroniques observés dans H_2 pur ne se produisent pas dans $Ar(H_2)_2$, et donc que les états électroniques y sont plus simples.

Entre 173 et 178 GPa, l'intensité diminue brutalement, et le pic disparaît. Parallèlement, les propriétés optiques de l'échantillon sont modifiées: on assiste à la croissance d'une phase plus opaque à l'intérieur de la cellule.

Figure 19 Disparition du vibron et croissance dans l'échantillon d'une phase opaque entre 173 et 178 GPa[86]

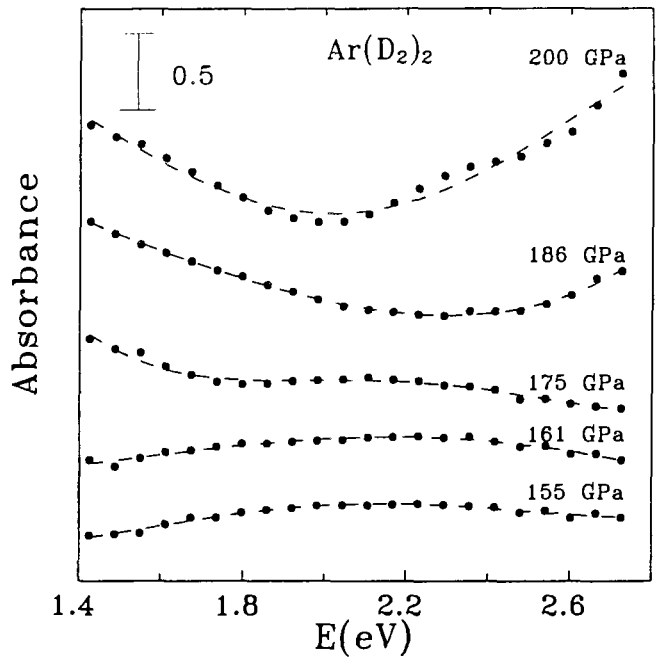


Deux explications viennent à l'esprit: soit les molécules sont dissociées, et l'on obtient peut-être un mélange d'argon et d'hydrogène atomique métallique (voire même d'une chimie plus complexe), soit on observe une transition vers une structure, métallique ou non, dans laquelle le vibron est inactif (ou très faiblement actif) en Raman. D'autre part, conformément au modèle de Drude, il se peut que l'opacification de l'échantillon soit induite par la métallisation.

Afin d'en savoir plus, Loubeyre et ses collaborateurs ont tenté de mettre en évidence un comportement de type métal de Drude au-delà de 175 GPa, en mesurant l'absorbance (ou la réflectivité). Malheureusement, dans le cas de $Ar(H_2)_2$, les diamants se sont cassés à 185 GPa. Par contre, $Ar(D_2)_2$ a pu être comprimé jusqu'à 200 GPa.

Les spectres d'absorption obtenus montrent une absorbance accrue aux basses énergies (en-dessous de 1.8 eV); ce comportement se déplace, avec la pression, vers de plus hautes énergies. Cela pourrait

Figure 20 Mesures d'absorbance dans $Ar(D_2)_2$



effectivement correspondre à l'apparition d'une barrière de Drude, caractéristique d'un métal. Mais l'exploitation de ce genre de signaux est plus que délicate. Il suffit de se reporter à l'exemple de l'hydrogène pur[68][67] pour s'en convaincre.

Interprétation.

En l'absence de critère décisif, Loubeyre et ses collaborateurs concluaient leur publication[86] en 1994 en proposant le schéma suivant:

"le rôle de l'argon est de stabiliser une sous-structure quasi unidimensionnelle d'hydrogène, dans laquelle les molécules s'orientent sous pression le long de l'axe c, jusqu'à une transition à 175 GPa, au-delà de laquelle il est probable que le composé est métallique. Cette transition pourrait correspondre à la dissociation des molécules, entraînant la métallisation; ou bien à la métallisation moléculaire par fermeture du gap, par analogie avec ce que l'on attend dans l'hydrogène pur". C'est dans cette direction qu'a été effectué l'essentiel des travaux présentés ici.

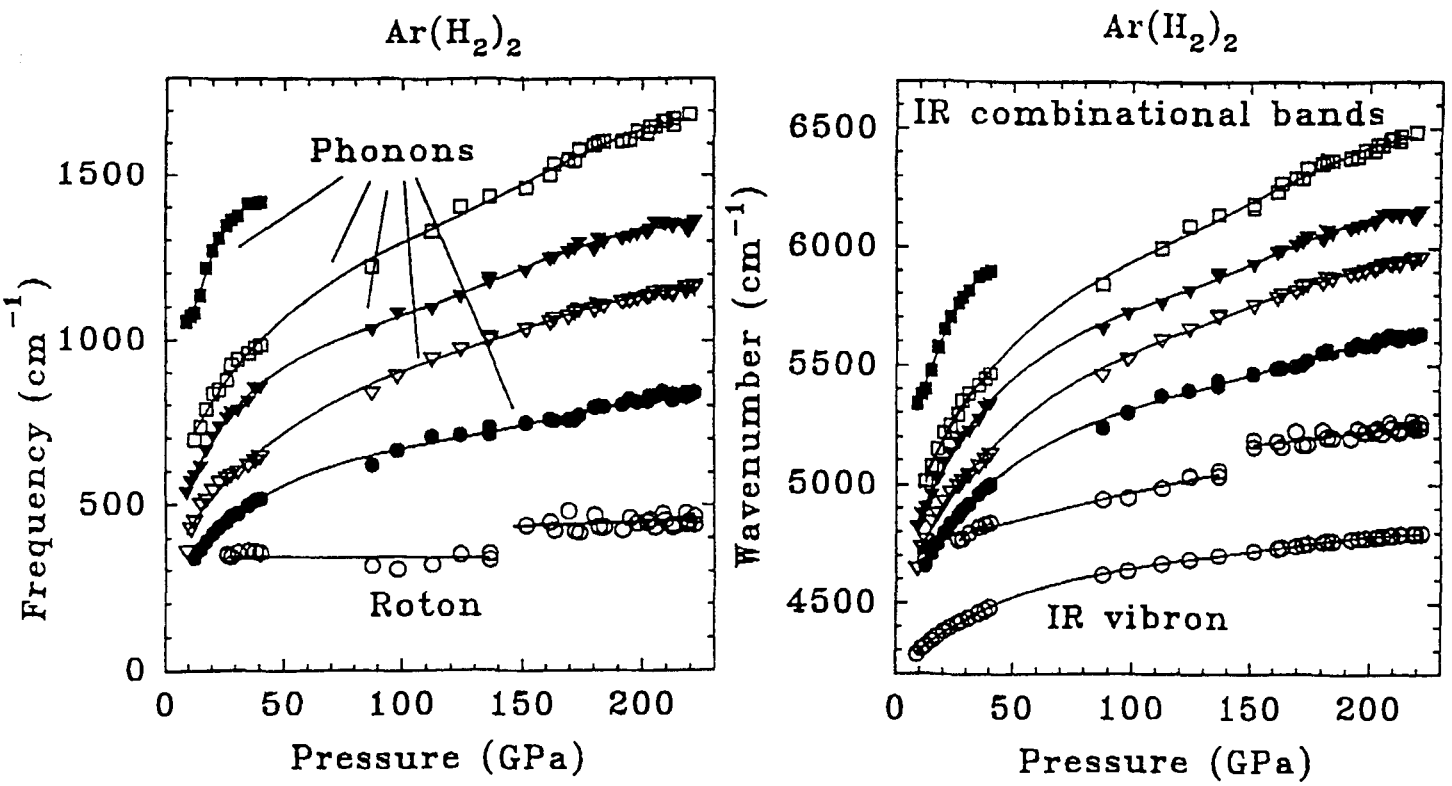
Depuis lors, de nouvelles expériences ont été réalisées. Leurs résultats, que nous allons détailler maintenant, sont pour le moins déconcertants.

Mesures Infra-Rouge.

L'analyse vibrationnelle montre que, dans la structure $MgZn_2$, les molécules sises à l'intérieur des plans d'argon ne sont actives qu'en Raman, alors que celles qui sont contenues dans les plans d'hydrogène le sont en Raman et en infra rouge. Le spectre d'absorption IR est donc le complément indispensable aux mesures Raman.

Il a été récemment mesuré, à 100 K et jusqu'à 220 GPa, pour $Ar(H_2)_2$ par Loubeyre et ses collaborateurs, à Brookhaven[85].

Figure 21 Déplacement avec la pression des fréquences des différents modes de vibration actifs en infra-rouge: On remarquera la discontinuité du roton à 150 GPa, et la continuité du vibron jusqu'à 230 GPa.



Comme on le voit immédiatement, le vibron, disparu à 180 GPa en Raman, persiste encore à 230 GPa en infra rouge. Les molécules d'hydrogène existent donc encore à cette pression. En outre, le mode de vibron observé dans la gamme des très hautes pressions est très étroit et intense, ce qui laisse à penser qu'il est très peu couplé, comme si la rotation des molécules était quasi-libre.
En outre, dans l'hypothèse où la transition à 180 GPa serait une transition vers une autre phase moléculaire, on s'attendrait au moins à une discontinuité du vibron infra rouge, comme ce que l'on observe dans l'hydrogène pur. Ce n'est pas le cas.

De plus, aucun comportement de type Drude n'a été détecté jusqu'à 0.3 eV (2400 cm^{-1}).

Conclusion expérimentale provisoire.

La situation expérimentale est pour le moins délicate. Y a-t'il vraiment une transition à 175 GPa? Les mesures Raman sont-elles erronées? Reproduites à plusieurs reprises avant publication, il semble difficile de les contester.

Les mesures infra rouge sont plus discutables, et doivent être confirmées avant toute chose. On peut cependant envisager une piste: il n'est pas impossible, selon Loubeyre, que les phénomènes observés dans la cellule dépendent de manière significative de l'orientation du monocristal, à cause de la forte anisotropie de la structure basse pression de $Ar(H_2)_2$. Selon la position relative de l'axe c par rapport à la contrainte uniaxiale du piston, extrêmement difficile à déterminer à cause de la petite taille de l'échantillon, on pourrait obtenir des pressions de transition très différentes.

En tout état de cause, la difficulté même d'interprétation des expériences rend nécessaire l'exploration *ab initio* des propriétés physiques de $Ar(H_2)_2$ dans le domaine des très hautes pressions, afin de pouvoir éventuellement trancher entre les différents scénarii possibles, ou bien de donner aux expérimentateurs de nouvelles directions à défricher.

Chapitre 2 Premières simulations: Car Parrinello classique.

Dans un premier temps, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* "classique", avec un échantillonnage de la zone de Brillouin limité au seul point Γ. De telles simulations ne conviennent pas pour l'étude précise d'un solide cristallin. Notre but était de tester la stabilité dynamique de la structure $MgZn_2$, et de mettre en évidence d'éventuelles dissociations moléculaires.

1 Détail des calculs.

Nous avons réalisé des simulations à volume et température constants. L'augmentation de la pression y est modélisée par la diminution du volume de la boîte de simulation. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur une équation d'état de type Vinet obtenue par lissage analytique des points expérimentaux. Ceux-ci ont été mesurés à une température de 300 K et jusqu'à 27 GPa; nous avons audacieusement supposé que l'équation d'état déduite restait correcte dans la gamme de température que nous avons explorée (de 100 à 300 K) et n'avons pas hésité à l'extrapoler aux très hautes pressions, dans la mesure où nous n'avions pas besoin d'une très grande précision.

Avant toute simulation d'envergure, il convient de faire un certain nombre de choix.

Pseudopotentiels.

Le premier problème qui se pose est celui du pseudopotentiel.

Dans le cas de l'argon (dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, donc à couches complètes), on choisit de considérer les huit électrons *3s* et *3p* comme des électrons de valence. Ce grand nombre d'électrons par atome, à traiter explicitement dans les simulations, est un handicap pour l'étude de systèmes étendus.

Le cas de l'hydrogène est, en théorie, plus simple. Comme il n'y a qu'un seul électron, la distinction entre états de cœur et états de valence tombe et, en toute rigueur, on devrait utiliser le potentiel coulombien exact en $1/r$. Afin d'éviter les problèmes de convergence liés à ce dernier[62], nous avons choisi d'utiliser un pseudopotentiel, non sans avoir acquis la conviction que les propriétés physiques du système n'en seraient pas modifiées (à la suite de précédentes simulations avec pseudopotentiel sur l'hydrogène pur (phase *bcc*, 54 atomes dans la boîte), et comparées à des simulations sur un système identique effectuées par J. Kohanoff avec le potentiel coulombien).

Dans un premier temps, nous avons construit des pseudopotentiels de Vanderbilt[20] pour l'hydrogène et l'argon, pour finalement décider d'utiliser des pseudopotentiels de type Bachelet-Hamann-Schlüter[19], plus commodes à manipuler, d'autant que le cutoff nécessaire n'était pas vraiment un problème.

Nous avons choisi les pseudopotentiels modifiés par Gonze et Scheffler[87], afin d'éviter l'apparition d'états fantômes. De tels états non physiques apparaissent parfois lorsque l'on utilise les coefficients tabulés primitivement par Bachelet et al. conjointement à la factorisation de Kleinman-Bylander[88] (cette dernière permet de réaliser des économies substantielles sur le calcul de la contribution du pseudopotentiel à l'énergie). Gonze et al. ont montré[89] que l'on pouvait les corriger, afin de se débarrasser définitivement du problème. On trouvera en Appendice les coefficients que nous avons utilisés.

Dans ce formalisme, nous avons pris comme partie locale, pour l'argon, la composante d et, pour l'hydrogène, la composante p (en d'autres termes, pour Ar, on a une composante non-locale de type p, alors pour H, le pseudopotentiel est purement local). Le programme informatique a du être modifié en conséquence, afin de pouvoir traiter simultanément plusieurs pseudopotentiels de "non-localités" différentes).

En liaison avec le pseudopotentiel se pose la question du cutoff, représentant, comme nous l'avons vu, la taille de la base d'ondes planes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Nous avons choisi une valeur de 50 Ryd, qui assure un compromis raisonnable entre une bonne convergence des énergies et une base manipulable. Pour information, l'augmentation du cut-off à 120 Ryd entraîne une variation de l'énergie de l'ordre de 10^{-3} H/atome; à 50 Ryd, et pour une pression de 120 GPa, la base utilisée comporte 14000 ondes planes pour la densité et 1800 pour les fonctions d'onde (pour 80 Ryd, ces deux valeurs sont respectivement 33000 et 4000). Nous n'avons pas testé dans le cadre de cette étude les pseudopotentiels de Martins-Trouiller[90], qui nous auraient probablement permis de réduire le cutoff.

Autres ingrédients.

Le terme d'échange-corrélation est calculé avec la paramétrisation de Ceperley et Alder[91]. Nous n'avons pas testé les autres paramétrisations disponibles (Perdew-Zunger notamment). En outre, nous nous sommes limités à la LDA classique, sans correction de gradient.

La masse fictive associée aux fonctions d'onde électronique a été fixée à $\mu = 150$, pour un pas de temps d'intégration $\Delta t = 3$ u.a. Les minimisations électroniques ont été effectuées par une méthode

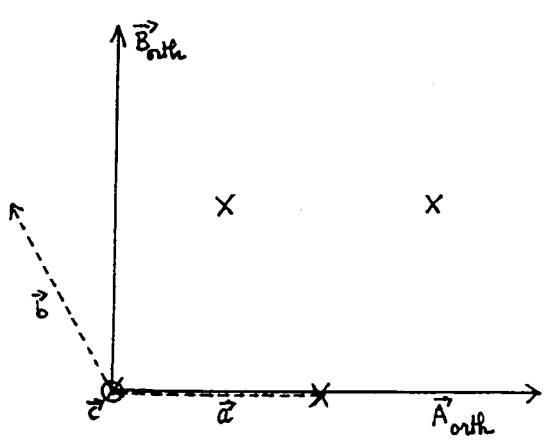
de Gradient Conjugué[92], que nous avions précédemment programmée, et qui est beaucoup plus rapide que la méthode de plus grande pente (Steepest Descent) traditionnelle[21].

La valeur du rapport c/a a été fixée à la valeur expérimentale pour l'ensemble de ces calculs, et la distance intramoléculaire de l'hydrogène à 1.4 bohr (soit la distance d'équilibre calculée à environ 180 GPa).

Les simulations ont été conduites sur des durées supérieures à 1 ps (de l'ordre de quelques 15000 pas d'intégration), en utilisant un thermostat de Nosé pour maintenir les ions à la température choisie (en général 200 K), après équilibrage avec un contrôle des vitesses. A ce propos, on peut se demander si l'utilisation d'un thermostat de Nosé, par les grandes fluctuations de température qu'il autorise[22], n'est pas susceptible d'introduire des artifices lorsque l'on veut simuler une phase cristalline (en d'autres termes, ne risque-t'on pas de la faire "fondre" plus rapidement que prévu si l'on n'y prend garde?). Nous n'avons pas observé d'augmentation systématique de l'énergie cinétique fictive, et il n'a jamais été nécessaire de faire appel à un thermostat pour contrôler les électrons.

Reste la question de l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Nous étions, dans ces simulations de dynamique, limités au seul point Γ. Comme on l'a vu précédemment, on essaye d'y remédier autant que faire se peut en utilisant un système étendu. La solution couramment utilisée est de répliquer la maille un même nombre de fois le long de chaque vecteur de base, afin de conserver la symétrie. Dans le cas qui nous occupe, la maille élémentaire contient 20 ions et 48 électrons; répliquée dans chaque direction, cela donne un système de 160 ions et 384 electrons, ce qui est prohibitif. Nous avons pu le réduire de moitié , en répliquant la maille élémentaire selon les vecteurs de translation *hcp* suivants (**0**,**a**,**b**,**a+b**) et en utilisant des conditions aux limites périodiques orthorhombiques, et non *hcp* (rappelons au passage les vecteurs de base de la maille élémentaire *hcp*: $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$; $\mathbf{b} = a\left(-\frac{1}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{j}\right)$; $\mathbf{c} = c\mathbf{k}$). Cela revient à remplacer la boîte hexagonale de taille (a, a, c) par un pavé de taille $\left(2a, a\sqrt{3}, c\right)$.

Figure 22 Passage du système hexagonal (1 at/maille) au système étendu orthorhombique (4 at/maille).



Nous avons donc réalisé des simulations à 20 et 80 ions. Notons que ces dernières sont particulièrement lourdes, aussi bien en temps calcul qu'en mémoire nécessaire: 1 pas d'intégration nécessite 5 minutes de temps CPU sur un CRAY-YMP, ainsi qu'une taille de mémoire de 80Mw, ce qui fait que nous n'avons pas pu les conduire sur de longues durées.

2 Résultats.

Plusieurs simulations ont été effectuées, correspondant à des pressions comprises entre 120 GPa et 450 GPa. Seule la simulation à 300 GPa a été tentée à l'aide du système étendu de 80 atomes. Notons au passage que les effets de taille sur l'énergie totale sont faibles: E(80 at)/4–E(20 at)=2.10^{-4} Hartree/atome.

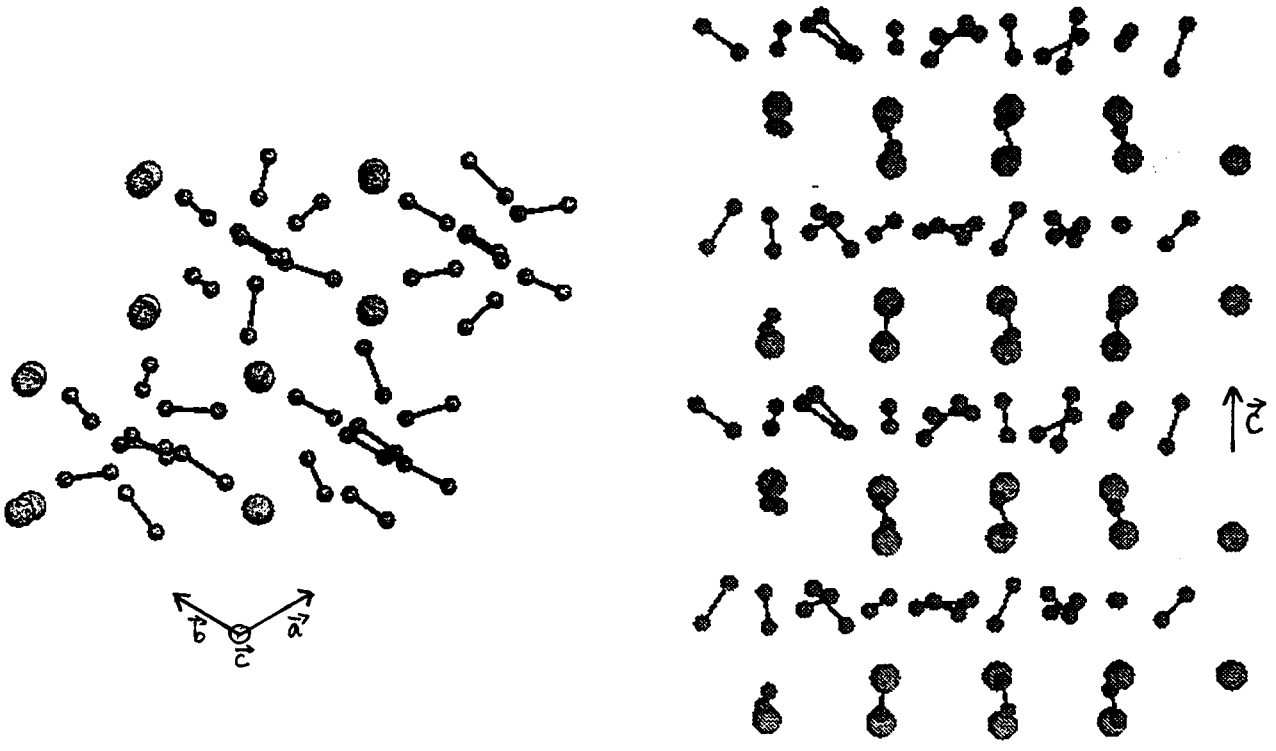
Nous avons testé plusieurs orientations moléculaires: toutes parallèles à **c**, toutes parallèles à **a**, configuration aléatoire dans le plan (**a**,**b**)). C'est la première qui a l'énergie la plus basse, à ce niveau d'approximation des calculs.

Cette configuration a servi de point de départ pour les simulations de dynamique. On a pu constater que l'orientation le long de l'axe **c** se perd très rapidement, et que les molécules semblent libres de rotation.

De manière générale, jusques et y compris 300 GPa, l'hydrogène reste sous forme moléculaire, et la distance intramoléculaire évolue peu. Les centres de masse des molécules d'hydrogène restent localisés autour de leur position cristallographique. Les molécules confinées entre les "plans" riches

en argon ont tendance à s'organiser perpendiculairement à l'axe c, ce qui n'est pas sans anticiper les structures relaxées que nous présenterons ultérieurement. Les atomes d'argon bougent très peu.

Figure 23 Evolution de la structure type $MgZn_2$ à 150 GPa, après 0.5 ps de dynamique; la maille a été répliquée pour la figure. A gauche, vue perpendiculaire à c; à droite, vue parallèle.



Par contre, à 450 GPa, ce n'est plus le cas. La mémoire de la structure initiale est rapidement perdue. Il y a des molécules dissociées, et on a l'impression que les atomes d'argon ont tendance à s'organiser en plans.

A la lumière de ces résultats, on peut dire que, s'il y a une transition, elle est de nature structurelle. Il n'y a pas dissociation moléculaire dans la zone de pression balayée par l'expérience. En partant de l'idée, suggérée par la simulation à 450 GP, d'une alternance de plans d'argon et d'hydrogène, Paul Loubeyre a proposé une structure haute pression possible.

3 Propriétés électroniques.

A ce stade (chronologique...) de nos travaux, nous étions très mal outillés pour calculer de manière tant soit peu précise les propriétés électriques de notre système. Nous avons effectué, cependant, pour certaines configurations ioniques, prises au hasard au cours de la dynamique, le calcul du spectre complet des états de Kohn-Sham. Dans chaque cas étudié, il existait un fort gap entre états occupés et états libres.

Simultanément, et de manière beaucoup plus rigoureuse, des calculs d'évolution du gap de $Ar(H_2)_2$ sous pression, ont été réalisés par Chacham et Koiller[93]. Ce sont des simulations de type liaisons fortes (Tight Binding), dont les paramètres ont été déterminés pour H_2 pur. Plusieurs orientations moléculaires ont été testées. Comme dans l'hydrogène pur, plus la structure est stable (énergie basse), plus le gap est important. Une extrapolation audacieuse (dans la mesure où une équation d'état de l'hydrogène pur est utilisée pour $Ar(H_2)_2$) place la métallisation par fermeture du gap à 509 GPa. En outre, selon les auteurs, il semblerait même que l'influence de l'orientation moléculaire soit encore plus importante que dans l'hydrogène pur, probablement à cause de la très forte anisotropie de la structure $MgZn_2$.

Ces calculs s'accordent avec les notres pour dire que la métallisation par dissociation est exclue, ainsi que par fermeture du gap dans la structure $MgZn_2$.

Chapitre 3 Une transition de phases

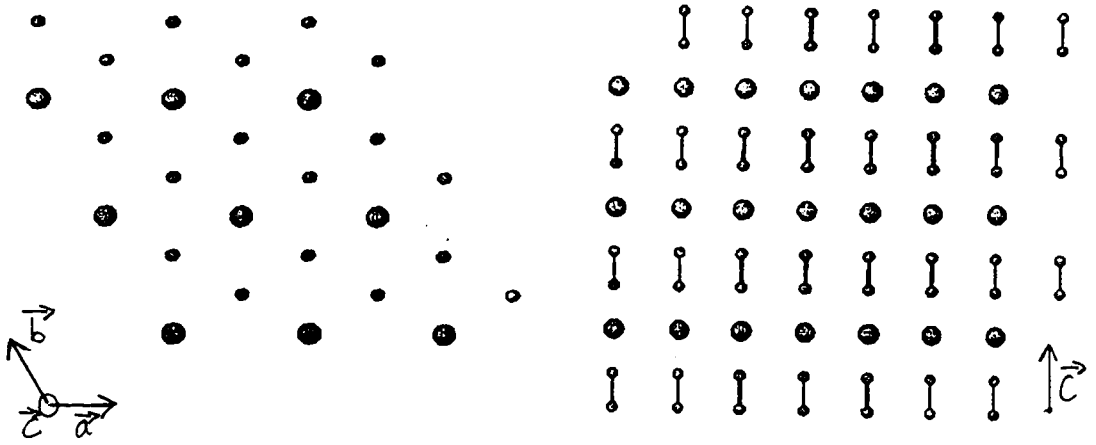
1 Vers quelle structure?

Les composés de type AB_2 ont tendance à cristalliser dans l'une des trois structures dites phases de Laves lorsque le rapport des rayons atomiques r_A/r_B est proche d'une valeur optimale de 1.22 (en pratique, $1.17 \leq r_A/r_B \leq 1.29$). Parmi les trois phases de Laves (correspondant respectivement à $MgZn_2$ (1), $MgCu_2$ (2) et $MgNi_2$ (3)), deux sont hexagonales (1 et 3) et l'autre cubique (2). Elles différent également par l'empilement des couches atomiques.

Dans le cas d'$Ar(H_2)_2$, si on approche le rapport des rayons atomiques par celui des distances entre plus proches voisins dans les solides purs, on trouve une valeur de 1.24 à la pression de solidification du composé (4.3 GPa), valeur proche de l'optimum pour une phase de Laves. Si l'on fait la même estimation pour une pression de 200 GPa, on obtient 1.45. Cette valeur est dans le domaine de stabilité d'une structure plus compacte, isomorphe à celle de AlB_2. Notons que c'est la structure qui maximise le facteur de compacité pour les composés de type AB_2.

Cette structure, également hexagonale, est caractérisée par l'alternance de plan d'espèce A et B purs. La maille élémentaire contient 3 atomes, qui occupent les positions suivantes (pour les molécules

Figure 24 Structure AlB_2; par commodité, les molécules d'hydrogène ont été alignées le long de l'axe c: à gauche, vue perpendiculaire à c; à droite, vue perpendiculaire à a.



d'hydrogène, il s'agit bien sûr des coordonnées du centre de masse):

$$Ar : (0,0,0)$$
$$H_2 : \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},u\right);\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{u}\right)$$

avec $u = \frac{1}{2}$. Le rapport c/a n'est pas connu; mais l'on s'attend, par analogie avec d'autres composés répertoriés, à ce qu'il soit assez proche de 1.

On peut comprendre assez simplement pourquoi la métallisation moléculaire de H_2 pourrait se produire plus facilement dans cette structure que dans la structure $MgZn_2$ ou dans l'hydrogène pur. C'est que la compacité y est beaucoup plus importante, à l'intérieur des plans. Ainsi, si l'on compare la distance au plus proche voisin entre molécules d'hydrogène pour une pression de l'ordre de 250 GPa, on trouve 1.79 Å pour $MgZn_2$, contre 1.58 Å seulement pour AlB_2, et 1.67 Å pour H_2 en phase *hcp*. On peut donc penser que le recouvrement entre molécules sera beaucoup plus important dans la structure AlB_2, et donc que la métallisation se produira plus tôt. Ce beau raisonnement est quand-même à nuancer: le recouvrement dépend en effet énormément des orientations relatives des molécules, et, pour l'estimation précédente, on les a supposées parallèles à l'axe c.

N'oublions pas, en outre, que cette structure AlB_2 est une structure *possible*, voire *probable*. Ce n'est peut-être pas la seule. En l'absence de mesures expérimentales (et de code de dynamique moléculaire *ab initio* de Parinello-Rahman), il faudra s'en contenter.

La suite de ces travaux consiste donc à étudier la possibilité d'une transition de phases sous pression dans $Ar(H_2)_2$, de la structure $MgZn_2$ vers une structure de type AlB_2, et, si transition il y a, à en analyser les conséquences, principalement en ce qui concerne la métallisation de l'hydrogène.

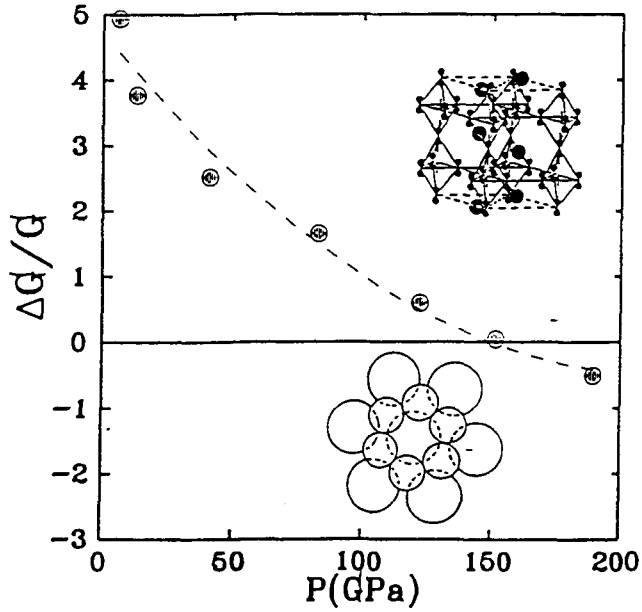
2 Première approche: le modèle cellulaire.

Il s'agit d'un calcul de type solide effectif réalisé par Loubeyre, dans le cadre d'un modèle cellulaire harmonique local[94]. Le calcul est basé sur un hamiltonien d'interaction en potentiels de paires. Le potentiel d'interaction Ar-H_2 est déterminé par combinaison, selon les règles de Lorentz-Berthelot, des paramètres des potentiels de type (exp-6) de l'argon et de l'hydrogène (considéré comme sphérique). Ceux-ci ont été déduits de mesures hautes pressions sur les corps purs[95][46].

Il faut, dans un premier temps, optimiser la structure AlB_2, en l'occurrence le rapport c/a, que l'on trouve égal à 1.3 (on notera que les molécules H_2 ont été considérées parallèles à l'axe c dans

les deux structures). On calcule ensuite la différence d'enthalpie libre en fonction de la pression entre les deux phases concurrentes.

Figure 25 Evolution avec la pression de la différence d'enthalpie libre entre la structure de type AlB_2 et celle de type $MgZn_2$ dans le cadre du modèle cellulaire.



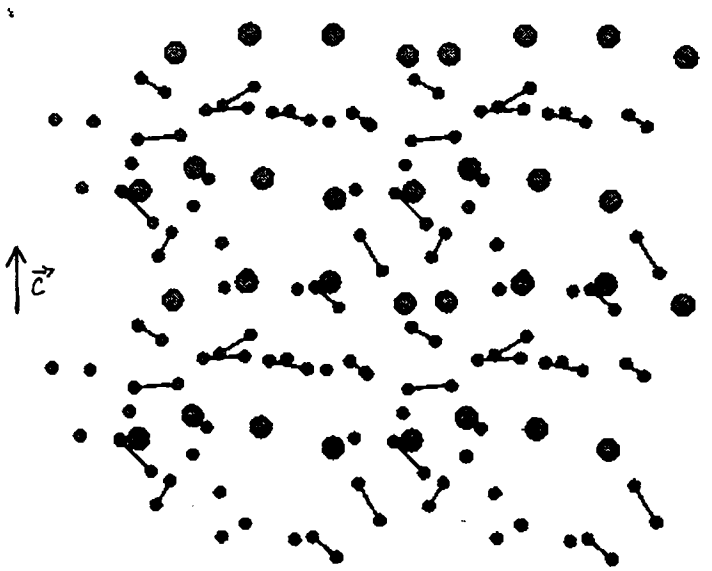
Le résultat est inespéré: le modèle cellulaire prédit une transition à 150 GPa, juste dans la zone expérimentale. C'est un encouragement à explorer cette voie de manière plus rigoureuse, mais ce n'est guère que cela. Si, en effet, l'on compare l'équation d'état obtenue à l'aide du modèle cellulaire et l'équation d'état expérimentale, on consate que l'accord est très bon à basse pression, mais que ce n'est plus le cas dès que l'on dépasse quelques dizaines de GPa. Il est clair qu'à haute pression, la description des interactions en termes de potentiel de paires est pour le moins sujette à caution. De plus, les contributions électroniques n'y sont pas décrites.

3 Calculs *ab initio*: la structure AlB_2 et le problème de l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Comme dans le calcul cellulaire, la première chose à faire en l'absence de mesures, est de déterminer c/a. Pour ce faire, nous avons aligné les molécules parallèlement à c, fixé la distance intramoléculaire à 1.4 bohr, et fait varier le volume de la maille de 6 à 14 $Å^3$/atome pour sept valeurs de c/a, comprises entre 0.7 et 1.63. La maille élémentaire ne contenant que 5 atomes, nous avons pu la répliquer huit fois, et simuler un système étendu de 40 atomes.

Une première série de calculs a été effectuée, comme précédemment, en limitant l'échantillonnage de la zone de Brillouin au seul point Γ. Aux petits volumes (donc hautes pressions), c'est la structure où c/a = 1.63 qui semble la plus stable, alors qu'aux grands volumes c'est c/a = 0.9. On peut essayer d'expliquer ce phénomène, mais peut-être faut-il y voir un effet pervers du mauvais échantillonnage. En dynamique (au point Γ), la structure AlB_2 semble assez peu stable: elle ne survit pas aux dissociations moléculaires qui apparaissent à un volume de 4.5Å^3/atome, qui pourrait correspondre à une pression de l'ordre de 400–450 GPa.

Figure 26 Evolution dynamique de la structure type AlB_2 à 450 GPa; la boîte de simulation a été dupliquée.



Disposant depuis peu d'un programme DFT-LDA capable de réaliser des calculs électroniques (pas de dynamique) avec plusieurs points dans la zone de Brillouin, nous nous sommes empressés de le tester sur ce problème.

Les points en question y sont générés selon l'algorithme de Monkhorst et Pack[18]. Nous avons testé la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points utilisés, et, pour le système étendu, l'utilisation de 6 points nous a semblé suffisante (pour la maille élémentaire, il faudrait aller jusqu'à 12). La même série de calculs donne maintenant c/a = 0.9 sur toute la gamme de volumes testée, ce qui prouve l'importance d'un bon échantillonnage de la zone de Brillouin. C'est la valeur que nous avons utilisée pour la suite des calculs, après avoir vérifié qu'un échantillonnage plus fin ne la modifiait pas.

Des simulations analogues ont été effectuées pour la structure $MgZn_2$, en utilisant également 6 points dans la zone de Brillouin. Ces calculs constituent la base des développements qui suivent.

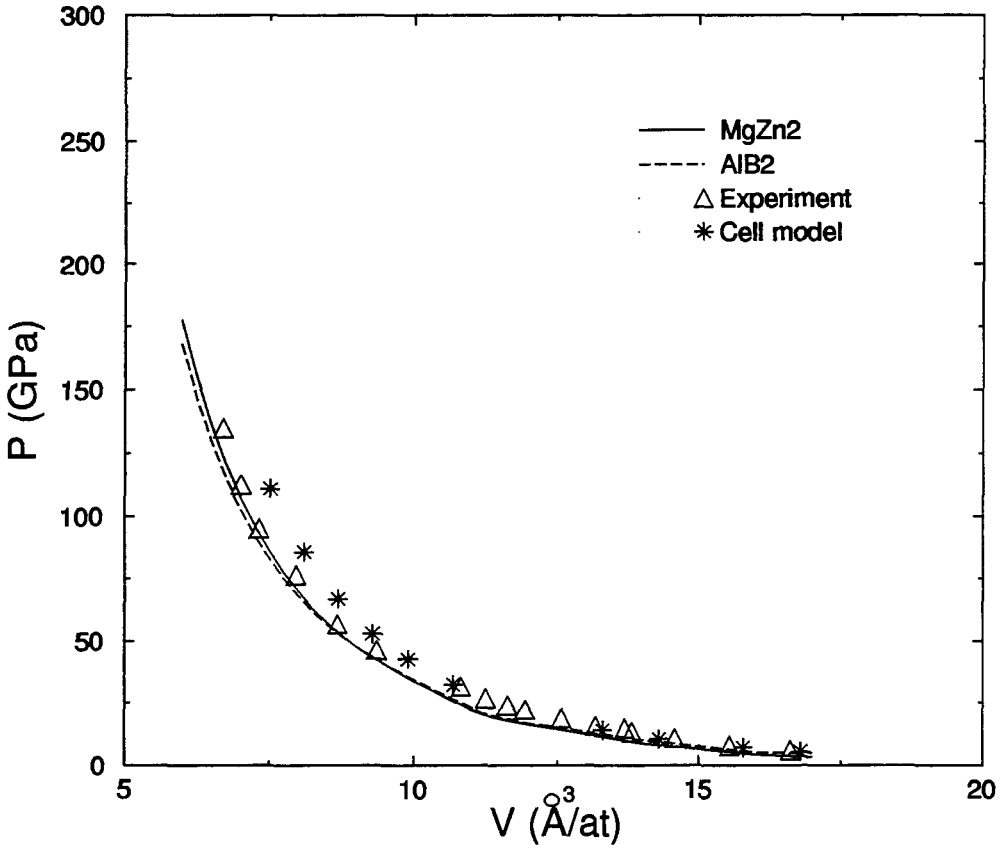
4 Calcul de la pression et équation d'état.

Qui dit transition de phases dit pression. Or les simulations de dynamique moléculaire à volume constant ne permettent pas de la calculer facilement. Pour cela, il est nécessaire de connaître le tenseur des contraintes, dont il existe une expression dans le formalisme DFT-LDA, établie à partir du théorème de Hellmann-Feynman par Nielsen et Martin[96], dont l'évaluation de la contribution de la partie non locale du pseudopotentiel est déjà délicate. On doit, en outre, tenir compte du fait que ce tenseur des contraintes n'est pas exact. On est conduit, en effet, à effectuer des dérivations par rapport au volume, qui varie de ce fait. Or le nombre d'ondes planes utilisé reste le même au cours du calcul. Pour que tous les volumes soient traités avec la même précision, il faudrait, en toute rigueur, que le cutoff reste constant[28]. Cette différence entre le tenseur formellement exact (à cutoff constant) et le tenseur calculé (à nombre d'ondes planes constant) est appelée tenseur de Pulay, que l'on est amené à approcher sous la forme d'une correction à la pression.

La procédure précédemment évoquée relève du cauchemar; il est possible qu'elle soit la seule légitime, pour obtenir une cohérence parfaite des simulations. Nous avons cependant décidé de nous en passer, et d'évaluer la pression directement à partir des calculs d'énergie. Pour cela, nous avons, chaque fois que nécessaire, construit des interpolations, par des polynomes de Tchebychev du $4^{ème}$ degré[97], des courbes énergie/volume calculées point par point; la pression est ensuite calculée analytiquement en dérivant l'énergie par rapport au volume.

La figure suivante présente les équations d'état calculées de cette manière pour les deux structures. Elle les compare avec les points expérimentaux et donne, pour information, les valeurs obtenues à l'aide du modèle cellulaire.

Figure 27 Pression en fonction du volume par entité dans la maille élémentaire pour les deux structures en concurrence. Les molécules d'hydrogène sont parallèles à l'axe c.



L'accord avec l'expérience est très bon, bien que la pression calculée soit systématiquement plus faible que la pression mesurée. Il est possible que cela soit dû au fait que nous ne prenons pas en compte l'énergie de point zéro des ions. Cela peut aussi, tout simplement, provenir de la "grossiéreté" du calcul. On notera que l'influence de l'orientation des molécules sur l'équation d'état est parfaitement indiscernable pour les deux structures, au degré de précision où nous travaillons.

5 Structures relaxées.

Ce n'est sûrement pas le cas lorsque l'on cherche à évaluer des différences d'enthalpie pour mettre en évidence une transition de phases.

C'est pourquoi nous avons réalisé une relaxation complète des deux structures. Avec le seul point Γ, parmi les différentes orientations testées, dans un cas comme dans l'autre, la configuration où les molécules étaient orientées le long de l'axe c était la plus stable.

Il s'agit ici de procéder différemment. On a reconnu l'importance d'un bon échantillonnage de la zone de Brillouin. C'est pourquoi nous avons utilisé 24 points pour la structure $MgZn_2$ et 36 points pour la structure AlB_2. Les molécules d'hydrogène, initialement alignées le long de l'axe c, ont été inclinées de maniére aléatoire, puis l'on a laissé le système évoluer, jusqu'à ce que la force exercée sur chaque atome soit nulle. Dans les deux cas, on a travaillé sur la maille élémentaire (pas de système étendu). Le nombre d'ondes planes utilisé était de l'ordre de 30000 pour $MgZn_2$ et de 5000 pour AlB_2

Notons qu'un tel calcul, par nature, conserve la symétrie initiale.

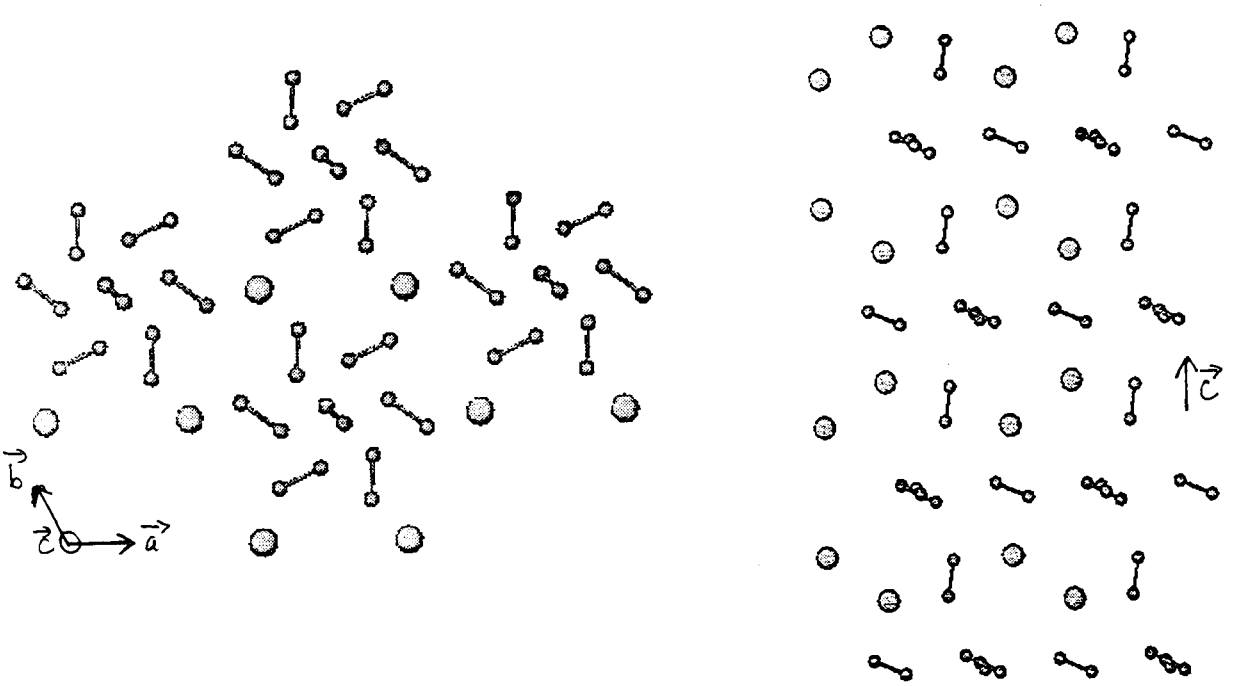
Structure $MgZn_2$.

Nous avons réalisé des relaxations pour trois volumes atomiques (7.0 $Å^3$/atome , 6.3 $Å^3$/atome et 5.5 $Å^3$/atome) correspondant aux pressions suivantes: 120 GPa, 170 GPa et 220 GPa.

Dans tous les cas, la phase de Laves est conservée (les molécules ne font que tourner autour de leur centre de masse). Les structures obtenues à 170 GPa et 220 GPa sont identiques, au volume près. La structure à 120 GPa présente des orientations moléculaires différentes.

Structure à 120 GPa.

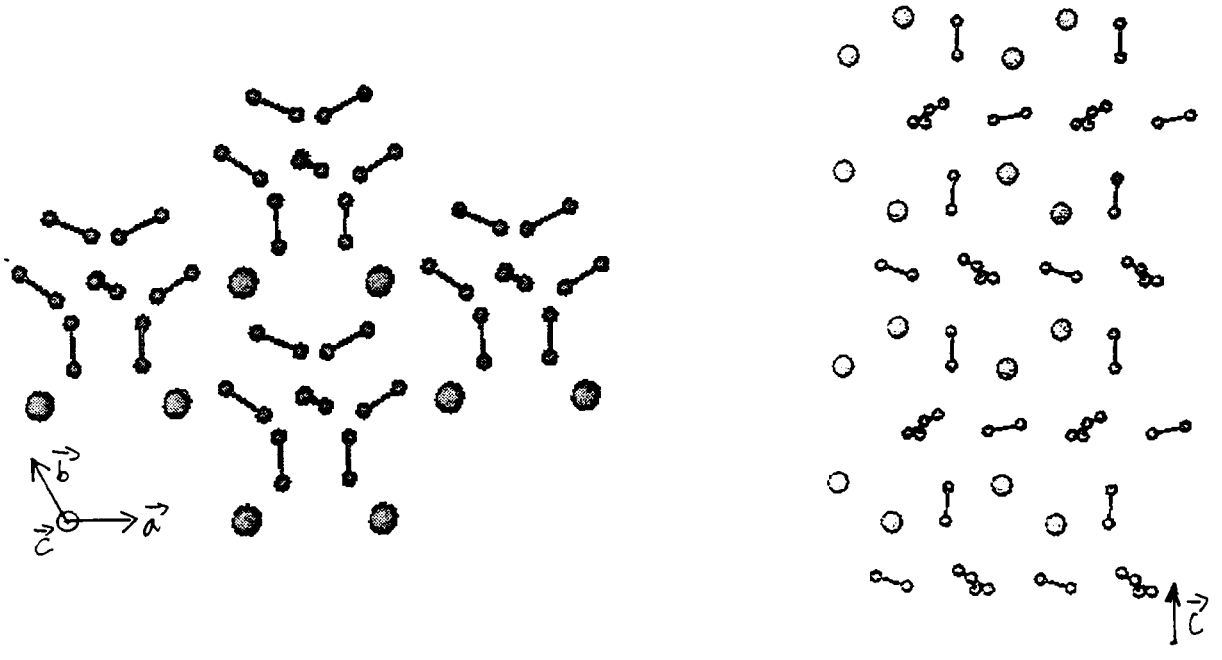
Figure 28 Structure à 120 GPa: vue suivant l'axe c; vue parallèle à l'axe c. La maille élémentaire a été répliquée quatre fois



Les molécules contenues dans les deux "plans" d'hydrogène pur sont inclinées d'un angle moyen de 70 degrés par rapport à l'axe c. Les trois molécules contenues dans un même plan se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 120 degrés autour de l'axe c. Les motifs contenus dans les deux plans sont identiques, simplement décalés de 60 degrés. L'inclinaison par rapport à c des molécules d'hydrogène contenues dans les "plans" d'argon est proche de 30 degrés. La distance intramoléculaire moyenne est de 1.422 bohr (0.752 Å).

Structure à 170 et 220 GPa.

Figure 29 Structure à 170 GPa (ou 220 GPa): vue suivant l'axe c; vue parallèle à l'axe c. La maille élémentaire a été répliquée quatre fois



La description précédente s'applique exactement à cette structure, sauf en ce qui concerne les positions relatives des motifs contenus dans les plans d'hydrogène, qui sont maintenant disposés en miroir. La distance intramoléculaire moyenne diminue légèrement lorsque la pression augmente: 1.399 bohr (0.74Å) à 170 GPa et 1.383 bohr (0.732 Å) à 220 GPa.

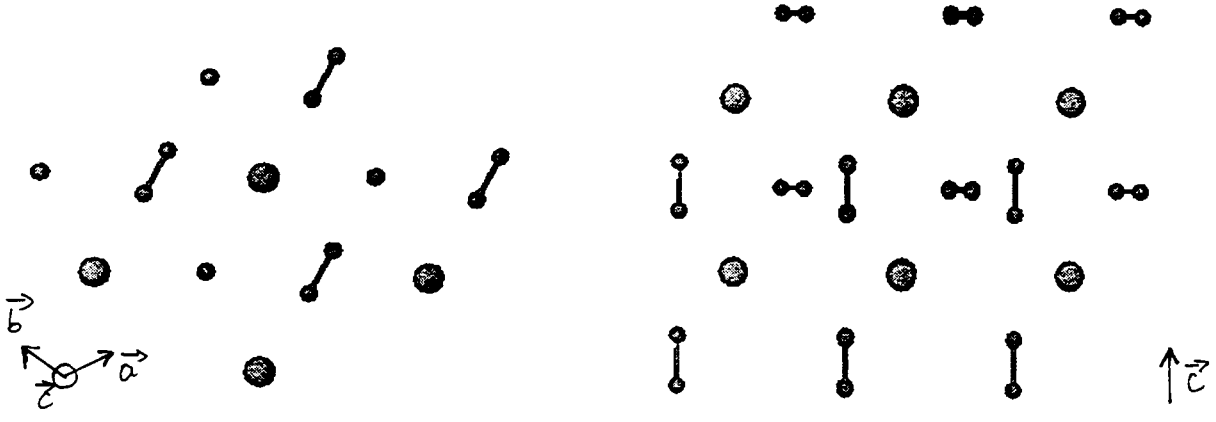
Une transition orientationnelle? Il semble raisonnable de mettre ce résultat en relation avec la discontinuité observée à 150 GPa dans le roton infra-rouge. Peut-on aller plus loin et identifier cette dernière avec la disparition du vibron observée en Raman vers 175 GPa? Expérimentalement, cela pourrait être possible, dans la mesure où une erreur de l'ordre de 20 GPa sur la pression mesurée en infra-rouge est envisageable. En fait, cela ne semble pas être le cas. En effet, la structure à 170 GPa est moins symétrique que celle à 120 GPa: on s'attend donc à ce qu'elle ait plus de modes actifs, et on ne peut vraisemblablement pas expliquer ainsi la disparition du vibron Raman.

Structure AlB_2.

La situation est ici apparemment plus simple. Légèrement déplacées par rapport à leur configuration initiale parallèle à l'axe c, les molécules, à l'issue de la relaxation se réorientent le long de cet axe.

Dans certains cas, cependant, où l'on effectue une relaxation en partant d'une configuration angulaire aléatoire des molécules, et en utilisant un échantillonnage assez fin de la zone de Brillouin, on arrive à une configuration différente (dite par la suite "en T"), dans laquelle l'une des deux molécules reste alignée le long de l'axe c, tandis que l'autre passe dans le plan perpendiculaire, où elle fait un angle de 30 degrés avec a_1, et 90 degrés avec a_2. Les différences d'énergie entre les deux

Figure 30 Structure AlB_2 relaxée à V=5.5 dite "en T".



structures sont faibles, mais non négligeables: par exemple, pour V=5.5 $Å^3$/atome (soit une pression de 210 GPa) elle est de l'ordre de 530 K; pour V=4.8 $Å^3$/atome (soit 320 GPa) elle est de 350 K, la préférence étant donnée à la configuration en T. La distance intermoléculaire d'équlibre est de l'ordre de 1.38 bohr (0.73Å)

Comme nous le verrons par la suite, les propriétés électriques de ces deux structures sont différentes. Mais on peut déjà noter que, selon des calculs ASW (dont une brève description sera donnée dans le chapitre suivant), qui utilisent 4096 pour échantillonner la zone de Brillouin, c'est la structure où les molécules sont parallèles à c qui est la plus stable, la différence d'énergie entre les deux structures étant légèrement inférieure à 1 eV (11000 K).

Quelles conclusions en tirer? Il est difficile de choisir fermement, au niveau de la simulation, entre ces deux configurations moléculaires. De nombreux critères entrent, en effet, en jeu: l'échantillonnage de la zone de Brillouin, bien sûr, dont on a vérifié la grande importance; mais il se peut aussi que des paramètres tels que le cutoff, voire même le pseudopotentiel aient une influence non négligeable sur de telles différences d'énergie, qui sont très faibles.

6 Etude de la transition.

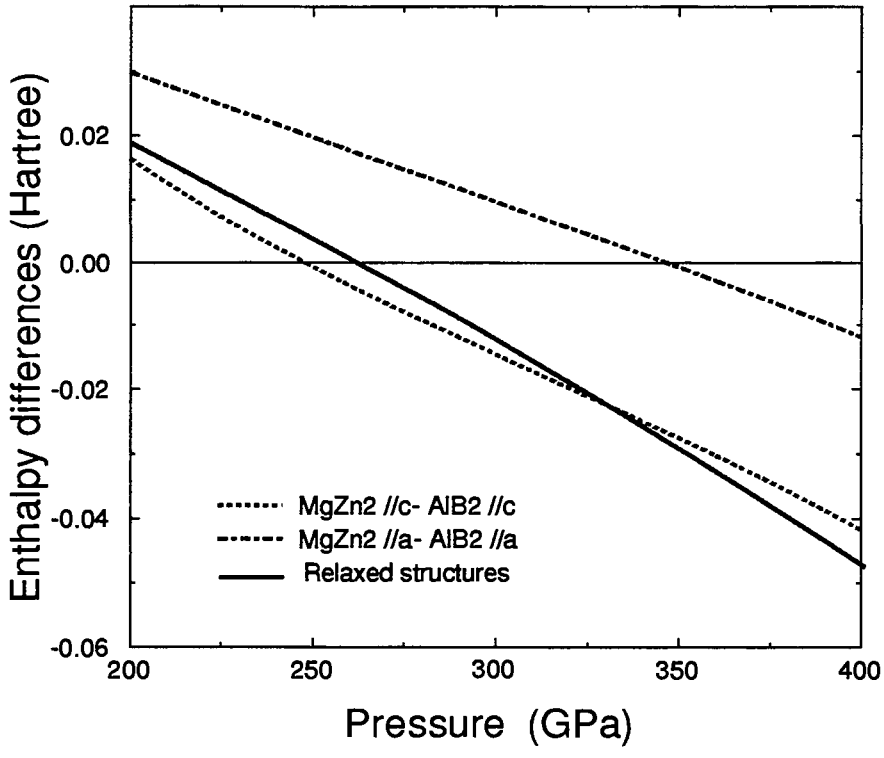
Afin de déterminer la stabilité des structures en concurrence, on a choisi de calculer les courbes donnant l'évolution de l'enthalpie libre G, ici réduite à l'enthalpie H (puisque nous sommes à température nulle), en fonction de la pression. A pression donnée, c'est la structure d'enthalpie libre minimale qui est la plus stable.

Comme il est probable que l'orientation moléculaire joue un rôle important, nous avons effectué cette étude dans trois configurations:

1. entre structure relaxées; pour la structure type $MgZn_2$, il s'agit de la structure haute pression obtenue à 170 GPa; pour la structure type AlB_2, c'est la structure avec les molécules parallèles à c. Dans les deux cas, les structures n'ont pas été optimisées point par point, mais un facteur homothétique a été appliqué.
2. entre les deux structures où les molécules sont orientées le long de l'axe c
3. entre les deux structures où les molécules sont orientées le long de l'axe a

En voici les résultats.

Figure 31 Différences d'enthalpie entre les structures type $MgZn_2$ et AlB_2 dans trois configurations moléculaires



Comme on le voit, la structure $MgZn_2$, est stable à basse pression, alors que la structure AlB_2 est favorisée à haute pression.

La transition est prédite à 255 GPa entre les deux structures relaxées, et la variation de volume associée est faible: $\frac{\Delta V}{V} = -0.02$, ce à quoi l'on pouvait s'attendre à cause de la grande similitude des équations d'état des deux structures.

La pression de transition calculée lorsque les molécules sont alignées le long de l'axe c est légèrement plus faible, 245 GPa, alors qu'elle est beaucoup plus élevée lorsque celles-ci sont parallèles à l'axe a: 350 GPa. Cela permet de quantifier l'effet de l'orientation moléculaire, et de vérifier qu'il est loin d'être négligeable.

N'oublions pas, également, les erreurs attachées à notre détermination de la pression. Certes, l'équation d'état calculée est en bon accord avec l'expérience, mais une faible incertitude sur la détermination de la pression aura des répercussions plus importantes sur l'enthalpie et, de là, la transition.

En bref, on peut estimer qu'une barre d'erreur de l'ordre de 100 GPa autour de la valeur "optimale" est possible.

Chapitre 4 Propriétés électriques.

1 Calculs standard.

Nous avons déjà expliqué les raisons pour lesquelles il se pourrait que la métallisation de l'hydrogène moléculaire par fermeture du gap se produise à pression plus faible dans $Ar(H_2)_2$ que dans H_2 pur. Il nous faut maintenant voir ce qu'il en est, en répondant à la question: "y a-t'il métallisation, et, si oui, de quoi?".

Nous avons calculé les gaps en fonction de la pression pour les différentes structures et orientations moléculaires, en utilisant un échantillonnage assez fin de la zone de Brillouin: jusqu'à 352 points pour la structure AlB_2 et une centaine (128) pour $MgZn_2$. Ce n'est pas un calcul très précis: nous avons tracé la densité d'états électroniques (ainsi que son intégrale en fonction de l'énergie) puis mesuré la différence d'énergie entre états vides et états occupés. Les spectres que nous obtenons sont très "bruités", en raison du relativement faible nombre de points d'échantillonnage que nous utilisons.

Figure 32 Densités d'états obtenues pour la structure $MgZn_2$ à une pression de l'ordre de 180 GPa.

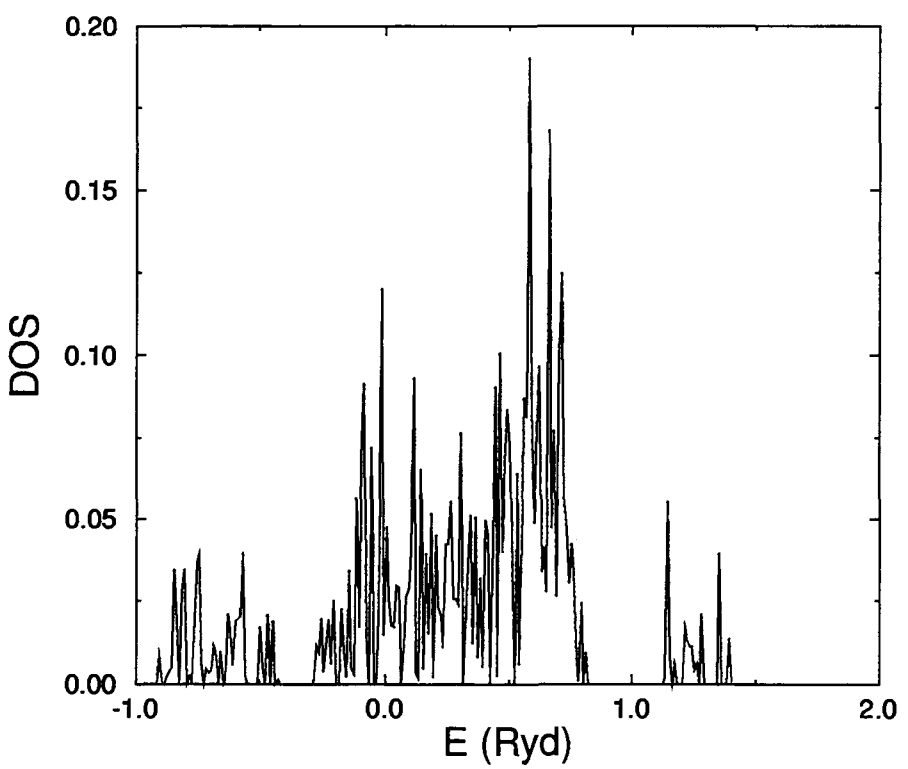
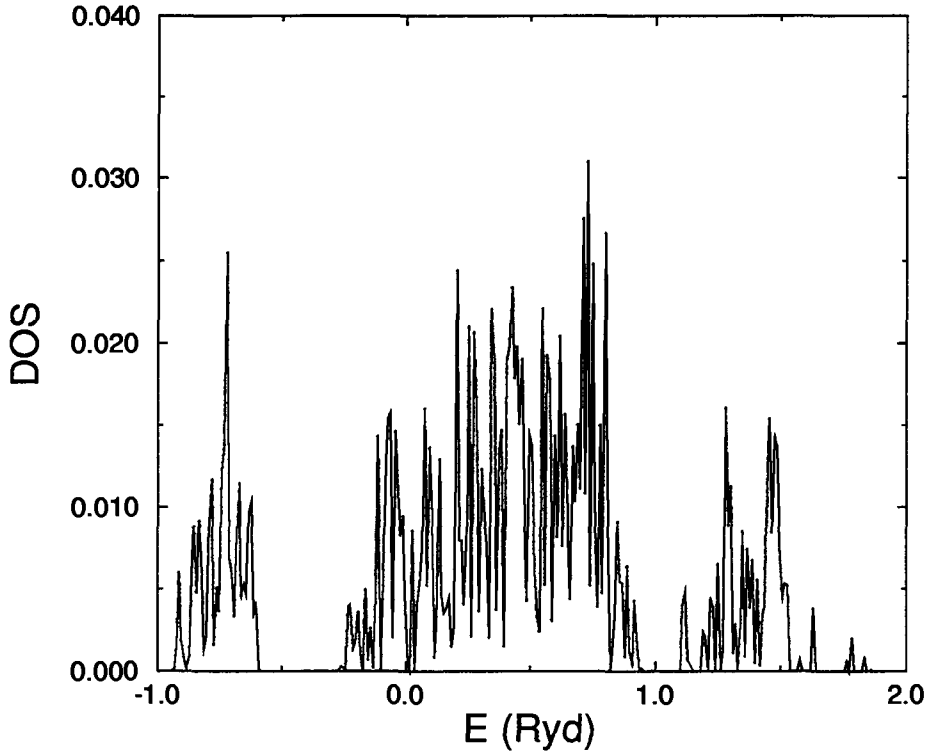


Figure 33 Densité d'états obtenue pour la structure AlB_2 à une pression de l'ordre de 180 GPa.



Il ne s'agit, bien sûr, que des états de Kohn-Sham, dont on sait bien qu'ils ne correspondent pas aux états électroniques "réels"[98]. On dit, en général, que les gaps calculés dans le formalisme de la LDA, sont sous-estimés d'un facteur 2. Cependant, même si le gap est numériquement faux, on s'attend à ce que la LDA arrive à faire la différence de manière assez sûre entre un isolant et un métal.

Nous présentons ici les résultats de nos estimations de gap. Dans un premier temps, l'évolution en fonction du volume atomique et, dans une figure suivante, en fonction de la pression estimée. Pour ces calculs, la distance intramoléculaire a été fixée à 1.4 bohr, qui correspond à une valeur moyenne dans la gamme explorée..

Il est clair que, quelle-que soit l'orientation moléculaire, la structure $MgZn_2$ ne sera pas métallique avant au moins 550 GPa, par extrapolation.

Par contre, la structure AlB_2 le devient dans une gamme de pression plus faible, probablement vers 280 GPa si les molécules sont parallèles à l'axe c (on remarquera que la pression de métallisation est de 250 GPa pour la configuration où les molécules sont parallèles à l'axe a; à énergie plus basse, correspond donc un gap plus grand). La structure en T, quant-à elle, possède un gap beaucoup plus élevé, et la métallisation semble repoussée au-delà de 350 GPa. Ceci confirme que, comme dans l'hydrogène pur, l'orientation moléculaire joue un rôle important, et entraîne des différences de l'ordre d'une centaine de gigapascals, ou plus, dans la pression de métallisation.

Nous avons comparé nos calculs, pour la structure $MgZn_2$ avec molécules alignées le long de l'axe c, aux valeurs calculées par Chacham et Koiller[93] avec des méthodes beaucoup plus précises (GW); l'accord est plutôt bon, mais il ne s'agit vraisemblablement que d'un concours de circonstances: les calculs GW ont été paramétrés pour l'hydrogène pur, il n'y a aucune hybridation avec l'argon et ... nous avons utilisé l'une de nos équations d'état pour calculer leur pression.

Il semble raisonnable de dire que $Ar(H_2)_2$ subit une transition vers la structure de type AlB_2, qui, ensuite, devient métallique. La transition se situe probablement vers 250 GPa, et la métallisation autour de 300 GPa. Les incertitudes attachées à nos déterminations de la pression et du gap nous empêchent de quantifier plus précisément.

Figure 34 Evolution avec le volume atomique du gap pour les structures en concurrence.□: structure $MgZn_2$ relaxée: *: structure $MgZn_2$ avec les molécules alignées le long de l'axe c; ×, structure $MgZn_2$ avec les molécules alignées le long de l'axe a; ♦: structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe c; ▲: structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe a; ◊: structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe c — calculs ASW; +: calculs GW de Chacham et al.[93]

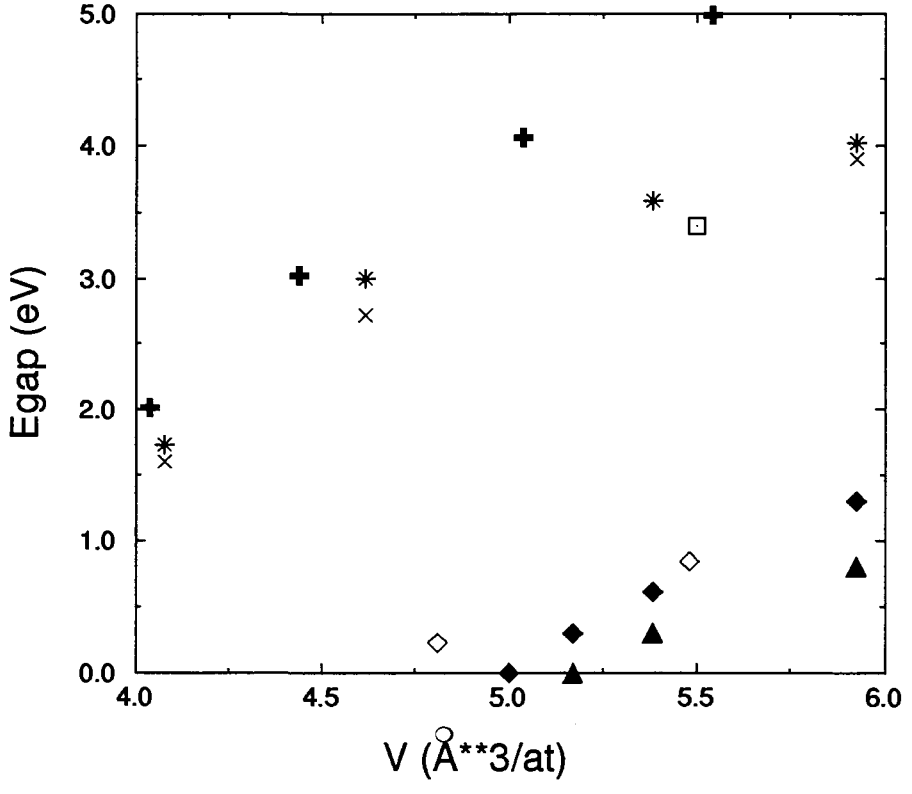
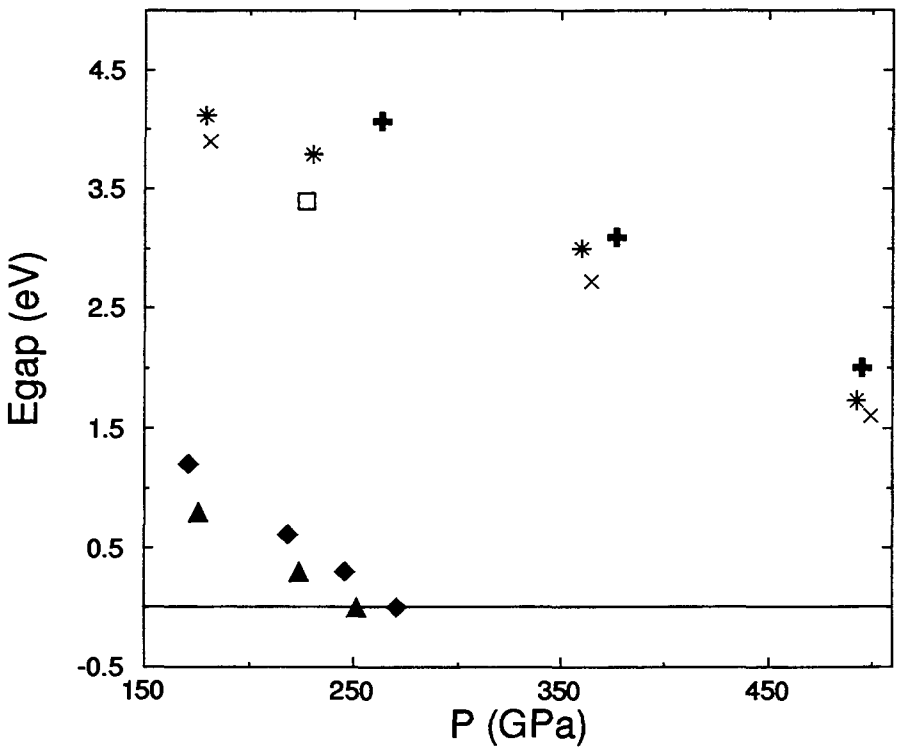


Figure 35 Evolution du gap avec la pression estimée.□: structure $MgZn_2$ relaxée: *: structure $MgZn_2$ avec les molécules alignées le long de l'axe c; ×, structure $MgZn_2$ avec les molécules alignées le long de l'axe a; ♦: structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe c; ▲: structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe a; +: calculs GW de Chacham et al.[93] extrapolés (voir texte).

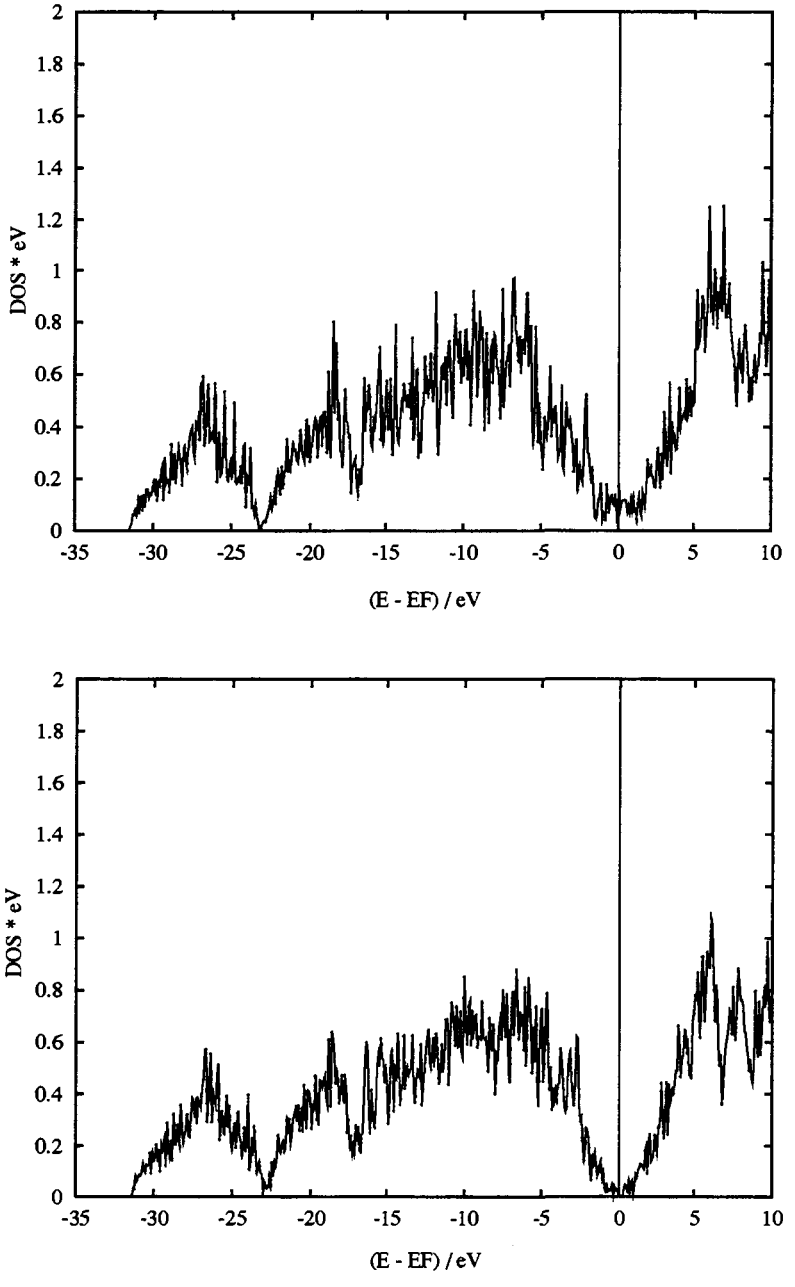


2 Calculs ASW.

Des calculs de bandes de type ASW[99] (Augmented Spherical Wave) sur les deux types de structures, et avec quelques-unes des configuration moléculaires précédemment décrites, ont été effectués en collaboration avec B. Siberchicot. Ces simulations, également *ab initio* dans le formalisme DFT-LDA, utilisent l'approximation de sphère atomique: chaque atome est au centre d'une sphère de Wigner-Seitz, à l'intérieur de laquelle le potentiel est sphérique. La somme de tous les volumes atomiques doit recouvrir le volume total de la cellule. Elles ne font pas appel à un pseudopotentiel, et les seuls "paramètres" sont les rayons des sphères atomiques[100]. Ces simulations ont l'avantage, par rapport aux précédentes, de calculer le gap de manière plus précise.

Elles placent la métallisation de la structure AlB_2 avec les molécules alignées le long de l'axe c aux alentours de 300 GPa. Nous présentons ici des densités d'états obtenues par cette méthode.

Figure 36 Densités d'états ASW pour la structure AlB_2 et les deux orientations moléculaires (en haut: parallèle à c; en bas: en T) à V=4.8 $Å^3$/at, soit environ 320 GPa. On a utilisé 4096 points dans la zone de Brillouin. La structure // à c est métallique, alors qu'on calcule un gap de 0.23 eV pour la structure en T.



3 Analyse de la métallisation.

Sous pression, le composé $Ar(H_2)_2$, dans la structure type AlB_2 devient métallique, processus qu'il nous faut maintenant analyser. S'agit-il, comme nous l'espérons depuis le début de la métallisation de l'hydrogène seul, ou bien de celle d'un composé ArH?

Chacham et al.[93] se débarrassent du problème sur la foi des arguments suivants: lors de précédents calculs effectués sur des mélanges hydrogène/gaz rares, l'hybridation n'a pas été mise en évidence avant 1000 GPa; quant à la pression de métallisation de l'argon, elle est de 500 GPa, donc supérieure aux gammes explorées ici. Nous avons essayé de préciser un peu.

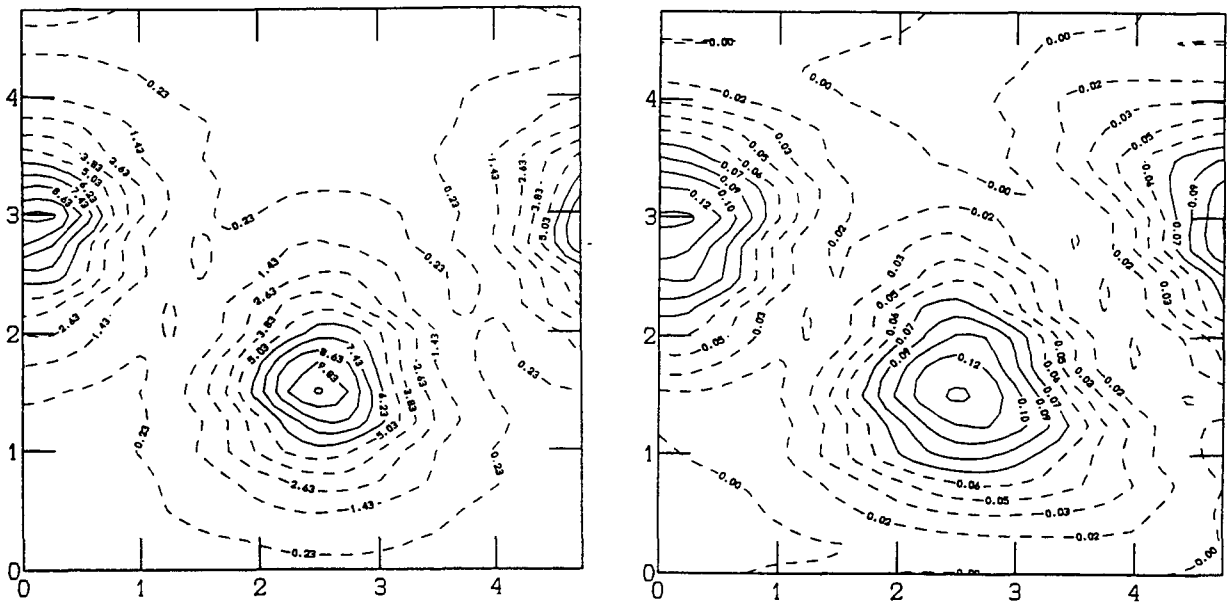
Les potentiels d'ionisation de l'hydrogène et de l'argon sont assez proches: 13.6 et 15.8 eV respectivement. On peut penser qu'il existe forcément une hybridation entre les deux espèces. Reste à savoir si elle peut être tenue pour négligeable.

L'utilisation d'une base d'ondes planes (donc non localisées par essence) pour décrire les fonctions d'ondes ne présente pas que des avantages, surtout lorsque l'on essaye de parler de chimie. L'analyse de la charge associée à chaque atome, notamment, n'y est pas aisée. Notre approche du problème de la métallisation a été double.

Tout d'abord, nous avons étudié les états électroniques proches du niveau de Fermi lors de la transition. Pour cela, nous nous sommes placés légèrement au-delà du seuil de métallisation (pour la structure AlB_2 avec les molécules orientées selon c, soit V=4.8 $Å^3$/atome et en utilisant un échantillonnage de 150 points dans la zone de Brillouin) et nous avons tracé la distribution spatiale des états électroniques proches du niveau de Fermi. La figure suivante en présente un exemple. Les états

que nous avons testés étaient visiblement localisés sur les molécules d'hydrogène, ce qui constitue un premier indice.

Figure 37 Carré de la norme du sixième état électronique au 146 ème point de l'échantillonnage choisi la zone de Brillouin; coupe perpendiculaire à c en z=0.5 (plan d'hydrogène) et z=0 (plan d'argon): c'est un état qui passe au-delà du niveau de Fermi à la métallisation. Clairement, il s'agit d'un état purement hydrogénique.



Nous avons également scruté la densité électronique, à la recherche de liaisons de type covalent, caractérisées par une densité électronique accrue et directionnelle entre atomes d'argon et d'hydrogène.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucun phénomène de ce type, en dehors, bien sûr, des liaisons intramoléculaires elles-mêmes.

Figure 38 Coupes perpendiculaire à c en z=0 (plan d'argon+ 1 molécule hydrogène en (0,0,0)), z=0.18 (plan intermédiaire), z=0.25 (plan d'hydrogène) de la densité électronique de la structure type $MgZn_2$ à 227 GPa.

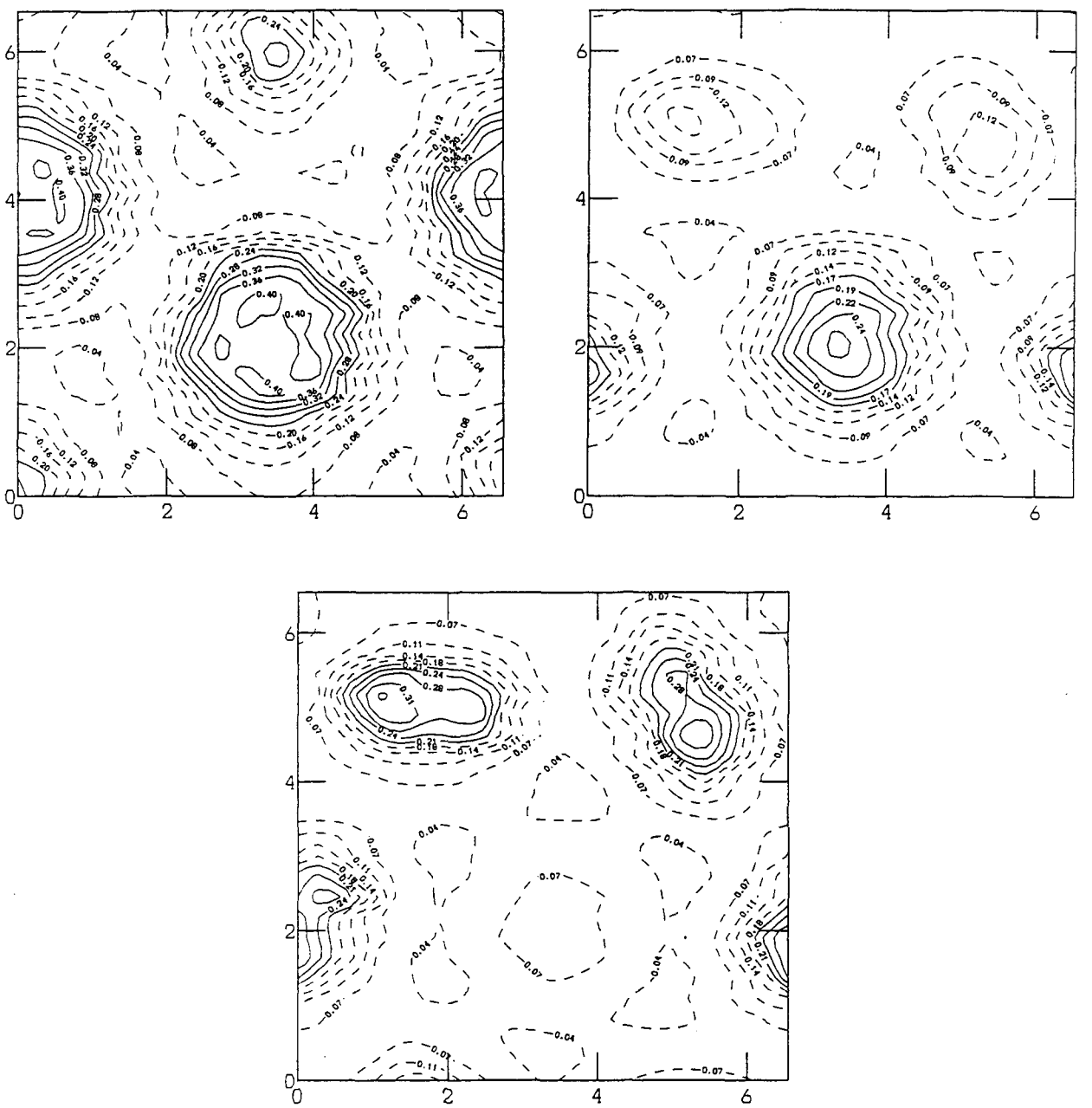
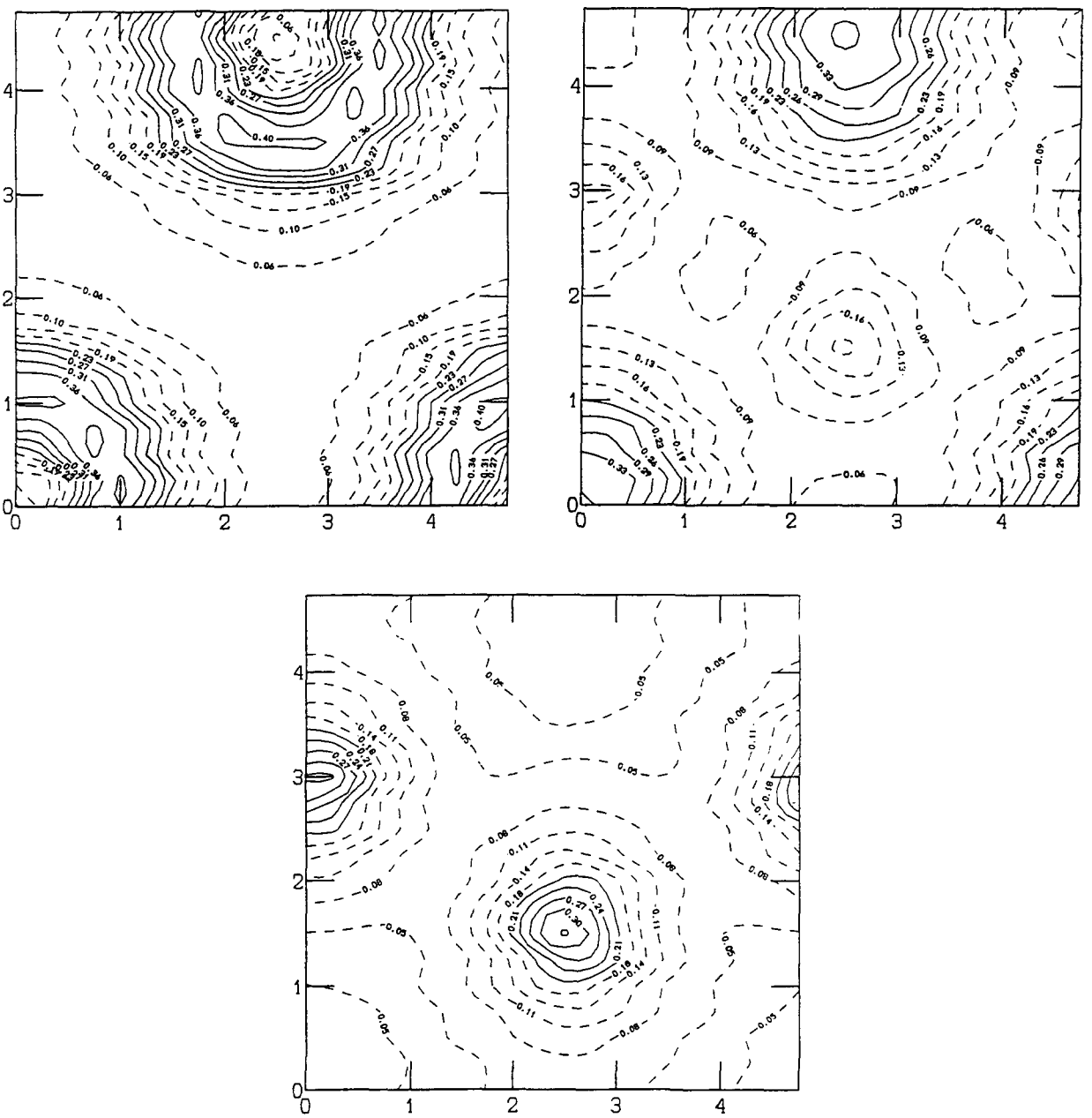


Figure 39 Coupes perpendiculaire à c en z=0 (plan d'argon), z=0.25 (plan intermédiaire), z=0.5 (plan d'hydrogène) de la densité électronique de la structure type AlB_2 à la métallisation. Atomes d'argon et molécules d'hydrogène semblent bien séparés.



A la lumière de ces tests, on pourrait raisonnablement conclure que l'hybridation entre argon et hydrogène est faible, et que l'on assiste bien à la métallisation moléculaire de l'hydrogène dans le composé $Ar(H_2)_2$. Mais un travail précis, utilisant des méthodes mieux adaptées (peut-être une étude complète et très fine de type ASW), nous semble nécessaire avant de pouvoir vraiment l'affirmer.

Chapitre 5 Etude du vibron de l'hydrogène dans $Ar(H_2)_2$.

Nous abordons maintenant une étude préliminaire qui a trait au calcul des fréquences propres des modes de vibration collectifs du cristal. Le but en est de simuler l'évolution sous pression du vibron intramoléculaire et de la comparer avec l'expérience.

Rappelons que, dans le cas qui nous occupe, et contrairement à ce que l'on observe dans l'hydrogène pur, la fréquence du vibron croît avec la pression, jusqu'au moment où elle disparaît, peut-être, brutalement.

1 Estimation "à la main".

Un calcul grossier,nous a donné une première indication. Pour cela, nous avons réalisé une suite de calculs électroniques en variant à la main la longueur des molécules autour de la position relaxée, puis interpolé la courbe obtenue par une parabole, et déduit une fréquence de vibration. Nous avons réalisé ces opérations pour les structures type $MgZn_2$ relaxées, à 6.3 $Å^3$/atome et 5.5 $Å^3$/atome respectivement.

Pression (GPa)	Fréquence du vibron (cm^{-1})
170	4404
220	4471

Il est peut-être hasardeux d'en tirer des conclusions définitives, même si l'évolution est dans le bon sens.

2 Calcul *ab initio.*

Afin de quantifier cela plus précisément, nous avons utilisé le programme de calcul de phonons *ab initio* développé à Trieste par S. Baroni et ses collaborateurs.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la déformation du réseau cristallin associée à un phonon peut être modélisée comme une perturbation statique agissant sur les électrons. La connaissance de la réponse de la densité électronique à une distortion du réseau, permet de calculer les constantes de forces harmoniques du cristal. De là, on déduit la matrice dynamique et, par

diagonalisation, les fréquences de phonons[101]. La réponse linéaire électronique est calculée par perturbation dans le formalisme de la DFT (DFPT).

Nous nous sommes limités au calcul des fréquences de phonons au point Γ (i.e. **q=0**), pour la structure $MgZn_2$ relaxée (aux deux volumes évoqués précédemment, ainsi qu'à 7.0 $Å^3$/atome). Nous avons conservé les différents paramètres utilisés jusqu'alors, et notamment, le cut-off de 50 Ryd, qui alourdit peut-être inutilement les simulations, selon une remarque de Stefano Baroni.

Nous trouvons, pour les modes correspondant aux vibrations moléculaires de l'hydrogène, des fréquences dispersées dans une plage de 100 cm^{-1} autour d'une valeur moyenne. C'est cette dernière que nous avons reportée dans le tableau qui suit, ainsi que le déplacement par rapport à la fréquence de vibration de la molécule isolée (4155.2 cm^{-1})

Pression (GPa)	Fréquence moyenne du vibron (cm^{-1})	Déplacement (%)
120	4462	7.3
170	4523	8.8
220	4609	11

Ces valeurs se comparent tout-à-fait favorablement aux mesures. En particulier, on vérifie bien que la fréquence moyenne du vibron croît avec la pression. Cela tend peut-être à indiquer que le couplage vibrationnel entre molécules voisines est plus faible que dans l'hydrogène pur, tout au moins que la structure électronique des molécules H_2 sous pression y est plus "simple".

Quoi-qu'il en soit, ce domaine doit être exploré de manière plus approfondie.

Chapitre 6 Conclusion.

A l'origine de cette étude, basée sur des mesures de spectroscopie Raman, il s'agissait de modéliser le composé $Ar(H_2)_2$, afin de savoir si la métallisation de l'hydrogène sous pression pourrait y être plus facile que dans le corps pur.

Il fallait, en particulier, déterminer si la transition se produirait dans un domaine de pression accessible à l'expérience en cellule à enclumes de diamant, et si l'on pouvait effectivement parler de métallisation de l'hydrogène, et non d'un quelconque composé Ar-H. Il s'agissait également de savoir si elle était atomique, consécutive à la dissociation des molécules, ou bien moléculaire, à la fermeture sous pression du gap.

Des simulations de dynamique moléculaire ab initio de Car-Parrinello, jointes à des calculs de structure électronique (DFT-LDA + pseudopotentiels + base d'ondes planes) nous ont permis d'établir que:

1. La dissociation moléculaire ne se produit pas avant environ 450 GPa.
2. La structure expérimentale basse pression, phase de Laves isomorphe à $MgZn_2$ est isolante; elle évolue sous pression vers une structure où plans d'hydrogène et plans d'argon alternent.
3. Cela nous a permis de proposer une structure haute pression probable, isomorphe à AlB_2, et de montrer qu'une transition entre ces deux structures est attendue autour de 250 GPa.
4. Cette transition est suivie de la métallisation de l'hydrogène dans la phase AlB_2, aux environs de 300 GPa. Il est probable que la transition est gouvernée par le sous-réseau d'argon qui, en évoluant vers une structure plus compacte, force la compacité des molécules d'hydrogène au sein des plans, ce qui finit par provoquer la métallisation.
5. La transition observée à 175 GPa, si elle est confirmée expérimentalement, ne correspond donc pas à une transition de phases vers la structure AlB_2, ni à la métallisation consécutive.
6. Il est, par contre, possible que ce soit une transition liée à un changement d'orientation des molécules. Nos deux structures relaxées différentes, à 120 et 170 GPa pourraient le suggérer. Ce peut également être une transition de phases vers une troisième structure, insoupçonnée à ce jour.
7. Il semble qu'un certain nombre de problèmes rencontrés dans l'hydrogène pur se répètent dans la structure haute pression, et notamment la forte influence de l'orientation moléculaire sur la métallisation.

$Ar(H_2)_2$ n'est donc probablement pas tout à fait le "composé miracle" dont on pouvait rêver. Du moins, pas sur le papier. N'oublions pas, en effet, la leçon des simulations sur l'hydrogène: ce n'est pas parce-que certaines d'entre-elles ont prédit la métallisation dès 150 GPa qu'elle a pour autant été observée.

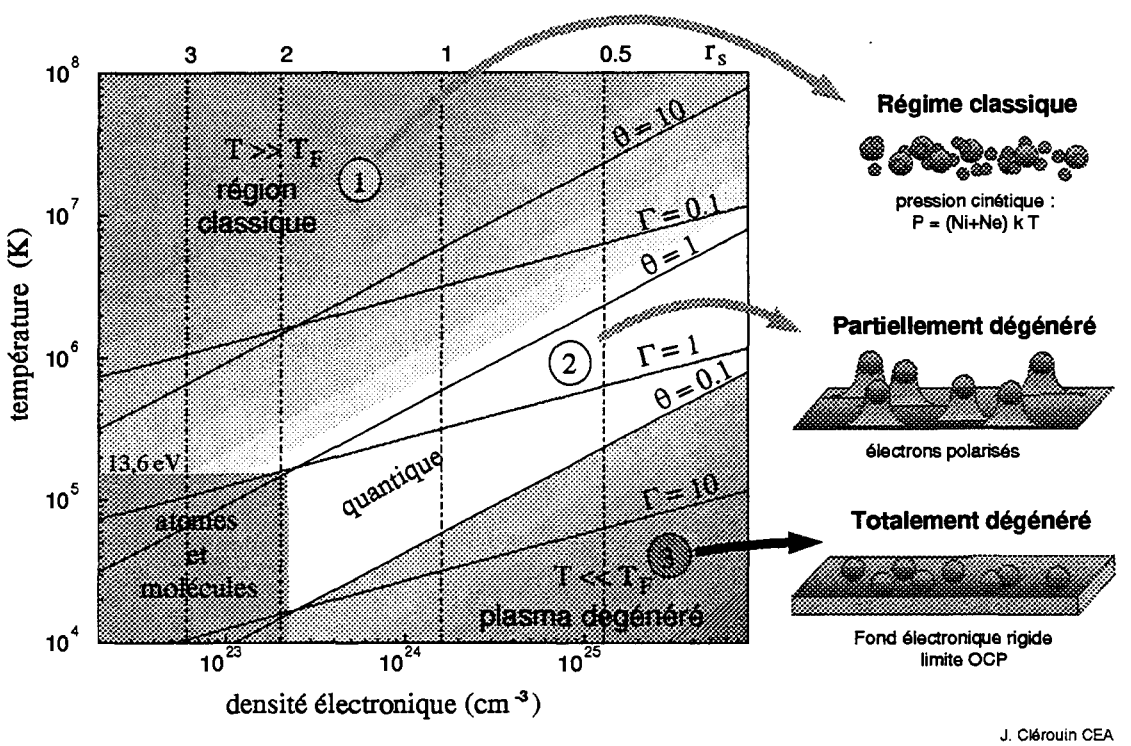
Il est pourtant possible que la présence d'argon comprime efficacement les plans d'hydrogène, empêchant celui-ci de former les structures très ouvertes auxquelles il aspire, voire également de s'engager dans des états électroniques "exotiques" qui lui permettraient de différer la métallisation. A ce titre, on peut donc avoir peut–être plus confiance dans les simulations sur $Ar(H_2)_2$ que sur H_2 pur, et donc s'attendre à la métallisation à une pression inférieure à 300 GPa, accessible aux mesures en cellule à enclumes de diamant.

Cette étude pourrait être améliorée. Un calcul plus précis de la pression serait indispensable. En outre, des points restent en suspens: les transitions d'orientation à basse pression; la mécanique de la transition à 250 GPa (il serait certainement très instructif de réaliser une étude très complète du spectre de phonons de la structure $MgZn_2$); la viabilité de la structure AlB_2 (des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* de Parrinello-Rahman permettraient peut-être de trancher), etc...

Cela doit se faire en liaison avec les expérimentateurs. Il leur faut, bien entendu, résoudre le mystère de la transition à 175 GPa, mais aussi atteindre des pressions nettement supérieures à 200 GPa pour y tester nos prévisions.

IV
Avec ou sans orbitales? Le plasma dense d'hydrogène.

On regroupe sous le terme de plasma dense d'hydrogène des systèmes physiques très différents, qui vont de l'état moléculaire à l'état où, dans des conditions extrêmes de pression, l'hydrogène est atomique et complétement ionisé. Il est clair que différents outils théoriques seront nécessaires, suivant la zone que l'on souhaite étudier. Le diagramme qui suit, mis au point par J. Clérouin, fait le bilan de la situation dans une carte température/densité.



Pour parler de plasmas, il est commode d'introduire la température et la densité sous la forme d'un coefficient de couplage $\Gamma = e^2/a_i k_B T$ où $a_i = (4/3\pi\rho)^{-1/3}$. Ce couplage, que l'on peut

interpréter comme une énergie coulombienne moyenne (e^2/a_i) divisée par l'énergie cinétique moyenne (k_BT), est d'autant plus faible que la température est élevée. On parle alors de plasma fortement couplé.

Les électrons, eux, peuvent être caractérisés par leur température de Fermi $T_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2)^{2/3}\rho^{2/3}$; le rapport $\theta = T_e/T_F$ traduit alors leur degré de dégénérescence. Si $\theta \gg 1$ la distribution de Fermi tend vers une Maxwellienne ; au contraire, si $\theta \ll 1$ la distribution d'énergie des électrons est une marche, ce qui correspond à des électrons totalement dégénérés.

Suivant les paramètres densité/température on peut donc distinguer 4 régions :

1. la région [0] : $r_s = a_i/a_B < 2$ et $T < 13.6eV$ est la région de coexistence des atomes et des molécules.
2. la région [1] : $\theta \gg 1$ et $\Gamma \ll 1$ est celle où l'hydrogène est totalement ionisé et où les électrons et les ions peuvent être considérés comme des particules classiques peu collisionnelles, qui obéissent aux équations de Vlasov
3. à l'inverse, la région [3] où le plasma est totalement ionisé par la pression ($r_s < 1$), caractérisée par $\theta \ll 1$ et $\Gamma \gg 1$ est celle du plasma totalement dégénéré fortement couplé, qui à la limite $r_s \to 0$ est décrit par le modèle OCP
4. la région [2] où ces deux modèles limites ne sont pas valides est celle qui pose problème et qui nécessite donc une approche quantique.

C'est sur cette région [2] que nous nous sommes plus particulièrement penchés.

Penman, Clérouin et Zérah ont montré[102] qu'une dynamique moléculaire sans orbitale (désignée par le sigle DFMD), utilisant une fonctionnelle assez simple, permettait de calculer l'équation d'état du plasma d'hydrogène à très haute densité et dans une gamme étendue de températures. Notre but ici est de réaliser une comparaison plus poussée entre DFMD et d'autres modèles. Si l'on désire calculer précisément des grandeurs dynamiques telles que des constantes de diffusion, voire la viscosité, on a besoin de réaliser des simulations avec beaucoup de particules et suffisamment longues, sans qu'elles nécessitent pour autant des temps de calcul rhédibitoires. Il faut donc trouver une technique de simulation qui réalise un compromis entre une description physique précise et l'"efficacité" informatique. A première vue, DFMD pourrait remplir ce rôle, entre l'OCP (One Component Plasma), apte à simuler de très gros systèmes, sur de longues durées (un millier d'ions sur une centaine de périodes plasma) mais où l'écrantage électronique est mal traité, et des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* avec électrons à température non nulle, telle celle développée par Alavi[31], mais qui sont limitées à quelques ions sur des temps très courts.

Une autre question qui se pose est la validité de la description physique que l'on utilise. Ainsi, l'OCP s'applique bien à des électrons complètement degénérés ($r_s \rightarrow 0$). Par contre, les méthodes type Alavi s'adressent à des systèmes à faible densité ($r_s > 1.5$). Des simulations de type Car-Parrinello traditionnel ont été récemment réalisées à de fortes densités ($r_s = 1$)[103][62], mais, outre la description des états excités, le problème se pose des transferts énergétiques entre ions et électrons, et donc de l'utilisation de thermostats et de leur influence sur les grandeurs dynamiques.

C'est à essayer de préciser tout cela que nous nous sommes attachés. Nous avons choisi d'étudier un plasma d'hydrogène à $r_s = 1$, donc dense (2.6 g.cm^{-3}). Au -dessus de 350 K, il est en phase fluide[62]. On s'attend à ce que l'hydrogène soit presque complètement ionisé sous l'effet de la pression. Cela est confirmé par un calcul rapide, réalisé à l'aide d'un logiciel de physique atomique "maison" (NOHEL), qui prédit une ionisation de 80%, dépendant peu de la température.

Chapitre 1 Modèles comparés.

Nous allons passer brièvement en revue les différents modèles testés, en allant du plus simple au plus compliqué.

1 One Component Plasma (OCP).

A la limite des très hautes densités électroniques ($r_s \to 0$, $\theta \to 0$), on peut considérer les électrons comme un fond homogène fixe non polarisé par les ions (ils sont totalement dégénérés). Dans cette limite, les interactions proton-proton sont réduites au seul potentiel de Coulomb sans écrantage électrostatique.

Ce modèle, d'une simplicité conceptuelle séduisante, est maintenant bien connu[104]. Il a fait l'objet d'études détaillées, tant par la simulation que par des méthodes utilisant les équations intégrales ou encore la théorie cinétique. L'équation d'état a été paramétrée, ainsi que certaines grandeurs comme le coefficient d'autodiffusion.

Les calculs OCP ainsi que DFMD ont été réalisés par J. Clérouin.

2 Dynamique moléculaire sans orbitale (DFMD).

Il s'agit d'une dynamique moléculaire *ab initio* sans orbitale. Nous en avons déjà détaillé le principe dans la première partie de ce mémoire.

Comme on travaille avec des électrons à température finie, l'énergie est remplacée par l'énergie libre, sous la forme fonctionnelle suivante:

$$F[\rho] = F_0[\rho] + \mathrm{h}(\rho)\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}$$

où F_0 est l'énergie libre de Thomas-Fermi à température finie[13]. La correction de gradient est étendue en identifiant la polarisabilité avec la réponse linéaire du gaz d'électrons à température finie. Ce qui se traduit par un coefficient h qui dépend de ρ et de T et varie entre $1/72$ à $T = 0$ (qui est la valeur de Kirshnits) et $1/24$ à haute température[105].

Les simulations ont été conduites sur un système de 250 ions et sur des durées de 120 périodes plasma. Après une minimisation à la température électronique désirée, on thermalise les ions par contrôle des vitesses, puis le système est laissé libre, sans thermostat. On vérifie que les transferts thermiques entre ions et électrons restent très faibles. Cela a été rendu possible grâce au préconditionnement des masses proposé par Madden[23], où est associée à chaque composante de

Fourier de la densité électronique une masse qui lui est propre. On peut ainsi séparer clairement la fréquence caractéristique du mouvement électronique du spectre ionique.

3 Dynamique moléculaire traditionnelle de Car et Parrinello.

Les simulations ont été effectuées sur un système de 54 ions, en utilisant un pseudopotentiel de type BHS[19], associé à un cutoff de 60 Ryd, pour des durées de l'ordre de la picoseconde. La température a été contrôlée par un simple réajustement des vitesses ioniques, puis le système a été laissé libre. Aucun thermostat n'a été utilisé sur les électrons, ce qui a conduit, à très haute température (1eV) à réduire dramatiquement le pas de temps d'intégration, sans pour autant conserver une adiabaticité, de toute façon illusoire. Il s'agissait d'éviter au maximum de biaiser le dynamique en utilisant de trop nombreux thermostats[17].

Parallèlement, J. Clérouin a réalisé des simulations de dynamique moléculaire classique, en utilisant un potentiel de paires effectif, mis au point par Moliere[106], et qui reproduit la fonction d'écrantage de Thomas-Fermi aux valeurs de r/a qui nous intéressent ici; il s'écrit:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} f(r)$$

où

$$f(r) = 0.35 \exp\left(-0.3\frac{r}{a}\right) + 0.55 \exp\left(-1.2\frac{r}{a}\right) + 0.1 \exp\left(-6.0\frac{r}{a}\right)$$

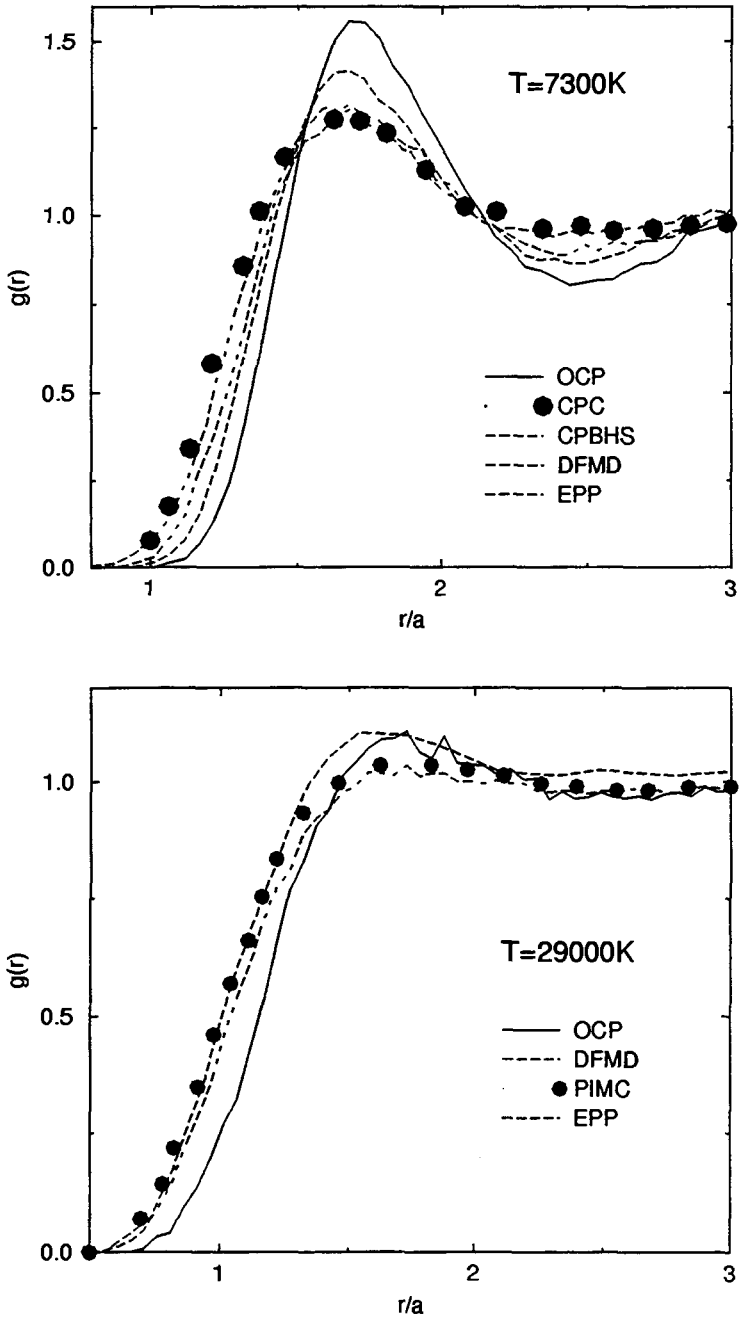
et $a = 0.885 a_B / \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{2/3}$

Chapitre 2 Résultats.

1 Structure

Afin d'analyser la structure du plasma, on calcule la fonction de distribution de paire $g(r)$.

Figure 40 Fonctions de distribution de paire à r_s=1 et T= 7300 et 29000 K.



A 7300 K (soit Γ=43), l'OCP, dans lequel les interactions proton-proton ne sont pas écrantées, donne la fonction de distribution de paire la plus structurée, avec un pic plus élevé. Les $g(r)$ obtenus

à l'aide du Car-Parrinello traditionnel le sont beaucoup moins. On notera au passage le bon accord entre nos simulations CP-BHS et celles de Kohanoff[62], réalisées sans pseudopotentiel, mais avec le potentiel de Coulomb (CPC). La structure prédite par DFMD est intermédiaire, ce qui tend à indiquer que l'écrantage y est plus faible que dans les simulations avec orbitales.

A 29000 K (Γ=10), il n'est plus question de comparer avec le Car-Parrinello, qui ne peut pas atteindre de telles températures. On fait alors appel aux calculs PIMC (Path Integral Monte Carlo) de Pierleoni et al.[107], qui décrivent précisément les électrons à température finie. On constate que l'accord est excellent, notamment en ce qui concerne la valeur de la plus faible distance d'approche. Il est vraisemblable qu'à de telles températures, il est indispensable de traiter les états excités pour reproduire correctement l'écrantage.

2 Diffusion

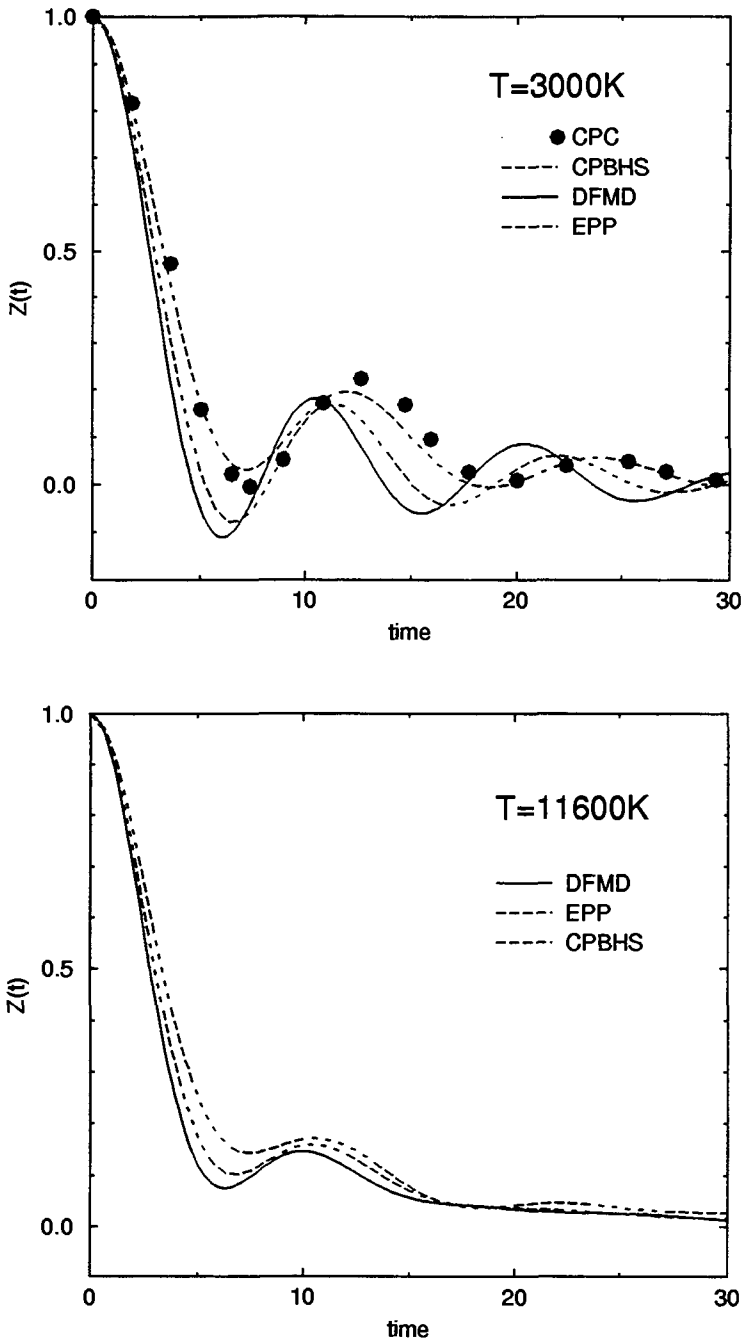
Comme l'a montré Hansen[108], le mouvement ionique individuel, décrit par la fonction d'autocorrélation des vitesses normalisée

$$Z(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0)\rangle}{\left\langle |\mathbf{v}(0)|^2 \right\rangle}$$

est gouverné, dans le cas de l'OCP, par un mode collectif à longue durée de vie, dont la fréquence est proche de la fréquence plasma ($\omega_P = (3/M_I)^{1/2} r_s^{-3/2}$). Ceci se traduit sur $Z(t)$ par un comportement oscillatoire amorti. On observe le même type de comportement pour DFMD, mais avec une fréquence propre nettement plus faible. Le même phénomène est observé pour les simulations Car-Parrinello.

Les résultats sont rassemblés sur la figure qui suit. La courbe correspondant à l'OCP n'a pas

Figure 41 Fonction d'autocorrélation des vitesses à 3000 et 11600 K.



été tracée. Elle montrerait des oscillations amorties de période $2\pi\omega_P$. Par comparaison, la période des oscillations DFMD et CP, est double, de l'ordre de $12\omega_P$, et correspond donc à une fréquence moitié. A 3000 K, les oscillations de la fonction d'autocorrélation des vitesses sont caractérisées par une fréquence plus faible (donc une période supérieure) et un amortissement plus important pour le Car-Parrinello (avec ou sans pseudopotentiel) que pour DFMD. A 11600 K, l'accord est meilleur, même si les oscillations DFMD restent moins amorties. Cependant, à cette température, les résultats

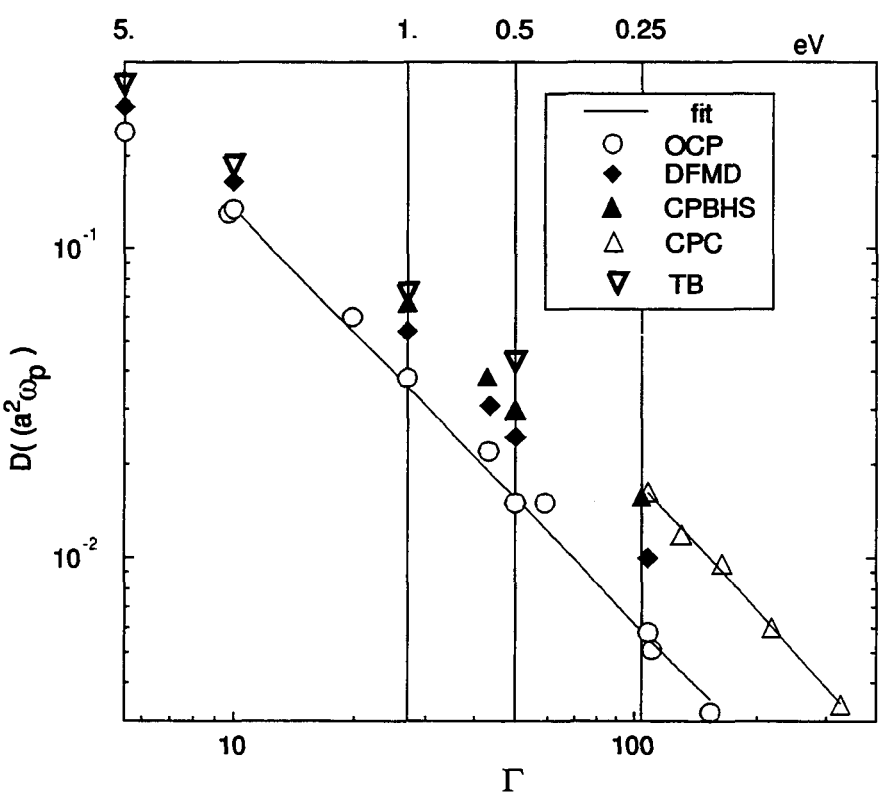
Table I Coefficients de diffusion à r_s=1 en fonction du paramètre de couplage Γ pour différents modèles..

		potentiels de paire		sans orbitale	calculs quantiques	
Γ	T	OCP	EPP	DFMD	TB	CP
	eV	$(a^2\omega_p)$		$(a^2\omega_p)$	$(a^2\omega_p)$	
104	0.26	0.006	-	0.010	-	0.016
50	0.5	0.015	0.030	0.025	0.043	0.030
43	0.63	0.020	0.036	0.031	-	0.038
27	1	0.038	0.065	0.054	0.072	0.067
10	2.5	0.134	0.167	0.164	0.186	-
5.4	5	0.239	0.367	0.288	0.338	-

Car-Parrinello doivent être considérés avec la plus extrême prudence, dans la mesure où les transferts d'énergie entre protons et électrons deviennent très importants, et le pas d'intégration en temps très faible, si l'on veut absolument faire l'économie d'un thermostat.

En intégrant la fonction d'autocorrélation des vitesses, on peut obtenir le coefficient de diffusion D, donné en unités réduites $a_I^2\omega_P$.

Figure 42 Coefficient de diffusion en unités réduites.



Nous avons tracé la forme analytique proposée par Hansen pour l'OCP[108] ($D = c.\Gamma^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1.35$et $c = 2.95$). Celle-ci donne une bonne approximation pour les "basses" températures ($T < 2eV$) et constitue une borne inférieure pour la valeur du coefficient de diffusion. Autre terme de comparaison, les calculs CPC de Kohanoff[62]. Aux basses températures, comme on peut s'y attendre, DFMD est nettement inférieur à CP. Par contre, la différence diminue avec la température, mais les coefficients calculés sont systématiquement plus faibles que les valeurs obtenues par Kwon et ses collaborateurs[103] à l'aide de simulations type liaisons fortes (Tight Binding). Comme l'on fait remarquer ces auteurs, à haute température, on tend vers les valeurs OCP.

On ajoutera qu'il semble délicat de juger quelle est la meilleure représentation de la réalité. On notera cependant (nous en avons fait l'expérience), que l'on peut très facilement surestimer la valeur des coefficients de diffusion dans les simulations de type Car-Parrinello, lorsque les transferts d'énergie entre ions et électrons ne sont plus contrôlés.

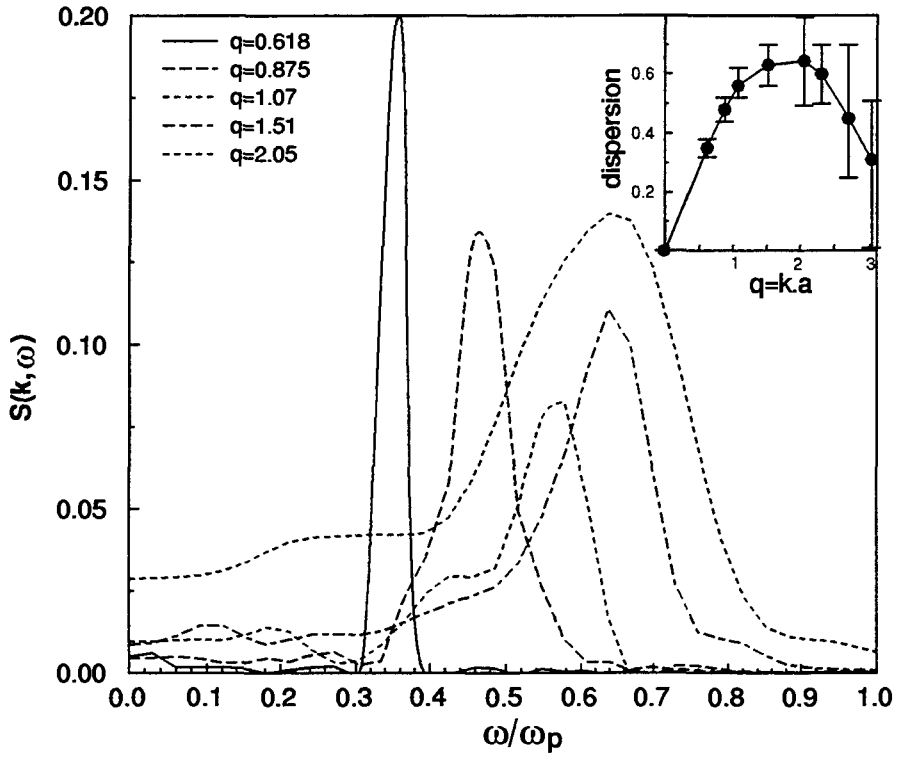
3 Modes collectifs

Une analyse plus fine des modes collectifs est révélée par le calcul du facteur dynamique de structure $S(k,\omega)$, que l'on obtient par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de charge:

$$F_{zz}(k,t) = \sum_{|\mathbf{k}|=k} \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k},t)\rho(-\mathbf{k},0) \rangle$$

La figure suivante rassemble les facteurs dynamiques de structure pour les plus faibles valeurs de k disponibles dans la boîte de simulation, ainsi que la relation de dispersion, très proche de celle obtenue par Kohanoff et Hansen[62], que l'on peut en tirer.

Figure 43 Facteur dynamique de structure pour q=ka=0.618, 0.875, 1.07, 1.51, 2.05 et 2.31, et en cartouche, relation de dispersion correspondante.



Comme l'ont déjà constaté plusieurs auteurs[109][62], l'écrantage transforme le mode de plasmon optique de l'OCP ($\omega \rightarrow \omega_P$ quand $k \rightarrow 0$) en un mode acoustique ($\omega \rightarrow 0$ quand $k- > 0$). L'amortissement, initialement indépendant de k, augmente considérablement aux grands vecteurs d'onde. Il semble que ce type de comportement est caractéristique de l'hydrogène métallique.

4 Conclusion.

On peut raisonnablement avancer qu'une dynamique moléculaire sans orbitale et relativement simple, comme DFMD, est parfaitement capable de rivaliser avec des modèles plus complexes et lourds pour calculer des grandeurs telles que l'écrantage, la diffusion et les modes collectifs dans un plasma d'hydrogène à des températures élevées ($T > 1eV$).

Même s'il peut sembler que l'utilisation d'un potentiel de paire effectif donne dans certains cas, d'aussi bons résultats, il est clair qu'on ne peut faire l'économie d'une description électronique, par exemple pour calculer l'équation d'état.

En outre, DFMD est beaucoup plus "économique" qu'un Car-Parrinello traditionnel, pour l'instant limité, de toute façon, par les transferts thermiques entre ions et électrons à haute température, ainsi que par l'impossibilité de traiter des états excités.

DFMD est donc à-même de donner sa pleine mesure dans l'étude de ce domaine limite que constituent les plasmas. Cependant, à basse température, il est clair qu'une forme fonctionnelle plus précise (et qui ne pénalise pas la rapidité) est nécessaire si l'on souhaite mieux approcher les méthodes orbitalaires, sans pour autant prétendre à rivaliser avec elles sur leur propre terrain.

V
Conclusion générale.

La métallisation de l'hydrogène sous pression a ceci de fascinant, qu'elle semble se dérober en permanence devant les outils formidables, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, qui ont été mis au point au cours des dernières décennies.

Les expériences de compression en cellule à enclumes de diamant, qui ont atteint des pressions record de 250 GPa ont permis d'explorer le diagramme de phases, mais n'ont pas mis en évidence de caractère métallique. On dispose maintenant, ce qui est important, d'une équation d'état valable à haute pression, mais c'est vraisemblablement de la détermination expérimentale de la structure qu'on doit beaucoup attendre. Quant-aux expériences de compression dynamique, nous avons vu que la récente revendication de la métallisation à 3000 K et 140 GPa mérite une analyse attentive et, dans l'état actuel des choses, soulève des interrogations.

Les simulations ont montré leurs limites, nous en avons discuté. Les plus précises d'entre elles s'accordent cependant à produire des structures ouvertes, peu propices à la métallisation. Peu d'entre elles semblent actuellement en mesure d'apporter des réponses indubitables, probablement parce-qu'elles reposent sur des schémas simples, qui semblent s'appliquer difficilement à l'hydrogène.

Une voie prometteuse est peut-être celle que nous avons parcourue: la "métallisation assistée" de l'hydrogène au sein d'un composé défini, en l'occurrence $Ar(H_2)_2$. En liaison avec l'expérience, nous avons montré, par une exploration *ab initio* détaillée, qu'on peut attendre cette métallisation, consécutive à une transition de phase gouvernée par l'argon, avant 300 GPa. Les résultats divergents, et parfois cacophoniques, des simulations réalisées sur l'hydrogène pur, nous permettront de rester prudents. Attendons le verdict de l'expérience, seul décisif.

Une excursion dans le domaine de la simulation des plasmas nous a permis de découvrir un autre aspect, non moins important, de la physique de l'hydrogène sous très haute pression, et nous a

donné l'occasion de confirmer que l'on est en droit de beaucoup attendre des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* sans orbitale pour décrire ces domaines relativement exotiques.

Tous ces sujets restent, bien entendu, ouverts, et l'hydrogène, le plus simple des éléments, a encore infiniment de choses à nous apprendre.

Pseudopotentiels utilisés.

1 Argon: Z=18 ; Z_V=8.

L	α_1	α_2	α_3	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
core	3.99	1.59		1.3617	-0.3617				
0	4.68	5.24	6.20	-4.0989	0.9527	0.1093	0.0794	-0.0531	-0.0074
1	2.71	3.93	6.08	-2.4637	-0.1425	0.1022	0.0422	-0.0133	-0.0072
2	4.52	5.51	5.94	0.0411	-0.7290	-0.1499	-0.3327	0.0202	0.0777

2 Hydrogène: Z=1 ; Z_V=1.

L	α_1	α_2	α_3	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
core	16.22	5.55		1.1924	-0.1924				
0	17.08	23.54	25.42	0.0950	-0.0842	-0.0443	-0.0519	0.0084	0.0122
1	1.71	3.86	8.08	-0.2475	-0.2727	-0.0301	-0.0094	-0.0291	0.0018
2	2.44	3.30	4.47	-0.6887	0.0913	-0.1809	-0.0881	-0.0541	0.0058

Pour l'utilisation numérique de ces tables de coefficients, on se reportera à [19].

B Ordres de grandeur de la durée des simulations.

L'ensemble des simulations présentées dans ce mémoire a été effectué sur un CRAY-YMP-4I. Leur durée variant beaucoup en fonction du volume de la maille, nous en donnons ici une valeur moyenne.

1 Dynamique Car-Parrinello traditionnelle.

Le programme de base nous a été donné par Roberto Car.

1. cellule $MgZn_2$ de 20 atomes; pour un pas d'intégration, 5".
2. cellule $MgZn_2$ de 80 atomes; pour un pas d'intégration, 5'.

2 Calculs électroniques avec échantillonnage de la zone de Brillouin.

Nous avons utilisé le programme PW, mis au point à Trieste par Stefano Baroni et collaborateurs, dans le cadre d'une collaboration avec le CECAM.

1. structure AlB_2 avec 5 atomes dans la maille:
   a. calcul d'énergie avec 200 points dans la ZB: 15'.
   b. relaxation avec 40 points dans la ZB: 2 heures.
2. structure $MgZn_2$ avec 20 atomes dans la maille:
   a. calcul d'énergie avec 100 points dans la ZB: 30' à 1h.
   b. relaxation avec 24 points dans la ZB: 30h.
   c. calcul du spectre de phonons: 50h.

C Publications.

1. L'étude, par des méthodes similaires, du bore liquide a donné lieu à une publication:
   "Structural and electonic properties of liquid Boron from a molecular dynamics simulation"
   N. Vast, S. Bernard et G. Zérah, *Phys. Rev. B*, 52(6), 4123, (1996)

2. Un article est soumis pour publication à *Europhysics Letters*:
   "Phase transition in $Ar(H_2)_2$: a prediction of molecular hydrogen organized in lamellar structures"
   S. Bernard, P. Loubeyre et G. Zérah.

3. Un article est soumis pour publication à *Phys. Rev. E*:
   "The dense hydrogen plasma: a comparison between models"
   J. Clérouin et S. Bernard.

Bibliographie

[1] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, (1985).

[2] G. Galli and A. Pasquarello. In M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors, *Computer Simulation in Chemical Physics*, NATO ASI, pages 261–313. Kluwer Academic Publishers, (1993).

[3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:864–870, (1964).

[4] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, A 140:1133, (1965).

[5] G. Zérah, J. Clérouin, and E. L. Pollock. *Phys. Rev. Lett.*, 69:446, (1992).

[6] J. Clérouin. Private communication.

[7] L. W. Wang and M. P. Teter. *Phys. Rev. B*, 45:13197, (1992).

[8] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 96:2155, (1992).

[9] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33:8822, (1986).

[10] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, and R. Car. *J. Chem. Phys.*, 99:9080–9089, (1993).

[11] S. Lundqvist and N. H. March. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas.* Physics of Solids and Liquids. Plenum Press, 1989.

[12] J. Clérouin, E. L. Pollock, and G. Zérah. *Phys. Rev. A*, 46:5130–5137, (1992).

[13] R. M. More. *Phys. Rev. A*, 19:1234, (1979).

[14] D. K. Remler and P. A. Madden. *Mol. Phys.*, 70(6):921, (1990).

[15] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda. *Phys. Rev. A*, 44:6334, (1991).

[16] P. E. Blöchl and M. Parrinello. *Phys. Rev. B*, 45(16):9413, (1992).

[17] M. E. Tuckerman and M. Parrinello. *J. Chem. Phys.*, 101:1302–1315, (1993).

[18] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13:5188, (1976).

[19] G. B. Bachelet, R. D. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26(8):4199–4228, (1982).

[20] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892, (1990).

[21] R. Car. In A. Polian, P. Loubeyre, and N. Boccara, editors, *Simple Molecular Systems at Very High Density*, NATO ASI, pages 455–476. Plenum Press, (1989).

[22] S. Nosé. *J. Chem. Phys.*, 81:511–519, (1984).

[23] M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5:3221–3240, (1993).

[24] M. E. Tuckerman and M. Parrinello. *J. Chem. Phys.*, 101:1316–1329, (1993).

[25] G. Galli and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 69:3547–3550, 1992.

[26] F. Gygi. *Phys. Rev. B*, 48:11692–11700, (1993).

[27] E. Smargiassi and P. A. Madden. *Phys. Rev. B*, 51:117–128, (1995).

[28] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, and M. Parrinello. *J. Phys. Chem. Solids*, 56:501–505, (1995).

[29] P. Focher, G. L. Chiarotti, M. Bernasconi, E. Tosatti, and M. Parrinello. *Europhys. Lett.*, 26(5):345–351, (1994).

[30] F. Mauri, R. Car, and E. Tosatti. *Europhys. Letters*, 24:431–436, 1993.

[31] A. Alavi, J. Kohanoff, M. Parrinello, and D. Frenkel. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2599–2602, (1994).

[32] D. Marx and M. Parrinello. *J. Chem. Phys.*, 104:4077–4082, (1996).

[33] E. Wigner and H. B. Huntington. *J. Chem. Phys.*, 3:764–770, (1935).

[34] T. W. Barbee, A. Garcia, and M. L. Cohen. *Nature*, 340:369–371, (1989).

[35] N. W. Ashcroft. *Nature*, 340:345–346, (1989).

[36] E. G. Browman, Yu. Kagan, and A. Kholas. *Soviet Physics JETP*, 35(4):783–787, (1972).

[37] H. K. Mao and R. J. Hemley. *Rev. Mod. Phys.*, 66:671–692, (1994).

[38] I. F. Silvera. *Rev. Mod. Phys.*, 52(2):393–452, (1980).

[39] H. K. Mao, A. P. Jephcoat, R. J. Hemley, L. W. Finger, C. S. Zha, R. M. Hazen, and D. E. Cox. *Science*, 239:1131, (1988).

[40] P. Loubeyre. rapport de synthèse du contrat DAM 1995.

[41] J. van Straaten and I. F. Silvera. *Phys. Rev.*, B 37:1989, (1988).

[42] I. F. Silvera. In A. Polian, P. Loubeyre, and N. Boccara, editors, *Simple Molecular Systems at Very High Density*, NATO ASI, pages 33–46. Plenum Press, (1989).

[43] L. Cui, N. H. Chen, S. J. Jeon, and I. F. Silvera. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3048–3051, (1994).

[44] L. Cui, N. H. Chen, and I. F. Silvera. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4011–4014, (1995).

[45] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, and L. W. Finger. article soumis à paraître dans *Nature*.

[46] R. J. Hemley. *Phys. Rev.*, B 42:6458–6470, (1990).

[47] T. S. Duffy, W. L. Vos, R. S. Zha, C.and J. Hemley, and H. K. Mao. *Science*, 263:1590–1593, (1994).

[48] T. W. Barbee, A. Garcia, M. L. Cohen, and J. L. Martins. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1150–1153, (1989).

[49] V. Natoli, R. M. Martin, and D. M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1601–1604, (1995).

[50] A. Alavi, M. Parrinello, and D. Frenkel. *Science*, 269:1252, 1995.

[51] V. Natoli, R. M. Martin, and D. M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1952–1955, (1993).

[52] W. J. Nellis, A. C. Mitchell, P. C. McCandless, D. J. Erskine, and S. T. Weir. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2937–2940, (1992).

[53] P. S. Hawke, T. J. Burgess, D. E. Duerre, J. G. Huebel, R. N. Keeler, H. Klapper, and W. C. Wallace. *Phys. Rev. Lett.*, 41:994–997, (1978).

[54] H. Chacham and S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, 66:64–67, (1991).

[55] H. K. Mao and R. J. Hemley. *Science*, 244:1462–1465, (1989).

[56] P. Loubeyre, R. LeToullec, and J. P. Pinceaux. *Phys. Rev.*, B 45:12844, (1992).

[57] M. I. M. Scheerboom and J. A. Schouten. *Phys. Rev. B*, 53:R14705–R14708, (1996).

[58] R. J. Hemley, Z. G. Soos, M. Hanfland, and H. K. Mao. *Nature*, 369:384–387, (1994).

[59] I. I. Mazin and R. E. Cohen. *Phys. Rev. B*, 52:R8597–R8600, (1995).

[60] E. Kaxiras, J. Broughton, and R. J. Hemley. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1138–1141, (1991).

[61] H. Nagara and T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.*, 68(16):2468–2471, (1992).

[62] J Kohanoff and J. P. Hansen. *ICTP*, (1995).

[63] R. J. Hemley and H. K. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, 61:857, (1988).

[64] H. Chacham, X. Zhu, and S. G. Louie. *Phys. Rev. B*, 46:6688–6699, (1992).

[65] H. K. Mao and R. J. Hemley. *Science*, 244:1462–1465, (1989).

[66] M. Hanfland, R. J. Hemley, and H. K. Mao. *Phys. Rev. B*, 43(10):8767–8770, (1991).

[67] N. H. Chen, E. Sterer, and I. F. Silvera. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1663–1666, (1996).

[68] R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, M. Hanfland, and V. Struzhkin. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1667–1670, (1996).

[69] H. E. Lorenzana, I. F. Silvera, and K. A. Goettel. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1901–1904, (1990).

[70] A. F. Goncharov, I. I. Mazin, J. H. Eggert, R. J. Hemley, and H. K. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2514–2517, (1995).

[71] N. W. Ashcroft. *Physics World*, 8:43–47, (1995).

[72] J. S. Tse and D. D. Klug. *Nature*, 378:595–597, (1995).

[73] A. L. Ruoff. *High Pressure Science and Technology*, (1996).

[74] D. Hohl, V. Natoli, D. M. Ceperley, and R. M. Martin. *Phys. Rev. Lett.*, 71:541–544, (1993).

[75] M. P. Surh, T. W. Barbee III, and C. Mailhiot. *Phys. Rev. Lett.*, 70:4090–4093, (1993).

[76] T. W. Barbee and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 44:11563–11568, (1991).

[77] S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1860–1863, (1996).

[78] R. Ladbury. *Physics Today*, May (1996).

[79] M. Ross. (1996). article soumis a publication.

[80] N. C. Holmes, M. Ross, and W. J. Nellis. *Phys. Rev. B*, 52:15835, (1995).

[81] W. R. Magro, D. M. Ceperley, C. Pierleoni, and B. Bernu. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1240–1243, (1996).

[82] R. J. Hemley and N. W. Ashcroft. *Nature*, 380:671–672, (1996).

[83] J. Kohanoff. Private communication.

[84] J. B. Friauf. *Phys. Rev.*, 29:34, (1927).

[85] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, and L. W. Finger. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 41:564, 1996.

[86] P. Loubeyre, R. LeToullec, and J. P. Pinceaux. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1360–1363, (1994).

[87] R. Stumpf, X. Gonze, and M. Scheffler. *rapport interne du Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft*, (1990).

[88] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425, (1982).

[89] X. Gonze, P. Kaeckel, and M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, 41(17):12264–12267, (1990).

[90] N. Trouiller and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43:1993, (1991).

[91] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, (1980).

[92] S. Baroni and R. Resta. *Phys. Rev. B*, 33:7017, (1986).

[93] H. Chacham and B. Koiller. *Phys. Rev. B*, 52:6147–6149, (1995).

[94] P. Loubeyre, M. Jean-Louis, R. LeToullec, and L. Charon-Gérard. *Phys. Rev. Lett.*, 70:178–181, (1993).

[95] M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell, and J. Xu. *J. Chem. Phys.*, 85:1028–1033, (1986).

[96] O. H. Nielsen and R. M. Martin. *Phys. Rev. B*, 32:3780–3805, (1985).

[97] W. J. Thompson. *Computers in Physics*, 8(2):161–165, (1994).

[98] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1989.

[99] R. A. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 19:6094, (1979).

[100]B. Siberchicot, S. Jobic, V. Carteaux, P. Gressier, and G. Ouvrard. *J. Phys. Chem*, 100:5863–5867, (1996).

[101]P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni. *Phys. Rev.*, B 43:7231–7242, (1991).

[102]J. I. Penman, Clérouin, and G. Zérah. *Phys. Rev. E*, 51:R5224, (1995).

[103]I. Kwon, L. A. Collins, J D. Kress, N. Trouillier, and D. L. Lynch. *Phys. Rev. E*, 49:R4771, (1994).

[104]M. Baus and J. P. Hansen. *Phys. Reports*, 59:1, (1980).

[105]F. Perrot. *Phys. Rev. A*, 20:586, (1979).

[106]J. M. Torrens. *Interatomic Potentials*. Academic Press, New York, 1972.

[107]C. Pierleoni, D. M. Ceperley, B. Bernu, and W. R. Magro. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2145, (1994).

[108]J. P. Hansen, I R. McDonald, and E. L. Pollock. *Phys. Rev. A*, 11:1025, (1975).

[109]J. L. Barrat, J. P. Hansen, and H. Totsuji. *J. Phys.*, C21:4511, (1988).