N° d'ordre : 248-2002

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I
Département de Physique des Matériaux

THÈSE

Pour l'obtention du :

Diplôme de Doctorat
Spécialité : Physique

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 16 Décembre 2002 par :

Guillaume FERLAT

Contributions expérimentale et numérique à l'étude de l'ordre local de liquides à haute température et sous haute pression

---

Directeur de thèse :

Alfonso SAN MIGUEL

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Eugène DUVAL	Examinateur
Monsieur Bertrand GUILLOT	Rapporteur
Monsieur Jean-Paul ITIÉ	Rapporteur
Monsieur Jean-Christophe SOETENS	Examinateur
Madame Hong XU	Examinatrice
Monsieur Emilio ARTACHO	Membre invité
Monsieur Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse

N° d'ordre : 248-2002

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I
Département de Physique des Matériaux

THÈSE

Pour l'obtention du :

Diplôme de Doctorat
Spécialité : Physique

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 16 Décembre 2002 par :

Guillaume FERLAT

Contributions expérimentale et numérique à l'étude de l'ordre local de liquides à haute température et sous haute pression

---

Directeur de thèse :

Alfonso SAN MIGUEL

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Eugène DUVAL	Examinateur
Monsieur Bertrand GUILLOT	Rapporteur
Monsieur Jean-Paul ITIÉ	Rapporteur
Monsieur Jean-Christophe SOETENS	Examinateur
Madame Hong XU	Examinatrice
Monsieur Emilio ARTACHO	Membre invité
Monsieur Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Physique des Matériaux (DPM) de l'Université Claude Bernard-Lyon I, dirigé par le docteur Alain Perez. Les expériences présentées ont été effectuées à l'E.S.R.F. (European Synchrotron Research Facility) de Grenoble. La mise en oeuvre d'une partie des simulations de dynamique moléculaire présentées a été l'objet de séjours au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université Bordeaux-I.

J'exprime mes sincères remerciements à Jean-Paul Itié, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire de Physique des Milieux Condensés à Paris, et à Bertrand Guillot, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Physique théorique des Liquides à Paris, de m'avoir fait l'honneur de rédiger un rapport sur ce travail.

J'aimerais remercier l'ensemble des examinateurs de ce travail, en particulier, le Dr Emilio Artacho, membre invité de ce jury, pour s'être déplacé depuis Cambridge, et le Professeur Eugène Duval pour avoir présidé le jury.

Je remercie très vivement et très chaleureusement Alfonso San Miguel, Maître de Conférences au DPM, qui a dirigé ce travail. Outre ses compétences expérimentales, son sens physique, son esprit inventif et dynamique, et ses qualités humaines font de lui un directeur compétent et attachant.

Les motivations de ce travail et l'approche utilisée sont pluri-disciplinaires ; elles me donnent le plaisir de remercier un nombre important de collaborateurs.

L'étude des solutions aqueuses supercritiques m'amène à remercier Isabelle Daniel, Maître de Conférences au Laboratoire de Sciences de la Terre de l'université Claude Bernard-Lyon I, ainsi que Jean-Louis Hazemann, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, avec qui les expériences ont été préparées et réalisées.

Dans l'optique de combiner la spectroscopie d'absorption de rayons X à des calculs de dynamique moléculaire, deux courts séjours au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université Bordeaux-I ont été effectués pour travailler avec le professeur Philippe Anthony Bopp et le docteur Jean-Christophe Soetens. Je tiens à les remercier tous deux vivement pour leur accueil et pour le travail effectué. Une partie des simulations présentées dans ce travail a été réalisée par Jean-Christophe Soetens. La combinaison des techniques mise en place a guidée l'ensemble du travail de cette thèse. J'aimerais de plus remercier, le docteur Marcel Besnard et à travers lui, le GDR 1880 *Physico-Chimie en milieu supercritique*, pour avoir rendu possible le financement de ces séjours.

Dans le cadre de l'étude des liquides semi-conducteurs InSe, je remercie Xavier Blase, Chargé de Recherche CNRS au DPM, et Hong Xu, Maître de Conférences au DPM, pour m'avoir introduit aux techniques de calculs *ab-initio*. Je les remercie également, ainsi que le docteur Vladimir Timoshevskii, en séjour post-doctoral au laboratoire, pour l'aide qu'ils m'ont apporté en effectuant des calculs sur la phase solide de InSe : Xavier Blase a réalisé des calculs par une méthode de *quasi-particules* (GW), Vladimir Timoshevskii a effectué des calculs *tous-électrons* (par la méthode FLAPW), et Hong Xu une partie des calculs réalisés dans le cadre de la fonctionnelle de la densité. Je remercie particulièrement Hong Xu, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce sujet (liquides semi-conducteurs) et pour son investissement dans la mise en oeuvre des simulations de dynamique moléculaire.

Rien n'aurait été possible, d'un point de vue expérimental, si nous n'avions bénéficié des échantillons solides InSe, préparés par le professeur Vicente Muñoz-Sanjose (Departament de Física Aplicada i Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, Espagne). De plus, l'expertise de Domingo Martínez-García (du même laboratoire) sur le dispositif haute pression de la presse Paris-Edimbourg a été essentielle dans la réussite des expériences. Je les remercie tous deux très chaleureusement.

Je remercie les responsables des lignes de lumière utilisées à l'E.S.R.F. (BM32 et BM29), Jean-Louis Hazemann et Michael Borowski, ainsi que Denis Testemale pour son aide.

Pour la concision du manuscrit, l'une des thématiques abordées au cours de ces trois années n'a pas été présentée (alliages liquides mercure-rubidium). Je remercie cependant le professeur Toshio Itami et le docteur Akitoshi Mizuno (de l'université d'Hokkaido, Sapporo, Japon) pour m'avoir fait participer aux expériences périlleuses réalisées à l'E.S.R.F. et à l'I.L.L. (Institut Laue Langevin) de Grenoble.

Je remercie Jean-François Jal, Maître de Conférences, pour sa contribution à la mise en oeuvre de cette thèse. Je le remercie également, ainsi que Anna Aouizerat, Maître de Conférences, pour l'aide apportée au cours des expériences réalisées à l'E.S.R.F et à l'I.L.L. L'aide technique de Julien Doglioni est également remerciée.

Remerciements à mes collègues d'enseignement, parmi lesquels Bernard Chambon, Ghassan Wannous et Anna Aouizerat.

Enfin, je remercie pour différentes choses Cécile Cottin-Bizonne, Jean Colombani et tout particulièrement Benjamin Cross et Laetitia Mattioni.

En dépit de mon aversion à évoquer des aspects extra-scientifiques, je voudrais évoquer une pensée pour Ingrid Dreveny. De plus, ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans Zoher Gueroui.

Enfin, je ne peux terminer sans évoquer une pensée toute particulière pour mon père. Il n'est pas possible de trop le remercier ...

Table des matières

Introduction **xi**

1 Spectroscopie d'absorption X et simulations de dynamique moléculaire **1**

1.1 La spectroscopie d'absorption de rayons X 1

1.1.1 Introduction 1

1.1.2 Principe général 2

1.1.3 Formulation mathématique 3

Excitations multi-électroniques 4

Pertes inélastiques 4

1.1.4 Étapes du calcul d'un spectre EXAFS 4

Expression du signal EXAFS 5

Moyenne d'ensemble des signaux 6

1.1.5 Analyse de systèmes désordonnés 8

Méthodes d'ajustement *classiques* 9

Ajustement contraint des g(r) : la méthode GNXAS 9

Autres méthodes ? 10

1.1.6 Aspects expérimentaux 11

Préparation des échantillons 11

Acquisition du signal 11

Extraction du signal EXAFS 12

Quelques détails supplémentaires 12

1.1.7 Démarche suivie et outils utilisés dans ce travail pour l'extraction et l'analyse des spectres 13

1.2 Les simulations de dynamique moléculaire 14

1.2.1 Principe de la méthode 14

1.2.2 Simulations de dynamique moléculaire *classique* 14

1.2.3 Simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* 15

1.2.4 Propriétés calculées 18

2 Les solutions salines aqueuses supercritiques 21

2.1 Introduction 21

2.1.1 Généralités sur la structure de l'eau en conditions ambiantes 22

2.1.2 Évolution de la structure de l'eau en conditions de haute température et pression 24

2.1.3 Généralités sur la solvatation ionique en conditions ambiantes 26

2.1.4 Évolution de la solvatation ionique en conditions de haute température et pression 28

2.2 Motivations de notre étude 30

2.2.1 Choix des systèmes d'études 30

2.2.2 Une étude *différentielle* par substitution du cation 31

2.2.3 Les conditions thermodynamiques explorées 32

2.3 Expérimental : spectroscopie d'absorption de rayons X 33

2.3.1 Le dispositif haute pression-haute température 33

2.3.2 Conditions d'acquisitions des spectres 34

2.3.3 Extraction des signaux EXAFS 36

2.4 Calculs : simulations de dynamique moléculaire 41

2.4.1 Modèle utilisé 41

2.4.2 Résultats des simulations 43

Comparaison des électrolytes entre eux : hydratation 44

Comparaison des électrolytes entre eux : appariement 44

2.4.3 Discussion 45

2.5 Combinaison MD-EXAFS 57

2.5.1 Génération de signaux MD-EXAFS à partir des g(r) 57

Détails techniques 57

Calculs des différentes contributions au signal 57

Comparaison des spectres MD-EXAFS entre électrolytes 60

2.5.2 Confrontation calculs-expériences : exploitation combinée des résultats 60

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : conditions supercritiques 65

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : conditions ambiantes 67

2.6 Conclusions et perspectives 68

3 Structure et propriétés électroniques des liquides semiconducteurs $In_{1-x}Se_x$ 71

3.1 Introduction 71

3.1.1 Fusion des semi-conducteurs : ordre local et propriétés électroniques 71

3.1.2 Évolutions des propriétés structurales et électroniques avec la température et/ou la pression 73

3.1.3 Motivations de cette étude et choix du système 74

Les systèmes III-VI 74

Choix des systèmes étudiés et des outils utilisés 76

Partie I : Liquides $In_{1-x}Se_x$ à pression ambiante 78

3.2 Étude expérimentale par la spectroscopie d'absorption X 78

3.2.1 Préparation des échantillons 78

3.2.2 Dispositif expérimental utilisé pour les études à pression ambiante 78

3.2.3 Acquisition des spectres 79

3.2.4 Évaluation *in-situ* de la composition des échantillons 80

3.2.5 Évolution des seuils d'absorption et des spectres XANES 81

3.2.6 Spectres EXAFS 84

Extraction des signaux 84

3.3 Calculs : simulations de Dynamique Moléculaire *ab-initio* 88

3.3.1 Principe des simulations : le code SIESTA 88

Construction de la base LCAO 88

Autres paramètres de calculs 89

3.3.2 Construction des pseudopotentiels 89

Construction : généralités 89

Construction : détails techniques 90

3.3.3 Tests des pseudo-potentiels et des paramètres de simulations : InSe solide sous pression 91

3.3.4 Simulations des liquides $In_{80}Se_{20}$ et $In_{50}Se_{50}$ près du point de fusion 92

Mise en oeuvre des simulations : détails techniques 92

Quelques tests supplémentaires en phase liquide 93

Comparaisons aux données expérimentales de diffusion de neutrons (InSe) . . . 94

Résultats : structure d'InSe liquide près de la fusion 97

Résultats : comparaison de la structure des liquides InSe et $In_{80}Se_{20}$ 99
Résultats : propriétés électroniques 100
3.4 Combinaison MD-EXAFS 104
3.4.1 Confrontation calculs-expériences 104
3.4.2 Exploitation combinée calculs-expériences 105
Affinement du modèle structural obtenu des simulations : $In_{80}Se_{20}$ 107
Affinement du modèle structural obtenu des simulations : InSe 110
Comparaison des systèmes 112
Partie II : Étude du liquide InSe à haute pression et haute température 115
3.5 Étude HP-HT expérimentale 115
Préparation des échantillons 115
3.5.1 Dispositif expérimental utilisé pour les études à hautes pressions 115
La presse *gros volume* Paris-Edimbourg 115
Confinement des échantillons : la méthode *sarcophage* 117
3.5.2 Acquisition des spectres et calibration de la pression 117
3.5.3 Conditions thermodynamiques explorées 118
3.5.4 Spectres à hautes pressions et hautes températures 120
3.6 Simulations du liquide $In_{50}Se_{50}$ en conditions de haute pression et haute température . 124
Résultats : structure 126
Résultats : propriétés électroniques 129
3.6.1 Combinaison MD-EXAFS 130
3.7 Conclusions 132

A Électrolytes aqueux : étude MD-EXAFS du désordre structural 135
A.1 Génération de signaux MD-EXAFS à partir des configurations instantanées 135
A.1.1 Détails techniques 135
A.2 Comparaison des méthodes MD-EXAFS 137
A.3 Caractérisation du désordre structural 137

B Électrolytes aqueux : comparaison des résultats obtenus avec d'autres études 145
B.1 Conditions ambiantes 145
B.2 Conditions supercritiques 149

C Étude de InSe solide en conditions ambiantes et sous pression **153**

C.1 Résumé 153

C.2 Introduction 154

C.3 Méthodes *ab-initio* mises en oeuvres 155

C.4 Détails techniques 155

C.5 Résultats à pression ambiante 156

C.6 Structure et propriétés électroniques de InSe sous pression 159

C.7 Conclusions 162

Publications **173**

Introduction

Les premières études structurales de liquides au niveau atomique coïncident, d'un point de vue expérimental, avec l'apparition et le développement des techniques de diffusion de neutrons. Un grand nombre de liquides *simples* ont ainsi pu être étudiés, ouvrant la voie à une connaissance de plus en plus fine des interactions inter-atomiques. Depuis, des systèmes de plus en plus complexes (colloïdes, polymères, liquides biologiques, liquides confinés, ...) ont été étudiés. Les liquides supposés simples n'ont pour autant jamais été complètement délaissés, notre connaissance de ces systèmes restant encore très imparfaite. Chaque avancée significative dans le développement des sources de rayonnement ou des techniques expérimentales renouvelle l'intérêt qui leur est porté, dans le but d'explorer des problématiques auparavant inabordables.

En particulier, les conditions thermodynamiques auxquelles nous nous intéresserons dans ce travail et les problématiques sous-jacentes restent autant de challenges. Aux contraintes expérimentales imposées par les conditions de haute température et haute pression sur les dispositifs de confinement de l'échantillon (cellules résistantes à la corrosion, aux hautes pressions, ...), s'ajoutent des exigences propres aux systèmes désordonnés, pour lesquels le rapport du signal sur bruit est en général faible (cellule adaptée au rayonnement utilisé, minimisation des sources d'erreur, ...). Si l'on ajoute à cela, le caractère *statistique* de la structure des liquides, on comprend que le couplage de l'étude expérimentale à une approche numérique est crucial.

Les simulations numériques, et parmi elles la dynamique moléculaire (MD) ont connu un essor considérable en physique des liquides ces trente dernières années et constituent à présent une troisième voie de la méthodologie scientifique, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie. Leur intérêt essentiel est de permettre, à partir des propriétés microscopiques du système (c'est à dire les interactions entre constituants), l'évaluation de propriétés macroscopiques (observables ou non expérimentalement) via les outils de la mécanique statistique. Ce lien rend possible une confrontation avec l'expérience des modèles théoriques utilisés et/ou l'obtention de propriétés difficilement mesurables expérimentalement. Enfin, leur aide à la compréhension et à l'interprétation de résultats expérimentaux peut s'avérer essentielle, comme il le sera illustré tout au long de ce travail.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à des solutions aqueuses d'électrolytes. Leur ubiquité dans la vie de tous les jours, leur importance dans un certain nombre de processus biologiques ou géophysiques les rendent fascinants. Près des volcans sous-marins, l'eau, devenant supercritique pourrait avoir joué un rôle clef dans l'apparition de la vie. Elle constitue par ailleurs un milieu de réaction écologique et économique pour l'oxydation de déchets organiques.

Pour autant, les études expérimentales de ces solutions en conditions supercritiques restent très

limitées. La motivation première de cette étude est de caractériser les changements de la structure d'hydratation des ions dans ces conditions, et plus particulièrement de quantifier le degré d'association ionique. Ces aspects sont en effet essentiels pour comprendre la solubilité de ces espèces, présentes à l'état de trace dans la croûte terrestre. L'association ionique (sous la forme de paires ou de complexes), événement supposé jouer un rôle clef dans la formation de gisements métallifères en profondeur, est prédite par un grand nombre de modèles théoriques ou numériques. La présence d'entités ioniques à haute température est de plus perceptible expérimentalement, de manière très indirecte, au travers de mesures thermodynamiques ou de mesures de propriétés de transport (*e.g.* conductivité électrique). Cependant, au moment de commencer ce travail de thèse, il n'existait pour ainsi dire aucune caractérisation structurale d'un point de vue expérimental de ces entités. Ceci tient, en partie, aux contraintes imposées par les conditions thermodynamiques sur les dispositifs de confinement, mais aussi à la complexité du système : le nombre d'espèce en présence (molécules d'eau et ions) rend les études par diffusion (neutrons, rayons X) particulièrement difficiles. La substitution isotopique (dans le cas des neutrons) ou la diffusion anomale sont des voies prometteuses. Néanmoins, les conditions de concentration étudiées dans ce travail ne permettent pas, à ce jour, leur utilisation de manière réaliste. La spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS) permet l'obtention d'une information structurale *locale* et chimiquement *sélective*. Ces spécificités rendent la technique la plus adaptée, à ce jour, à l'étude de solutions complexes faiblement concentrées. L'interprétation des résultats ne pourra se passer, néanmoins, du renfort fourni, dans ce travail, par des simulations de dynamique moléculaire.

Nous nous intéresserons ensuite à la structure et aux propriétés électroniques d'un ensemble de liquides binaires, les mélanges $In_{1-x}Se_x$. Les études structurales des liquides de type III-VI, auxquels appartiennent ces mélanges, sont très spartiates et les techniques utilisées (diffusion de neutrons, diffusion anomale de rayons X) ont montré là-aussi leurs limites. L'outil expérimental utilisé dans ce travail sera la spectroscopie d'absorption X. La description des changements dans les liaisons et dans les propriétés électroniques de ces systèmes nous amènerons à utiliser, comme outil supplémentaire, des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*. L'objectif de cette partie est la compréhension des mécanismes de la métallisation dans ces liquides semi-conducteurs. Cette étude se fera en deux temps.

Nous nous intéresserons d'abord à la transition semi-conducteur/métal induite par la variation en concentration des systèmes $In_{1-x}Se_x$ liquides. L'Indium liquide est métallique, le Sélenium est le prototype du liquide semi-conducteur : une gamme de comportement riche et variée est obtenu par mélange de ces composants. Les résultats structuraux obtenus seront corrélés à l'évolution de la conductivité dans le régime de concentration étudié. Puis, nous porterons notre attention sur les mécanismes de la transition semi-conducteur/métal induite par les conditions extrêmes de température et pression dans le système InSe liquide. La motivation de cette étude est une meilleure compréhension des liens entre propriétés structurales et électroniques dans ces systèmes de type *iono-covalent*.

Le chapitre 1 décrit les techniques utilisées : la spectroscopie d'absorption X d'une part, les simulations de dynamique moléculaire (classiques et quantiques) d'autre part. Il est vu de plus, dans ce chapitre, comment ces techniques peuvent être combinées. Cette approche constitue le fil directeur de ce travail : dans l'ensemble des systèmes étudiés, la combinaison MD-EXAFS s'est avérée essentielle

pour l'obtention des résultats.

Le chapitre 2 présente une étude comparative de solutions aqueuses ioniques (KBr, RbBr, CsBr) dans une gamme de conditions permettant l'approche de la zone dite *supercritique* depuis les conditions ambiantes. L'accent est mis sur la problématique de l'appariement des ions dans les conditions supercritiques. Une méthodologie expérimentale utilisant l'EXAFS est proposée pour la mise en évidence de ce phénomène. Les simulations MD sont utilisées pour quantifier les résultats. L'évolution de l'hydratation des ions est discutée et amène à l'obtention de résultats expérimentaux nouveaux.

Le chapitre 3 se décompose en deux parties : la première présente les résultats obtenus sur les liquides semiconducteurs $In_{1-x}Se_x$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 0.5$) ; la deuxième partie présente quelques résultats prospectifs de l'évolution sous pression du liquide InSe jusqu'à quelques GPa.

Les annexes A et B sont en rapport avec le chapitre 2. L'annexe C est liée au chapitre 3.

L'annexe A revient sur l'étude MD-EXAFS des solutions aqueuses du chapitre 2 en utilisant une méthodologie différente. Il en ressort des considérations générales sur l'étude des systèmes désordonnés par EXAFS. En particulier, les contradictions observées dans la littérature sur le nombre d'hydratation de ces ions en supercritique sont levées.

L'annexe B synthétise les résultats expérimentaux et numériques connus sur la structure d'hydratation des ions étudiés.

L'annexe C présente une étude haute pression de la phase solide de InSe par différentes méthodes *ab-initio*.

Chapitre 1

La spectroscopie d'absorption de rayons X et les simulations de dynamique moléculaire : une utilisation combinée

Ce chapitre présente brièvement les techniques utilisées dans ce travail : la spectroscopie d'absorption de rayons X d'une part, les simulations de dynamique moléculaire, d'autre part. L'accent est mis sur les atouts de la combinaison de ces techniques.

1.1 La spectroscopie d'absorption de rayons X

1.1.1 Introduction

La spectroscopie d'absorption X (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) est devenue au cours des 20 dernières années un outil privilégié d'étude de l'ordre local, dans les solides et dans les systèmes désordonnés (amorphes et liquides). En illuminant le système par un rayonnement X d'énergie convenablement choisie, un électron issu d'un niveau profond (K, L, ...) d'une espèce atomique donnée, est excité. Le photo-électron ainsi *libéré*, en diffusant dans les potentiels des atomes avoisinant, donne lieu à un phénomène d'interférence quantique (entre l'onde photo-électronique et les ondes électroniques des atomes voisins). De cette figure d'interférence, visible dans les spectres d'absorption, il est alors possible de remonter aux distances et distributions moyennes de voisins de l'espèce absorbante[1].

L'information obtenue est donc *locale* et *sélective* (le choix de l'énergie du rayonnement incident conditionne le choix de l'espèce atomique absorbante). Ces caractéristiques font de la spectroscopie d'absorption X un outil à la fois concurrentiel et complémentaire des techniques de diffusion (neutrons, rayons X).

De plus, la relative simplicité du formalisme traditionnellement utilisé pour l'analyse des données

[1] Le phénomène, observé dès 1920, ne reçut une interprétation solide, établissant sa relation avec la structure atomique locale et l'importance de la transformée de Fourier du signal, qu'au début des années 1970. Cette étape qui coïncida avec l'avènement de sources de rayons X très intenses, le rayonnement synchrotron, permit un développement important de la technique (pour une revue historique de la technique, voir par exemple [1]).

a rendu la technique très populaire. Nous verrons cependant que l'étude des systèmes désordonnés requiert certaines précautions d'analyse.

Il n'est pas question de décrire dans tous ses détails et subtilités la spectroscopie d'absorption de rayons X. Nous renvoyons pour cela le lecteur aux revues [2, 3]. Nous ne présentons que certains aspects de la technique, en mettant l'accent sur les points plus particulièrement liés à l'étude de la matière désordonnée. Nous nous appuyons pour cela sur une revue récente consacrée à l'EXAFS dans les liquides [4].

1.1.2 Principe général

L'absorption est le processus dominant d'interaction avec la matière dans le domaine d'énergie des rayons X (100 eV à 100 keV). Le processus de photo-absorption peut être décomposé de la façon suivante : une sonde primaire, un photon de haute énergie, interagit avec un atome particulier au sein d'un environnement donné. Au-dessus du seuil d'absorption, le photon excite un électron de coeur vers un état du continuum (états quasi-libres au-dessus du niveau de Fermi ayant la symétrie requise par les règles de sélection dipolaires) ; le photo-électron ainsi généré joue alors le rôle de sonde secondaire : sa fonction d'onde s'étend hors de l'absorbeur et interagit avec les atomes environnant.

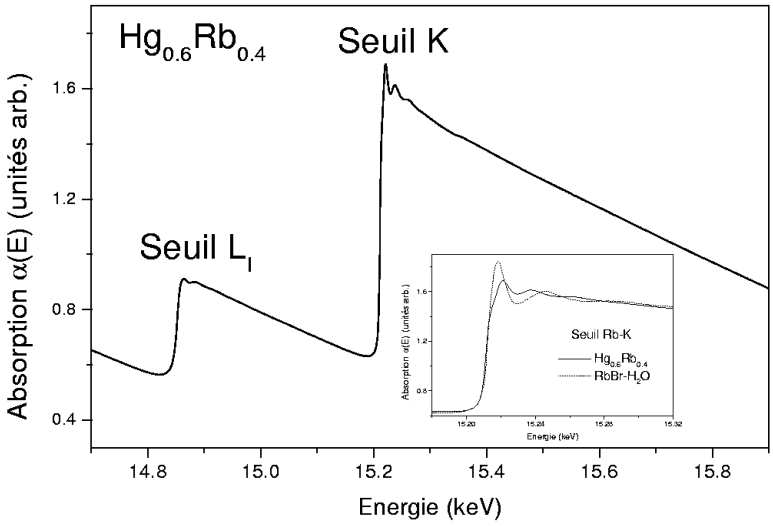

FIG. 1.1 – Spectres d'absorption acquis au seuil L_I du Mercure et au seuil K du Rubidium dans l'alliage liquide $Hg_{0.6}Rb_{0.4}$. Dans l'encadré, spectres acquis au seuil K du Rubidium dans deux liquides différents, illustrant la sensibilité du phénomène d'interférence à l'environnement de l'absorbeur (Rb) : dans $Hg_{0.6}Rb_{0.4}$, Rb est solvaté par des complexes Hg_n [5], dans la solution saline RbBr – H_2O, Rb est hydraté par environ 6 molécules d'eau (spectre fourni par J. L. Hazemann).

L'allure d'un spectre d'absorption d'un élément, à un seuil donné, (figure 1.1) correspond aux situations suivantes :

- Avant le seuil de résonance, l'absorption est due aux autres éléments de l'échantillon et/ou à l'absorption atomique d'autres niveaux moins profonds. Elle décroît régulièrement.

- Dans la région du seuil, des transitions vers les premiers états inoccupés deviennent possibles et une montée brusque de l'absorption est observée. Cette région contient une information sur l'état électronique du système.
- Après le seuil, le photo-électron acquiert une énergie cinétique qui lui permet *d'évoluer* hors de l'atome. Les modulations de l'absorption résultent de l'interférence entre l'onde sortante et les ondes diffusées par les atomes proches, sur le site de l'atome absorbeur.

La variation du libre parcours moyen (lpm) du photo-électron en fonction de son énergie cinétique, due aux pertes inélastiques (voir partie suivante), amène à distinguer deux parties dans la région après le seuil :

- de quelques eV à 30-100 eV au-dessus du seuil : Le lpm est grand (entre une et quelques dizaines d'angströms). L'électron effectue des diffusions multiples qui rendent les calculs et l'interprétation dans cette région particulièrement complexes ; c'est la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).
- de 25 eV à quelques centaines d'eV après le seuil : Le lpm est faible et varie continûment avec l'énergie du photo-électron, de 5 à 10 Å. La diffusion est dominée par des chemins simples (aller-retour sur l'absorbeur) ; c'est la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). C'est essentiellement cette limitation (valeurs finies et faibles du lpm de l'électron) qui rend l'EXAFS insensible aux atomes situés au-delà de 5-10 Å.

La durée du processus d'absorption est de l'ordre de 10^{-20} s, la durée de vie du trou profond et le temps de relaxation du cortège électronique de l'ordre de 10^{-16} s, la durée de vie du photo-électron dans la matière condensée de l'ordre de 10^{-15} s.

1.1.3 Formulation mathématique

L'absorption est due à l'entrée en résonance de l'énergie du rayonnement incident avec les niveaux électroniques d'un atome donné.

La probabilité de transition entre l'état initial et l'état final (excité) du système fait intervenir le calcul sur ces états des éléments de matrice de l'Hamiltonien d'interaction électron-photon ($\mathrm{H_{int}} = \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{m}}\mathbf{A}(\mathrm{r}) \cdot \mathbf{p}$ où $\mathbf{p}$ est l'impulsion de l'électron et $\mathbf{A}(r)$ le potentiel vecteur du photon), pour tous les électrons du système. Le calcul de cette probabilité est effectué dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps (limitée au premier ordre), et en réduisant le problème du système à n-électrons à un calcul effectif (auto-consistant) à un électron. La section efficace d'absorption, directement proportionnelle à la probabilité de transition, peut alors se mettre sous la forme :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{\mathrm{f}} |\langle \mathrm{i}|\epsilon \cdot \mathbf{r}|\mathrm{f}\rangle|^2 \delta((\mathrm{E_f} - \mathrm{E_i}) - \hbar\omega) \tag{1.1}$$

où α est la constante de structure fine, $\hbar\omega$ l'énergie du photon, $|\mathrm{i}\rangle$ et $|\mathrm{f}\rangle$ la fonction d'onde (à un électron) de l'état initial et final, respectivement. La sommation porte sur tous les niveaux $|\mathrm{f}\rangle$ qui conservent l'énergie. Dans cette expression, l'approximation dipolaire de l'Hamiltonien d'interaction a été utilisée (*i.e.* les variations spatiales de $\mathbf{A}$ ont été négligées) ; ϵ est le vecteur polarisation du

photon. Cette approximation impose des règles de sélection sur la transition[2].

L'état $|i\rangle$ est un niveau profond (*e.g.* niveau K) ; l'état $|f\rangle$ une combinaison linéaire d'une onde sortante et d'ondes diffusées par les potentiels des atomes environnant. C'est donc la présence de voisins qui donne lieu au phénomène d'interférence (EXAFS) visible après le seuil.

Excitations multi-électroniques

La théorie *à un électron* utilisée ci-dessus distingue le photo-électron du reste du cortège électronique supposé *passif*. Néanmoins, les calculs précédents sont capables de prédire l'existence d'éléments de matrice non négligeables associés à des configurations finales dans lesquelles un ou plusieurs électrons sont excités, en plus du canal d'excitation principal. Ces excitations additionnelles peuvent être limitées aux niveaux internes de l'atome (processus *shake-up*) ou conduirent à l'éjection d'un électron secondaire (processus *shake-off*). Ce dernier cas contribuera de manière complexe au fond d'absorption (en y ajoutant une sorte de *réplique* de l'excitation principale, décalée de la valeur de l'énergie d'excitation). Ces phénomènes donnent lieu, d'autre part, à une réduction de l'amplitude des oscillations EXAFS par rapport aux prédictions de la théorie à un électron (elles constituent des *pertes intrinsèques*). Leur contribution ne représente que quelques pourcents de la voie d'excitation principale. Néanmoins, dans le cas des liquides pour lesquels le signal structural est lui-même faible, la prise en compte de ces effets s'avère, en général, essentielle.

Pertes inélastiques

Aux *pertes intrinsèques* discutées ci-dessus s'ajoutent des *pertes extrinsèques* dues aux effets à n-électrons impliquant le reste du système (les électrons des atomes avoisinant l'absorbeur) tels que des excitations collectives de plasmon. Ces diffusions inélastiques détruisent la cohérence de l'état excité du photo-électron de telle manière qu'il ne contribue plus au phénomène d'interférence (EXAFS). Ces effets donnent donc lieu, de fait, à l'existence d'une valeur finie du libre parcours moyen du photo-électron. Ceci est pris en compte par l'introduction d'un terme imaginaire dans les potentiels de diffusion des voisins[3].

1.1.4 Étapes du calcul d'un spectre EXAFS

Nous décrivons très brièvement les quelques éléments clefs permettant, en pratique, le calcul du signal d'interférence EXAFS, en partant d'un environnement donné. Considérons pour cela que nous disposions d'une configuration atomique *instantanée* d'un système quelconque, composé de différentes espèces atomiques (cette configuration est obtenue par exemple par une simulation de dynamique moléculaire).

[2] Les moments angulaires de l'état initial et final doivent vérifier $\delta l = \pm 1$, $\delta j = \pm 1$.

[3] Ce potentiel diffère significativement de ceux utilisées pour les calculs d'états fondamentaux, du fait de la nature *excitée* de l'état du photo-électron. Dans un esprit proche de l'approximation de la densité locale (LDA), ce potentiel est construit par la somme d'un terme Coulombien et d'un terme d'énergie propre de l'électron correspondant au déplacement dans un gaz d'électrons uniforme. La forme fonctionnelle traditionnellement utilisée est celle proposée par Hedin-Lundqvist, appropriée aux calculs hautes énergies.

Une fois la forme fonctionnelle du potentiel de diffusion choisie, il est nécessaire de construire la distribution de charges entourant l'élément absorbeur. Idéalement, celle-ci peut être obtenue à partir d'un calcul auto-consistant de structure électronique (prenant en compte les effets de relaxation du trou profond). Ces calculs ne font aucune approximation sur l'allure de la densité de charge et incluent toutes les modifications induites par les interactions avec les voisins. En pratique, le coût en temps de calculs de ce type d'approche n'est pas nécessairement justifié pour les calculs EXAFS. Une approche plus simple consiste à placer la densité de charge atomique de l'élément neutre sur chaque centre atomique, et à calculer la distribution de charge totale autour de chaque atome par simple superposition des charges ainsi placées (prescription de Mattheiss [6]). En fait, l'immense majorité des calculs EXAFS utilisent cette dernière approche.

La distribution de charges, et donc les potentiels de diffusion, étant maintenant déterminée, l'évolution du photo-électron est décrite par l'équation de Schrödinger. Cette résolution est traditionnellement effectuée dans le cadre de l'approximation dite de *Muffin-tin* [7]. Celle-ci part du constat que la diffusion du photo-électron dépend essentiellement de la partie interne des potentiels atomiques : l'énergie cinétique importante du photo-électron (dans la région EXAFS), le rend peu sensible aux détails des potentiels dans la région interstitielle (entre les atomes). Ces aspects suggèrent la possibilité de remplacer le *vrai* potentiel par une forme approximée : autour des centres de diffusion, le potentiel est sphériquement moyenné; loin des centres (*i.e.* dans la région interstitielle) celui-ci est ajusté à une valeur constante[4].

Expression du signal EXAFS

Le signal EXAFS $\chi(\mathrm{E})$ est la fraction oscillante de l'absorption, normalisée par la section efficace atomique $\sigma_0(\mathrm{E})$:

$$\sigma(\mathrm{E}) = \sigma_0(\mathrm{E})[1 + \chi(\mathrm{E})]. \tag{1.2}$$

Ce signal est en général exprimé dans l'espace du vecteur d'onde du photo-électron k, en utilisant la relation :

$$\mathrm{k} = \sqrt{2\mathrm{m}(\mathrm{E} - \mathrm{E}_0)}/\hbar, \tag{1.3}$$

où E_0 est l'énergie du seuil considéré[5].

Ce signal peut être développé en fonction des chemins de diffusion, en faisant intervenir un formalisme de propagateurs [8] :

$$\chi(\mathrm{k}) = \sum_{\mathrm{i}} \chi_2^{0\mathrm{i}0}(\mathrm{k}) + \sum_{\mathrm{i}\neq\mathrm{j}} \chi_3^{0\mathrm{ij}0}(\mathrm{k}) + \sum_{\mathrm{i}\neq\mathrm{j}\neq\mathrm{l}} \chi_4^{0\mathrm{ijl}0}(\mathrm{k}) + \ldots, \tag{1.4}$$

où χ_n correspond à un chemin de diffusion commençant et terminant sur le site de l'absorbeur et impliquant n diffusions sur des sites atomiques i, j, l ....

Les signaux χ_n sont des fonctions oscillantes dont la fréquence caractéristique est déterminée par

[4]Le système ainsi constitué (ensemble de centres sphériques baignant dans un milieu uniforme) lui donne une ressemblance de *cake aux raisins*, d'où l'approximation tire son nom.

[5]Plus précisemment, E_0 est le seuil des états libres (états du continuum). Il peut être situé quelques eV au-dessus du seuil expérimental (généralement choisi comme le point d'inflexion de l'absorption).

la longueur totale du chemin, R_p :

$$\chi_n(k) = A(k,R)\sin[kR_p + \Phi(k,R)], \tag{1.5}$$

où A et Φ sont des fonctions dépendant[6] de k et des paramètres géométriques R.

On peut regrouper ces termes pour faire apparaître les contributions irréductibles à n-corps[7], $\gamma^{(n)}$ [8] :

$$\chi(k) = \sum_i \gamma^{(2)}_{0,i}(k) + \sum_{(i,j)} \gamma^{(3)}_{0,i,j}(k) + \sum_{(i,j,l)} \gamma^{(4)}_{0,i,j,l}(k) + \dots \tag{1.6}$$

Moyenne d'ensemble des signaux

Revenons à notre configuration atomique *instantanée*. Dans le cadre d'un développement limité aux diffusions simples, le signal EXAFS, obtenu à partir de cette configuration, peut s'écrire :

$$\chi(k) = \sum_i A_i(k,R_i)\sin[2kR_i + \Phi_i(k,R_i)], \tag{1.7}$$

où la sommation porte sur toutes les atomes présents dans la configuration. A_i et Φ_i sont caractéristiques de l'atome i ; leur expression précise dépend des approximations de la théorie utilisée (ondes planes *versus* sphériques, approximation de Muffin-tin, ...).

Φ_i correspond au déphasage total de l'onde photo-électronique, il peut s'écrire :

$$\Phi_i = 2\delta_0 + \phi_i, \tag{1.8}$$

où δ_0 et ϕ_i sont les déphasages induits par le potentiel de l'atome absorbeur et de l'atome rétro-diffuseur i, respectivement.

A_i peut s'écrire :

$$A_i = \frac{f_i}{kR_i^2}, \tag{1.9}$$

où f_i est le facteur de rétro-diffusion de l'espèce i. Une exponentielle décroissante est parfois accolée à cette expression afin de caractériser empiriquement l'atténuation due au libre parcours moyen. Dans le cadre d'un calcul utilisant un potentiel complexe, cette atténuation est prise implicitement en compte par le terme imaginaire du potentiel.

Un spectre expérimental résulte d'une moyenne spatiale (sur tous les atomes absorbeurs présents dans le système) et temporelle (sur le mouvement atomique : vibration thermique ou diffusion) de signaux *instantanés*.

Pour un système monoatomique caractérisé par une fonction de distribution de paire $g_2(r)$, le signal $\chi(k)$ s'écrit :

[6] Dans le cadre d'un formalisme en ondes planes, la (faible) dépendance en R de A et Φ disparaît.

[7] Par exemple, le signal χ_4^{0i0i} fait intervenir un double aller-retour de l'absorbeur au diffuseur i. Il correspond à une interaction à 2 corps, et est groupé dans le terme $\gamma^{(2)}$.

$$\langle\chi(\mathrm{k})\rangle = \int_0^\infty \mathrm{dr}4\pi\mathrm{r}^2\rho\mathrm{g}_2(\mathrm{r})\gamma^{(2)}(\mathrm{r},\mathrm{k}). \tag{1.10}$$

On peut tenir compte également de la distribution de triplets $\mathrm{g}_3(\mathrm{r}_1,\mathrm{r}_2,\theta)$ en ajoutant (au membre de droite de l'équation précédente) le terme :

$$\int \mathrm{dr}_1\mathrm{dr}_2\mathrm{d}\theta 8\pi^2\mathrm{r}_1^2\mathrm{r}_2^2\sin(\theta)\rho^2\mathrm{g}_3(\mathrm{r}_1,\mathrm{r}_2,\theta)\gamma^{(3)}(\mathrm{r}_1,\mathrm{r}_2,\theta,\mathrm{k}). \tag{1.11}$$

Ces contributions sont en générales largement dominées par les contributions à 2 corps. Il existe cependant des exceptions notables.

L'équation 1.10 se généralise immédiatement au cas d'un système à plusieurs composants (caractérisé par les fonctions de distribution radiales partielles $\mathrm{g}_{\alpha\beta}(\mathrm{r})$) et s'écrit :

$$\langle\chi_\alpha(\mathrm{k})\rangle = \sum_\beta \int_0^\infty \mathrm{dr}4\pi\mathrm{r}^2\rho_\beta\mathrm{g}_{\alpha\beta}(\mathrm{r})\gamma^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathrm{r},\mathrm{k}). \tag{1.12}$$

Dans cette dernière expression, $\langle\chi_\alpha(\mathrm{k})\rangle$ désigne le signal acquis à un seuil d'absorption de l'espèce de type α.

En pratique, l'intégration dans les équations 1.10 et 1.12 ne s'étend pas à l'infinie (du fait de la valeur finie du libre parcours moyen de l'électron, donnant lieu à une atténuation exponentielle du signal). Une limite supérieure de l'ordre de 5-10 Å suffit à prendre en compte toutes les contributions significatives.

Cette dernière équation est tout à fait générale (valable pour un système solide, amorphe ou liquide).

Cependant, la prédominance (historique) d'études s'étant intéressées à des systèmes solides (ordonnés) fait que l'on voit plus souvent dans la littérature une expression simplifiée de l'équation 1.12. Elle correspond à une description de la structure du système en une superposition de j sphères de coordination, chacune composée de $\mathrm{N_j}$ éléments du même type distribués de manière Gaussienne autour de la distance moyenne $\mathrm{R_j}$, et s'écrit :

$$\chi(\mathrm{k}) = \sum_\mathrm{j} \mathrm{N_j}\exp^{-2\sigma_\mathrm{j}^2\mathrm{k}^2}\mathrm{A_j}(\mathrm{k},\mathrm{R_j})\sin[2\mathrm{kR_j}+\Phi_\mathrm{i}(\mathrm{k},\mathrm{R_j})], \tag{1.13}$$

où σ_j est l'écart quadratique de la distribution Gaussienne caractérisant la sphère j.

Nous ferons référence à cette expression (ou à ses dérivés, par exemple du type *développement en cumulants*) en l'appelant *formule EXAFS classique.*

Remarque :

On peut noter une forte similarité entre le signal $\chi(k)$ et le facteur de structure S(k) obtenu par expériences de diffusion dans leur lien aux fonctions de distribution radiale du système, relation 1.10 et 1.14 :

$$\mathrm{S(k)} = 1 + \frac{4\pi\rho}{\mathrm{k}}\int_0^\infty(\mathrm{g}_2(\mathrm{r})-1)\mathrm{r}\sin(\mathrm{kr})\mathrm{dr}. \tag{1.14}$$

Il existe cependant des différences essentielles entre ces signaux [9]. La dépendance en 2kr du terme de phase dans 1.10 au lieu de kr dans 1.14 implique une densité d'information deux fois supérieure en EXAFS sur un intervalle en k identique. Le contenu de l'information ne concerne cependant pas les mêmes échelles. L'information structurale contenue dans le S(k) est complète : elle inclue l'information sur l'ordre à courte, moyenne et longue distance. A l'inverse, la courte portée du noyau de l'intégrale 1.10 limite l'information obtenue par EXAFS aux courtes distances : un poids énorme est donné aux distances inter-atomiques les plus courtes alors que la *queue* de la g(r) n'est pas vue. Une autre différence tient dans le fait que la contribution entre $r = 0$ et $r = r_{min}$, la plus courte distance inter-atomique d'approche, ne contribue pas au signal EXAFS. Cette gamme de distances est en revanche essentielle à l'allure du S(k). De plus, il n'existe pas d'équivalent en EXAFS de la limite de la compressibilité :

$$\lim_{k\to 0} S(k) = 1 + \frac{4\pi\rho}{k}\int_0^\infty (g_2(r) - 1)r^2 dr = \rho\frac{\kappa_T}{\beta}, \tag{1.15}$$

où κ_T est la compressibilité isotherme et $\beta = 1/k_b T$.

Ces techniques sont donc complémentaires : l'EXAFS ne peut fournir l'intégralité de la distribution g(r) ; en revanche la partie bas-r (typiquement le premier pic) peut être obtenue avec une sensibilité considérablement accrue par rapport aux techniques de diffusion.

1.1.5 Analyse de systèmes désordonnés

Partant d'un ensemble de configurations d'un système donné, obtenues par exemple par simulations de Dynamique Moléculaire ou Monte-Carlo, un signal EXAFS théorique peut être calculé à partir des équations 1.7 ou 1.12. La comparaison de ce signal au spectre expérimental constitue un test fin de la structure locale obtenue par le modèle numérique.

La solution du problème inverse, c'est à dire l'obtention des fonctions $g_{\alpha\beta}(r)$ à partir de spectres EXAFS, est en revanche un problème beaucoup plus difficile.

La famille des problèmes inverses se caractérise par une variation importante des solutions sous l'effet de faibles variations des données. Cette instabilité peut rendre difficile l'interprétation des résultats. Ce problème n'est pas propre à l'EXAFS mais certaines spécificités de la technique, susceptibles d'accentuer le problème, nécessitent d'être considérées :

- les équations établies dans le paragraphe précédent s'appuient sur un formalisme qui n'est pas capable de décrire la région en énergie près du seuil (XANES). En conséquence, il existe une limite inférieure k_{min} à partir de laquelle les spectres expérimentaux peuvent être analysés (typiquement, $k_{min} \sim 3 - 4$ Å). Il existe par ailleurs, comme dans toute technique expérimentale une limite k_{max} à partir de laquelle le signal structural n'est plus discernable du bruit (typiquement, $k_{min} \sim 10 - 20$ Å suivant le système). Ces limites confinent l'information exploitable à l'intervalle $k_{min} \leqslant k \leqslant k_{max}$.
- dans le cadre de la diffusion simple, les contributions dues aux diffusions multiples sont des événements parasites, qui jouent le rôle d'erreur dans le signal.
- enfin, l'extraction du signal structural du spectre brut expérimental (c'est à dire la déconvolution de la partie oscillante de la section efficace de la partie purement atomique) ne peut être réalisée, actuellement, que de manière empirique.

Le point numéro 2 (effet des diffusions multiples) peut être retourné en avantage : en utilisant un formalisme et une analyse adaptés, il est possible de remonter aux interactions à n-corps ($n \geq 2$) [8]. Le troisième point constitue en revanche un inconvénient sérieux de la technique, notamment dans le cas des systèmes désordonnés.

Méthodes d'ajustement *classiques*

Dans le cas d'un système mono-atomique, le signal EXAFS est dominé par une oscillation mono-fréquence associée au premier pic de la g(r). Cet aspect a incité la communauté des utilisateurs à faire usage de procédures d'analyse basées sur un ajustement du signal par un ou plusieurs *pics* (en utilisant une formule du type 1.13).

L'extrapolation de ces procédures aux cas des systèmes désordonnés fait intervenir un présupposé important sur l'allure des g(r) décrivant le système, à savoir que celles-ci peuvent être décomposées en une somme de pics isolés. Sans même parler du fait que ces pics doivent pouvoir reproduire l'asymétrie[8] généralement observée dans les liquides ou les verres/amorphes, la validité de cette approche est limitée[9] aux systèmes dans lesquelles le désordre est faible (*i.e.* minima des g(r) bien définis et profonds).

Schématiquement, plus la distribution g(r) est continue, plus l'inversion non-contrainte du signal EXAFS (en utilisant l'équation 1.10) est mal définie : les corrélations importantes entre les paramètres décrivant la distribution (largeur, forme et amplitude) détruisent l'unicité entre le modèle utilisé et le signal. Dans la plupart des cas, ce type d'ajustement conduit, en particulier, à une sous-estimation du nombre de voisins : l'ajustement de la partie bas-r de la distribution, sans tenir compte de la continuité de celle-ci (*i.e.* de sa contribution non-nulle aux moyennes distances), aura tendance à la modéliser par un pic plus fin que ne l'est réellement cette distribution (voir l'annexe A).

Ceci est montré plus en détail dans le cas des fluides supercritiques étudiés dans ce travail, qui constituent un exemple intéressant, car très illustratif, des limites de ces approches (voir l'annexe A).

Ajustement contraint des g(r) : la méthode GNXAS

Un groupe[10] (dont la contribution à l'étude des liquides par EXAFS a été significative ces quinze dernières années) a suggéré au milieu des années 90 une méthode d'ajustement contrainte des g(r) [9], que nous présentons brièvement.

Cette démarche s'appuie sur la nécessité d'utiliser, dès le départ dans l'ajustement, une description réaliste de la distribution g(r), et non une simple somme de pics. Cette g(r) modèle est par exemple issue d'une simulation ou d'une expérience de diffraction. Le rôle de ce modèle est de fournir le comportement correct de la g(r) aux moyennes et longues distances (en particulier, $\lim_{r\to\infty} g(r) = 1$ et la limite de la compressibilité, équation 1.15). Cette g(r) est alors décomposée en un (ou plusieurs) pic(s) plus une *queue*. La *queue* correspond à la partie moyenne et longue distance de la g(r) (typiquement $r \geq 5$ Å). L'ensemble de cette g(r) *ansatz* (ensemble des pics plus queue) est alors injectée dans un processus d'ajustement (en utilisant l'équation 1.10) en libérant les paramètres décrivant les

[8] Comme il l'est dit dans la revue [4], un nombre important d'études de systèmes liquides ont été interprétées (et continuent d'être interprétées) dans le cadre de la formule 1.13, en dépit de l'inadéquation totale du modèle de sphères Gaussiennes pour ces systèmes.

[9] Il en est de même pour l'approche dite des *cumulants*, qui consiste à développer en série le terme de phase de l'expression 1.10. Elle ne sera valide que lorsque le pic considéré est bien isolé : dans le cas d'un liquide, du fait de la distribution continue de distances, le développement de la distribution en moments ne peut converger (les moments de la distribution ne sont même pas définis, en fait ...).

[10] A. Filipponi, A. Di Cicco *et al.*, Rome.

pics et en fixant la contribution de la *queue*. L'EXAFS est en effet très peu sensible (voire complètement insensible) à la gamme de distances comprise dans la *queue*; celle-ci est néanmoins essentielle pour contraindre l'ajustement de la partie bas-r (au niveau du raccordement entre parties ajustée et non-ajustée, la continuité de la distribution est prise en compte, l'affinement des pics s'appuie sur le support qu'est la *queue*).

Les changements dans la g(r) affinée sont contraints en imposant des conditions sur les changements dans le facteur de structure.

En développant en série de Taylor les variations $\Delta S(k)$ induits par le raffinement $\Delta g(r)$, et en imposant une contrainte du type :

$$\left(\frac{\partial^{2m}\Delta S(k)}{\partial k^{2m}}\bigg|_{k=0}\right) = 0 \Leftrightarrow 4\pi\rho\int_0^\infty r^{2+2m}\Delta g(r)dr = 0, \tag{1.16}$$

on obtient un ensemble de contraintes sur les paramètres définissant les pics ajustés. Pour un ajustement utilisant deux pics, on a, avec 1.16 pour m= 0 et m= 1, les contraintes suivantes :

$$\begin{cases} N_1 + N_2 = N^{tot} \\ N_1(R_1^2 + \sigma_1^2) + N_2(R_2^2 + \sigma_2^2) = M_2^{tot} \end{cases} \tag{1.17}$$

où N^{tot} et M_2^{tot} sont respectivement le nombre de coordination total et le second moment total de la distribution associée aux deux pics.

Cette méthode simple tente de mettre à profit l'extrême sensibilité de l'EXAFS aux courtes distances par rapport à d'autres techniques, en autorisant une redistribution contrainte de l'environnement de coordination du photo-absorbeur. Elle a donné des résultats parfois spectaculaires [10, 11]. Cette généralisation de l'approche précédente (ajustement de pics) dans un cadre plus rigoureux a néanmoins certainement ses limites : en réalisant une sorte d'ajustement auto-consistant (au sens où un modèle de départ est ajusté jusqu'à convergence), il faut implicitement que le modèle de départ et le modèle final (après ajustement) ne soient pas *trop* différents (c'est la zone de raccordement des parties ajustée et non-ajustée qui peut poser éventuellement problème).

Autres méthodes ?

La méthode précédente est intéressante car elle propose une combinaison de l'EXAFS à d'autres techniques (simulations, diffraction, ...) pour contraindre l'analyse.

Dans le même esprit, l'utilisation de la méthode *Reverse Monte-Carlo* (RMC) pour l'analyse de spectres EXAFS constitue une voie intéressante [12]. Des efforts sont réalisés actuellement pour analyser simultanément données de diffusion (neutrons, rayons X) et données EXAFS par RMC [13].

Afin de résoudre correctement le problème de l'inversion du signal de l'équation 1.10, des méthodes dites de *régularisation* ont été proposées (*e.g.* [14, 15]). Nous ne connaissons pas d'utilisation de ces méthodes aux systèmes liquides.

1.1.6 Aspects expérimentaux

Préparation des échantillons

Une difficulté expérimentale propre à la spectroscopie d'absorption X consiste en la préparation d'échantillons homogènes à l'échelle du micron. La quantité d'échantillon utilisée pendant les expériences est, de plus, sujette à des contraintes liées à l'espace échantillon et au flux de photons disponibles[11]. Plus l'absorption de rayons X par l'échantillon est importante, plus sa quantité devra être petite. Il existe essentiellement deux types de confinements possibles de l'échantillon [4]. Dans le cas le plus courant, une fine épaisseur du liquide est confinée entre deux fenêtres constituées d'un matériau amorphe[12] et peu absorbant (configuration utilisée dans le chapitre 2 et 3). Lorsque l'absorption par l'échantillon (ou son environnement) est trop importante, il a été suggéré [16] de disperser l'échantillon en fines gouttelettes dans une matrice inerte (cette méthode a été testée dans le chapitre 3 pour les études sous pression, mais a du être abandonnée en raison d'une contamination de l'échantillon par la matrice utilisée (BN).)

Acquisition du signal

Le signal XAS est donné par :

$$\chi(\mathrm{k}) = \frac{\mu(\mathrm{E}) - \mu_0(\mathrm{E})}{\mu_{\mathrm{saut}}(\mathrm{E})}, \tag{1.18}$$

où $\mu(E)$ est l'absorption totale, $\mu_0(E)$ le fond atomique du signal, et $\mu_{saut}(E)$ un facteur de normalisation (qui correspond à la différence d'absorption atomique avant et après le seuil).

Il existe plusieurs méthodes d'acquisition des spectres : seule la méthode en **transmission**, utilisée dans ce travail, est évoquée.

L'atténuation d'un faisceau en fonction de l'épaisseur d traversée d'un échantillon est donnée par (loi de Beer-Lambert) :

$$\mathrm{I(d)} = \mathrm{I_0} \exp(-\mu \mathrm{d}), \tag{1.19}$$

où I et $\mathrm{I_0}$ sont l'intensité avant et après traversée.

La quantité $\alpha(\mathrm{E}) = \mu(\mathrm{E})\mathrm{d}$ est donc obtenue par la mesure de l'intensité du faisceau de rayons X de part et d'autre de l'échantillon à l'aide de chambres d'ionisation. Cette mesure est réalisée pour différentes valeurs de l'énergie du faisceau (un monochromateur est utilisé pour sélectionner l'énergie désirée).

$\alpha(\mathrm{E})$ est relié à la section efficace d'absorption σ_i des constituants du système par :

$$\alpha(\mathrm{E}) = \mathrm{d}\ \rho\, \mathcal{N} \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{x_i} \frac{\sigma_{\mathrm{i}}(\mathrm{E})}{\mathrm{M_i}}, \tag{1.20}$$

où ρ est la densité du système, $\mathcal{N}$ la constante d'Avogadro, $\mathrm{x_i}$ et $\mathrm{M_i}$ la fraction et la masse atomique, respectivement, de l'élément i. Le saut d'absorption est donc proportionnel à la densité (pour une

[11] On cherche, dans la mesure du possible, à obtenir un saut d'absorption de l'ordre de l'unité.
[12] afin de s'affranchir d'éventuelles contributions dans le faisceau issues de la diffraction du matériau.

épaisseur constante d'échantillon traversée).

Extraction du signal EXAFS

Une limitation majeure de la théorie actuelle est son inaptitude à prédire de manière précise l'allure de l'absorption atomique sur laquelle le signal structural s'ajoute. La soustraction du fond atomique est donc réalisée actuellement de manière semi-empirique.

Rappelons que ce fond atomique inclut la contribution des excitations à n-électrons (qui se traduisent par des résonances, des discontinuités des pentes d'absorption, des *marches* plus ou moins abruptes ...).

On distinguera essentiellement deux types de méthode d'extraction, ayant l'une et l'autre leurs forces et leurs faiblesses :

- les méthodes par ajustement polynômial.
- les méthodes type *filtres de Fourier*.

Dans le premier type de méthode, le fond atomique est modélisé, dans l'espace des énergies, par un ensemble de polynômes (*splines*) auxquels s'ajoutent, éventuellement, des fonctions analytiques décrivant les sauts/discontinuités dues aux excitations multi-électroniques. Ce fond passe à travers les oscillations structurales.

Le deuxième type d'extraction fait usage d'une transformée de Fourier du spectre, $\tilde{\chi}(\mathrm{r})$, pour déconvoluer signal structural et fond atomique. Ce dernier correspond en effet essentiellement aux composantes à bas-r de $\tilde{\chi}(\mathrm{r})$. En filtrant les composantes bas-r (*i.e.* en effectuant une transformée inverse du signal sans ces contributions), un signal $\chi(\mathrm{k})$ supposé ne contenir que l'information structurale est obtenu. Cette méthode est rapide et souvent efficace ; néanmoins les pics associés aux contributions structurale et atomique dans $\tilde{\chi}(\mathrm{r})$ ne sont pas toujours parfaitement séparables.

Une autre méthode, rarement utilisée, consiste à soustraire au spectre considéré un spectre obtenu à hautes températures (idéalement un spectre obtenu en phase gazeuse). Le fond atomique ne dépend pas de la température, contrairement au signal structural qui s'atténue avec la température (et disparaît dans un gaz).

Quelques détails supplémentaires

La comparaison ou l'ajustement d'un signal EXAFS théorique à un signal expérimental nécessite la prise en considération de deux paramètres :

- un facteur de réduction d'amplitude du signal, S_0^2. Ce facteur prend en compte, de manière phénoménologique, les voies d'excitation autres que celle considérée dans le formalisme présenté (dipolaires magnétiques, quadrupolaires électriques, ...). Il est compris entre 0.7 et 0.9 dans la plupart des systèmes.
- le seuil théorique (seuil au-delà duquel les états électroniques appartiennent à un continuum) ne coïncide pas nécessairement avec le seuil expérimental (défini arbitrairement, par exemple par le point d'inflexion de l'absorption) ; pour cette raison, la position du seuil E_0, qui définit l'origine de l'échelle en k dans le processus d'ajustement, est un paramètre permettant l'adaptation des échelles théorique et expérimentale.

Ces paramètres sont corrélés respectivement à l'amplitude et à la fréquence des signaux obtenus.

1.1.7 Démarche suivie et outils utilisés dans ce travail pour l'extraction et l'analyse des spectres

En ce qui concerne l'extraction des spectres, le code GNXAS [17, 18] a été privilégié tout au long de ce travail. L'une des raisons de ce choix est la possibilité de prendre en compte explicitement les effets des excitations multi-électroniques par des fonctions analytiques adaptées [19].

L'interprétation des spectres EXAFS expérimentaux a été réalisée par une comparaison directe avec des signaux calculés, issus de dynamique moléculaire. Pour tous les systèmes étudiés (solutions supercritiques du chapitre 2, liquides $In_{1-x}Se_x$ du chapitre 3), ces signaux ont été calculés, à l'aide du code GRXAS [9] (module du code GNXAS) en utilisant les fonctions de distribution radiales partielles obtenues par les simulations (équation 1.12). Dans le cas des solutions supercritiques, les signaux ont également été calculés à partir des configurations *instantanées* obtenues des simulations (équation 1.7 en utilisant le code Feff [20]).

Lorsque l'accord entre spectres expérimentaux et calculés s'est avéré insuffisant (chapitre 3), l'ajustement des g(r) a été réalisé selon la méthode décrite au paragraphe 1.1.5 (à l'aide du code GNXAS).

Du point de vue de l'analyse des signaux, une caractéristique du code GNXAS est d'ajuster le signal théorique au niveau du spectre expérimental *brut*, c'est à dire dans l'espace des énergies et simultanément à la procédure d'extraction. Pour ce faire, le signal modèle est calculé par une expression du type :

$$\alpha_{\mathrm{m}}(\mathrm{E}) = \alpha_{\mathrm{bkg}}(\mathrm{E}) + \alpha_{\mathrm{exc}}(\mathrm{E}) + \chi_{\mathrm{m}}(\mathrm{E})\alpha_0(\mathrm{E}), \tag{1.21}$$

où α_{bkg} représente la partie continue du fond atomique après le seuil (obtenue par un ensemble de polynômes), α_{exc} la contribution d'une excitation électronique secondaire, χ_{m} le signal structural modélisé et α_0 l'absorption atomique (avant le seuil). Cet affinement simultané des paramètres propres à l'extraction et propres à l'ajustement permet de minimiser les erreurs sur ces paramètres : le calcul des potentiels de diffusion et des matrices de déphasage tient compte de manière auto-consistante de l'environnement ajusté[13].

Ce code, le plus adapté à l'étude de la matière désordonnée, utilise un formalisme permettant une prise en compte des contributions des diffusions multiples (formules 1.4 et 1.6) et des effets du désordre sur ces contributions [22].

[13] Le code utilise pour cela un formalisme d'ondes sphériques, et un potentiel d'échange complexe Hedin-Lundqvist dans l'approximation de Muffin-tin. Les rayons de Muffin-tin sont donnés par le critère de Norman [21].

1.2 Les simulations de dynamique moléculaire

Nous avons vu dans la partie précédente que les signaux EXAFS s'interprètent naturellement dans le cadre du formalisme des fonctions de distribution à n-corps (fonctions de distribution radiale partielles, g(r), pour les interactions à deux corps). Il est de plus possible d'utiliser la sensibilité de l'EXAFS pour *affiner* une distribution modèle. Dans le cadre de ce travail, ces distributions sont obtenues par les techniques de dynamique moléculaire (*molecular dynamics*, MD). Nous évoquons en quelques mots leur principe. Les détails techniques propres aux méthodes et aux systèmes étudiés sont décrits dans les chapitres concernés.

1.2.1 Principe de la méthode

En dépit d'une complexification croissante des systèmes étudiés, les simulations de dynamique moléculaire [23, 24] sont, dans leur principe, simples : il s'agit d'explorer l'espace des phases du système, et d'en déduire, par des moyennes d'ensembles, des grandeurs caractéristiques. Cette exploration se fait dans le cas de la dynamique moléculaire en résolvant les équations du mouvement des constituants du système. Les trajectoires ainsi générées permettent d'échantillonner un nombre important de configurations. Ces méthodes sont donc des outils de choix pour l'étude de systèmes complexes présentant un grand nombre de degrés de liberté (liquides simples ou complexes, systèmes biologiques ...).

La mise en oeuvre d'une simulation MD nécessite la considération, en fonction de la problématique abordée, du niveau de précision requis dans la description des interactions. Ce degré de précision fixe en pratique une limite sur la taille du système et le temps de simulation total accessibles, compte-tenu des temps réels de calculs qui leur seront associés. On aura donc toujours intérêt dans la mesure du possible à limiter le nombre de degrés de liberté décrivant le système (introduction de contraintes sur les distances et/ou sur les angles de liaisons, remplacement d'atomes par des groupes d'atomes, suppression partielle ou totale des degrés de liberté électroniques ...). Le pas de temps (de l'ordre de l'inverse des plus hautes fréquences du système) est typiquement de l'ordre de la femtoseconde. Les tailles de systèmes et temps de simulation typiques étudiés en dynamique moléculaire classique sont de l'ordre respectivement du millier d'atomes et de la nanoseconde ; à comparer pour les dynamiques moléculaires *ab-initio* à une centaine d'atomes et quelques picosecondes.

1.2.2 Simulations de dynamique moléculaire *classique*

Dans le cadre de la dynamique moléculaire *classique*, le système est représenté par un ensemble de masses ponctuelles correspondant aux coordonnées des noyaux (ou au centres de masses moléculaires) interagissant via une fonction potentielle, appelée *champ de forces*. Les degrés de liberté électroniques sont complètement négligés. Cette approximation est justifiée dès lors que la température est suffisamment élevée et que les constituants du système ne sont pas trop légers. Elle ne permettra pas la description de situations dans lesquelles les liaisons chimiques évoluent. On est amené à définir explicitement le champ de force : il s'agit de fonctions analytiques dont les paramètres sont ajustés de manière à reproduire des propriétés expérimentales (ou théoriques, à l'aide de calculs *ab-initio*

effectués en général sur de petits agrégats). Dans la plupart des cas, son expression se limite à un potentiel effectif de paires, qui inclue les effets à n-corps de manière implicite.

La trajectoire du système est générée par la résolution simultanée des équations du mouvement des N particules :

$$\mathbf{f_I} = M_I \frac{d^2\mathbf{R_I}(t)}{dt^2} \tag{1.22}$$

avec

$$\mathbf{f_I} = -\frac{\partial E(\mathbf{R_1}, \mathbf{R_2}, ..., \mathbf{R_N})}{\partial \mathbf{R_I}} \tag{1.23}$$

où les $\mathbf{f_I}$ représentent les forces sur les particules, M_I leur masse, $\mathbf{R_I}$ leur position et E l'énergie potentielle du système. Ainsi, en se donnant les positions et vitesses initiales de chacune des N particules, la trajectoire est déterminée de manière itérative en discrétisant la variable temps et en développant les coordonnées en série de Taylor. En pratique, les constituants sont placés dans une boîte cubique répliquée dans tout l'espace afin d'éliminer les effets de surface.

C'est cette méthode qui sera utilisée au chapitre 2.

1.2.3 Simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*

Les années 90 ont vu littéralement exploser le nombre de travaux utilisant des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* (*ab-initio molecular dynamics*, AIMD ou *first-principles molecular dynamics, FPMD*), en partie suite à l'apparition en 1985 de la méthode dite Car-Parrinello [25], mais également grâce à l'augmentation des puissances de calcul et l'emploi d'architectures parallèles.

Une simulation de dynamique moléculaire *ab-initio* est définie par l'utilisation d'une méthode *ab-initio* pour le calcul des forces ioniques[14]. Au sein de ces méthodes, une distinction existe sur la manière dont l'évolution temporelle du système est réalisée. La méthode Car-Parrinello originelle, en introduisant une *dynamique fictive* pour le système électronique, permet de traiter l'ensemble des ions et des électrons dans une approche unifiée, celle de la mécanique Lagrangienne. La masse (fictive) des électrons est choisie de manière à ce que ceux-ci suivent adiabatiquement le mouvement des ions. Une approche différente, quoique équivalente, réside dans l'utilisation d'une dynamique de type Born-Oppenheimer, dans laquelle l'énergie électronique est minimisée pour chaque configuration successive. C'est à cette deuxième catégorie qu'appartient la technique utilisée dans le chapitre 3. Dans ce cadre, on a, en pratique, pour chaque pas de temps du système ionique, une succession de trois étapes :

- calcul des forces (quantiques) pour le système (ions + électrons dans leur état fondamental),
- déplacement des ions selon une dynamique classique (équation de Newton),
- *retour* des électrons sur la surface de Born-Oppenheimer du système dans sa nouvelle position.

Ces méthodes permettent une description quantique du système électronique ; celle-ci est néanmoins réalisée dans le cadre d'approximations que nous évoquons ici (très) brièvement. Nous renvoyons

[14] L'énergie potentielle est à présent une fonction implicite des coordonnés ioniques $\{\mathbf{R_I}\}$ via les fonctions d'ondes électroniques :

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}(\{\mathbf{R_I}\}; \{\varphi_i(\mathbf{R_1}, \mathbf{R_2}, ..., \mathbf{R_N})\}), \tag{1.24}$$

les forces étant données par le théorème de Hellmann-Feynman.

aux références [26, 27, 28] par exemple, pour plus de détails.

De manière la plus générale, l'Hamiltonien du système considéré peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{i-e} + \hat{V}_{i-i}, \tag{1.25}$$

où $\hat{T}_i$ représente l'énergie cinétique du système des noyaux atomiques (ions non écrantés) et $\hat{T}_e$ celle du système électronique ; les termes suivant correspondent respectivement aux interactions électron-électron, ion-électron et ion-ion[15].

Les temps caractéristiques des mouvements électroniques et ioniques étant très différents, leurs dynamiques peuvent être découplées : les électrons seront traités quantiquement[16], les ions classiquement[17] (à tout instant, les électrons sont considérés dans l'état fondamental instantané du système d'ions en mouvements, approximation de Born-Oppenheimer), en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman[18].

La résolution de l'équation de Schrödinger permet *en principe* de connaître l'évolution du système électronique. En pratique, la fonction d'onde du système électronique n'est pas connue et même en la supposant connue, les calculs s'avèrent intractables, en raison du nombre d'électrons à considérer dans n'importe quel système réel.

L'idée est donc de ramener le système des n-électrons interagissant à un problème effectif à *un électron*. Dans cette optique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*density fonctional theory*, DFT) dans l'approche de Kohn-Sham [29, 30] fournit un cadre opératoire efficace.

La DFT [29] adopte une approche radicalement différente de la méthode précédente utilisant des

[15] L'équation 1.25 s'écrit (en unités atomiques $e = \hbar = m = 1$) :

$$\hat{H} = -\sum_{\mu} \frac{1}{2M_\mu}\nabla_\mu^2 - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i\neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,\mu} \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + \sum_{\mu\neq\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}, \tag{1.26}$$

où les indices μ, ν représentent les noyaux atomiques (ions non écrantés), les indices i,j les électrons. La fonction d'onde du système électronique doit être antisymétrique (principe de Pauli).

[16] L'évolution de la fonction d'onde du système électronique $\Psi_{n,\{\mathbf{R}_\mu\}}(\{\mathbf{r}_i\})$, est régit par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}^e_{\{\mathbf{R}_\mu\}}\Psi_{n,\{\mathbf{R}_\mu\}}(\{\mathbf{r}_i\}) = E^e_n(\{\mathbf{R}_\mu\})\Psi_{n,\{\mathbf{R}_\mu\}}(\{\mathbf{r}_i\}), \tag{1.27}$$

avec

$$\hat{H}^e_{\{\mathbf{R}_\mu\}} = -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i\neq j} \frac{1}{r_{ij}} + V^{ext}_{\{\mathbf{R}_\mu\}}(\{\mathbf{r}_i\}). \tag{1.28}$$

Dans cette dernière équation, les interactions ion-électron et ion-ion de l'équation 1.26 ont été regroupées dans le terme $V^{ext}_{\{\mathbf{R}_\mu\}}(\{\mathbf{r}_i\})$.

[17] Pour le système d'ions, on utilise une dynamique classique :

$$\hat{H} = \sum_\mu \frac{P_\mu^2}{2M_\mu} + E^e_0(\{\mathbf{R}_\mu\}), \tag{1.29}$$

et

$$\mathbf{F}_\mu = -\frac{\partial E^e_0(\{\mathbf{R}_\mu\})}{\partial \mathbf{R}_\mu}. \tag{1.30}$$

[18] Si la fonction d'onde est dans un état stationnaire :

$$\mathbf{F}_\mu = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mu} = -\langle\Psi|\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_\mu}|\Psi\rangle \tag{1.31}$$

.

fonctions d'onde. Il s'agit d'une théorie **exacte**, et dont la généralité dépasse le strict cadre des calculs précédents. Elle stipule que l'énergie totale du système est une fonctionnelle de sa densité, et que le minimum variationel de l'énergie correspond à l'état fondamental du système[19]. On peut donc écrire :

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{V}^{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \mathrm{F}[\rho(\mathbf{r})], \tag{1.32}$$

où ρ est la densité du système électronique, et F une fonctionnelle universelle à déterminer.

Le problème est que l'on ne connaît pas cette fonctionnelle ...

En pratique, la mise en oeuvre de la DFT se fait à l'aide de l'approche de Kohn-Sham [30], en remplaçant l'équation à n-électrons interagissant par n équations à un électron évoluant dans un potentiel effectif[20] :

$$\hat{\mathrm{H}}^{\mathrm{e}}\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}) = \{-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\nabla^2 + \mathrm{V}_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) + \mathrm{V}_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r})\}\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathrm{i}}\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}). \tag{1.36}$$

φ_{i} sont les n fonctions d'onde (à un électron), $\mathrm{V}_{\mathrm{ext}}$ le potentiel extérieur exercé par les ions.

Ces équations découlent de l'application de la DFT à la densité électronique des n électrons :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \varphi_{\mathrm{i}}^{\star}(\mathbf{r})\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}), \tag{1.37}$$

et conduisent à la fonctionnelle :

$$\mathrm{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathrm{E}_{\mathrm{K}}[\rho(\mathbf{r})] + \mathrm{E}_{\mathrm{H}}[\rho(\mathbf{r})] + \mathrm{E}_{\mathrm{xc}}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{1.38}$$

où E_{K} est l'énergie cinétique des n électrons, E_{H} est le terme de Hartree (énergie d'interaction électron-électron). E_{xc} est le terme qui contient tout ce qui est *nécessaire*[21] et qui n'est pas inclut dans $\mathrm{E}_{\mathrm{K}} + \mathrm{E}_{\mathrm{H}}$: l'énergie d'échange-corrélation[22].

Le problème est donc maintenant de déterminer au mieux E_{xc}. L'approximation de la densité locale

[19] Autrement dit, la densité du système détermine de manière univoque le potentiel agissant sur les électrons, et vice-versa. La description du système est possible à l'aide d'une seule variable, sa densité.

[20] $\mathrm{V}_{\mathrm{eff}}$ est donné par :

$$\mathrm{V}_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) = \mathrm{V}_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) + \mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}), \tag{1.33}$$

où V_{H} est le potentiel de Hartree, donné par :

$$\mathrm{V}_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\mathrm{d}\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{1.34}$$

et $\mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$ le terme d'échange-corrélation, donné par :

$$\mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathrm{E}_{\mathrm{xc}}[\rho(\mathbf{r}')]}{\delta\rho(\mathbf{r}')}. \tag{1.35}$$

[21] D'après la DFT, il existe nécessairement un terme E_{xc} qui *compense* les approximations introduites par l'équation 1.36, c'est à dire qui permette un traitement *exact* dans un formalisme de type champ moyen.

[22] L'énergie d'*échange* correspond à la réduction d'énergie du système électronique par rapport à un système classique Coulombien du fait de l'antisymétrie de la fonction d'onde du système de fermions (le principe d'exclusion induit une séparation spatiale entre électrons de même spin). L'énergie de *corrélation* correspond à la différence d'énergie du *vrai* système (n-électrons en interaction) et de celle obtenue dans le cadre d'une approche Hartree-Fock (fonction d'onde du système écrite comme un produit tensoriel des fonctions d'onde mono-atomiques).

(*local density approximation*, LDA) est la plus couramment utilisée : $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est calculée en utilisant, en chaque point, les valeurs qui seraient obtenues pour un gaz uniforme d'électrons de même densité que le système étudié[23] $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Il existe beaucoup d'autres suggestions de fonctionnelles incluant la dépendance des gradients de la densité (*generalized-gradient approximation*, GGA). Le développement de fonctionnelles est un champ intense de recherches.

L'approche de type *champ moyen* utilisée conduit à un problème auto-consistant. Dans le cadre des méthodes basées sur la diagonalisation de l'Hamiltonien, une densité *d'essai* est utilisée pour générer les potentiels V_H et V_{xc} ; la résolution des équations de Kohn-Sham (équations 1.36) fournit une nouvelle densité qui est utilisée à son tour comme densité d'essai jusqu'à l'auto-consistance du processus. L'auto-consistance est fixée en pratique par un paramètre de tolérance sur la différence des densités avant et après résolution de l'équation de Kohn-Sham.

L'intérêt de la démarche de Kohn-Sham est, au prix de la réintroduction des fonctions d'onde, de disposer d'un moyen de calculer l'énergie cinétique des n électrons de manière satisfaisante . La pertinence de la démarche repose en effet sur le fait que le terme E_{xc} (que l'on ne connaît pas exactement) est petit devant les autres termes.

Quoi qu'il en soit, la justification de la fonctionnelle utilisée n'est possible qu'à *posteriori* et dépendra du système. La fonctionnelle universelle n'étant à ce jour pas connue, la validité des calculs effectués devra être testée.

Il est judicieux de distinguer les électrons dits de *coeur*, supposés *gelés*, des électrons les plus *externes*. Seuls ces derniers participent aux liaisons chimiques. Le nombre de degrés électroniques pour la description du système est alors considérablement réduit. Dans cette approximation (approche des pseudo-potentiels), le terme V_{ext} correspond au potentiel effectif résultant de l'écrantage partiel de la charge des noyaux atomiques par les électrons de coeur.

En résumé, trois ingrédients essentiels sont nécessaires pour la mise en oeuvre du calcul quantique :
- l'approximation de Born-Oppenheimer
- un traitement de type champ moyen des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT, en introduisant une fonctionelle approximée.
- l'approximation des pseudo-potentiels.

Dans le cadre des calculs réalisés dans le chapitre 3, une approximation supplémentaire consiste en l'utilisation d'une base d'orbitales localisées pour le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham.

1.2.4 Propriétés calculées

Nous précisons ci-dessous quelques grandeurs d'intérêt pour les chapitres suivants.

[23] On a alors :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \tag{1.39}$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz uniforme de densité ρ.

En dynamique moléculaire, chaque propriété X est obtenue en effectuant une moyenne temporelle :

$$\langle X \rangle = \sum_i \frac{X_i}{N_p}. \tag{1.40}$$

La température et la pression peuvent être calculées en utilisant le théorème du viriel [23, 31]. La température est donnée par :

$$T = \frac{1}{fk_b} \langle \sum_{i=1}^{N} M_i \mathbf{v_i}^2 \rangle, \tag{1.41}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, $\mathbf{v_i}$ les vitesses des particules et f le nombre de degrés de liberté du système. On peut également définir une température *instantanée* (dont la moyenne temporelle donne T) :

$$T(t) = \frac{1}{fk_b} \sum_{i=1}^{N} M_i \mathbf{v_i}(t)^2. \tag{1.42}$$

La pression est donnée par :

$$P = \frac{N}{V} k_b T + \frac{1}{3V} \langle W \rangle, \tag{1.43}$$

où W représente la fonction du viriel 'interne' :

$$W = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} \mathbf{R_{ij}} \cdot \mathbf{F_{ij}}. \tag{1.44}$$

$\mathbf{R_{ij}}$ est le vecteur entre le centre de masse de la molécule j et le centre de masse de la molécule i et $\mathbf{F_{ij}}$ la force au centre de masse de la molécule i exercée par la molécule j.

Les fonctions de distribution radiales partielles $g_{AB}(r)$ sont obtenues aisément en comptant le nombre moyen de voisins de type B à une distance comprise entre r et $r + dr$ du site A (normalisé par la valeur de ce nombre dans un gaz parfait de densité ρ_B) :

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle N_B(r, r + dr) \rangle}{4\pi \rho_B r^2 dr}, \tag{1.45}$$

où ρ_B est la densité moyenne (sur l'ensemble du système) de sites B. De l'équation 1.45, on déduit un nombre de coordination *courant* de l'espèce A par l'espèce B :

$$n_{AB}(R) = 4\pi \rho_B \int_0^R g_{AB}(r) r^2 dr. \tag{1.46}$$

Le coefficient de diffusion peut être calculé par le déplacement quadratique moyen des particules ou à l'aide de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Dans la première méthode, D est donné par la limite aux temps infini de la valeur moyenne du déplacement carré des particules, évaluée à partir d'un temps de référence t_0 :

$$D = \frac{1}{6t} \lim_{t \to \infty} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \rangle. \tag{1.47}$$

Dans la seconde méthode, le coefficient de diffusion est obtenu en intégrant la fonction d'auto-

corrélation non normalisée des vitesses, soit :

$$\mathrm{D} = \frac{1}{3}\int_{\mathrm{t}_0}^{\infty} \langle \mathbf{v}(\mathrm{t}_0) \cdot \mathbf{v}(\mathrm{t}) \rangle \mathrm{dt}. \tag{1.48}$$

Dans le cadre des simulations *ab-initio* du chapitre 3, nous nous intéresserons à la densité d'états électroniques (eDOS), définie par :

$$\mathrm{n}(\mathrm{E}) = \sum_{\mathrm{n},\mathbf{k}} \delta(\mathrm{E} - \epsilon_{\mathrm{n}}(\mathbf{k})), \tag{1.49}$$

où les ϵ_{n} sont les valeurs propres de Kohn-Sham. Dans les liquides, la sommation sur $\mathbf{k}$ est réduite au seul point $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ (*gamma-point sampling*).

Chapitre 2

Les solutions salines aqueuses supercritiques

Dans ce chapitre, la technique d'utilisation combinée *dynamique moléculaire - spectroscopie d'absorption de rayons X* (MD-EXAFS), présentée au chapitre précédent, est utilisée pour l'étude de la structure locale d'ions monovalents dans l'eau, depuis des conditions ambiantes jusqu'à la zone de haute compressibilité du solvant.

Nous montrerons que le modèle de l'hydratation des ions obtenus des simulations est capable de reproduire les spectres expérimentaux dans la barre d'erreur expérimentale. En dépit de changements notables de la distribution des molécules d'eau autour de l'anion, le nombre total de molécules d'eau contenues dans la première sphère d'hydratation reste élevé en supercritique. Une méthodologie visant à détecter et à quantifier l'association ionique est présentée. Des défauts dans les contributions ion-ion fournies par les simulations sont clairement perceptibles. Une quantification de ces contributions en supercritique en accord avec les résultats expérimentaux est proposée.

2.1 Introduction

Il existe des intérêts à la fois fondamentaux et appliqués à l'étude des fluides dits supercritiques[1]. Ces fluides possèdent des propriétés de solubilité, de réactivité et de sélectivité (chimique) tout à fait particulières [32, 33, 34, 35].

Un fluide est dit supercritique dès lors que sa température est portée au-dessus de sa température critique[2], T_c, et ce quelque soit sa densité[3]. Cette partie du diagramme de phase couvre un domaine de densité très étendu (semi-infini puisque non-limité supérieurement en température). En pratique,

[1] L'académie française préférerait sans doutes le terme *supracritique* à l'anglicisme supercritique. Néanmoins, ce dernier est passé dans l'usage *courant*.

[2] Le point critique d'un corps pur peut-être vu comme un point de démixion au-dessus duquel les états liquide et gaz sont indifférenciés en un état fluide. La région près du point critique est caractérisée par l'existence de fluctuations de densité très importantes et de corrélations étendues sur tout le système, qui se traduisent par des comportements singuliers d'un grand nombre de propriétés. En particulier les coefficients de réponse thermodynamiques tels que la compressibilité isotherme, le coefficient de dilatation thermique ou la chaleur spécifique divergent en ce point.

[3] On trouve couramment dans la littérature une définition rajoutant la contrainte $p > p_c$ à celle évoquée ($T > T_c$).

la région la plus intéressante du point de vue des applications industrielles correspond à la zone dite de haute compressibilité. Dans celle-ci, de faibles changements de température et/ou de pression induisent d'importants changements de densité[4]. Le coefficient d'auto-diffusion y est élevé (environ 50 fois plus grand près du point critique qu'en condition ambiante) et la viscosité faible. Ainsi, le fluide dans cette zone aura des propriétés de transport proches de celles d'un gaz avec des densités pouvant s'apparenter à celles d'un liquide. Cette caractéristique rend les fluides supercritiques très réactifs. Ils sont, de plus, sélectifs : plus l'énergie d'activation d'une réaction chimique est grande en conditions ambiantes et plus elle sera diminuée en conditions supercritiques.

La possibilité d'amener le système dans des états de densité qui ne sont pas accessibles à l'état liquide permet de varier de manière continue des propriétés fondamentales telles que la constante diélectrique. Celle-ci est supposée jouer un rôle crucial dans le processus de solvatation, car elle intervient comme une *constante d'écrantage* dans toutes les interactions électrostatiques. Sa valeur, élevée en conditions ambiantes (~ 80) donne lieu à une dissolution importante des espèces polaires ou ioniques. Du fait de la diminution significative (typiquement un ordre de grandeur) de cette valeur en conditions supercritiques, les mêmes espèces verront leur solubilité diminuer. C'est précisément ces aspects (possibilité d'association ionique en supercritique) qui motivent le travail présenté dans cette partie.

Les solutions aqueuses supercritiques sont essentiellement connues par des mesures de conductimétrie. Peu d'études structurales existent en raison de difficultés expérimentales. La description théorique de ces solutions est complexe en raison notamment du nombre de constituants impliqués et de la présence de forces à longue portée. L'apport des simulations numériques est en conséquence crucial, comme il le sera illustré dans la suite.

Il convient de préciser que les problématiques abordées dans ce travail n'ont que peu (voire rien ...) à voir avec celles liées aux phénomènes de *criticité* très près du point critique : divergences des fonctions de réponse thermodynamique, nécessité de décrire les corrélations dans le cadre du groupe de renormalisation ...Les conditions thermodynamiques étudiées sont, de ce point de vue, très éloignées du point critique. Dans le cadre de cette étude, l'état *supercritique* ne désignera ni plus, ni moins qu'un liquide porté à haute température, de densité relativement élevée et très compressible[5].

2.1.1 Généralités sur la structure de l'eau en conditions ambiantes

La structure microscopique de l'eau a été intensivement étudiée dans les 30 dernières années [36]. Cette structure est supposée être à l'origine des comportements particuliers de l'eau : le polymorphisme de la phase solide, l'anomalie de la densité (maximale à 4°C), la possibilité de coexistence de plusieurs phases liquides sont autant de sujets donnant lieu, encore aujourd'hui à un nombre impressionnant de publications[6].

[4] A l'approche du point critique, la divergence du coefficient de dilatation thermique, défini par $\alpha_{\mathrm{p}} = -\frac{1}{\rho}(\frac{\partial \rho}{\partial \mathrm{T}})_{\mathrm{p}}$, illustre que de petits changements de température se traduisent par de fortes variations de la densité.

[5] Du point de vue de la structure microscopique locale et donc de la solvatation, il ne se passe *à priori* rien de particulier au point critique proprement dit : les longueurs de corrélations devenant infinies, la longueur caractéristique pertinente est la taille du système elle-même ...

[6] Un article par semaine en moyenne dans le seul journal *Journal of Chemical Physics* concerne l'eau ou les solutions aqueuses.

On invoque couramment la similarité de l'ordre local dans la glace ordinaire (hexagonale I_h) et dans l'eau liquide pour décrire la structure de cette dernière. La distribution anisotrope de charges autour des sites atomiques de la molécule d'eau permet la formation de liaisons hydrogène[7] entre les molécules. Le caractère sp^3 de cette liaison (hybridation des orbitales $2s^2$ et $2p^4$ de l'oxygène) lui confère une forte directionnalité et donne lieu, dans la glace, à un réseau de symétrie tétraèdrique : chaque oxygène se lie (par liaison hydrogène) à quatre voisins oxygènes (deux de ces liaisons font intervenir une liaison pendante de l'oxygène central et un hydrogène intermoléculaire, les deux autres impliquent un hydrogène intramoléculaire et une liaison pendante d'un oxygène voisin).

L'eau liquide garde une réminiscence de cet ordre, comme l'indique le deuxième pic de la fonction de distribution radiale partielle (fdr) $g_{OO}(r)$ (vers 4.5 Å), caractéristique du réseau tétraédrique. L'intégration de ce pic jusqu'au premier minimum donne une valeur proche de 4. Le premier pic intermoléculaire de la fdr $g_{OH}(r)$ (vers 1.85 Å) est, lui, traditionnellement associé au nombre de liaisons hydrogène (dans le cadre d'une définition géométrique de cette liaison [37]). Néanmoins, il faut garder à l'esprit la spécificité du liquide (par rapport au solide) : ce réseau est constamment défait et refait. Le nombre de coordination est sujet à des fluctuations spatiales et temporelles ; les valeurs, obtenues par intégration des pics des fonctions de distribution radiale, n'ont de sens qu'en tant que *valeurs moyennes*. En définissant un angle solide de l'ordre de 20 degrés dans les directions tétraédriques, il est obtenu, par simulations numériques que, en moyenne, seules deux des quatres positions tétraédriques sont simultanément occupées [38]. La fraction de molécules d'eau dont l'environnement est parfaitement tétraédrique n'est, d'après les mêmes calculs, que de l'ordre de 5 à 10 %.

La molécule d'eau étant très polarisable, la valeur du moment dipolaire de la molécule en phase condensée varie fortement en fonction de son environnement local. Il est bien établi expérimentalement que ce moment dipolaire vaut 1.85 Debye en phase gazeuse. La valeur moyenne dans le liquide est, elle, beaucoup plus incertaine. La plupart des estimations par simulations MD classiques fournissent des valeurs comprises dans un intervalle $2.3 - 3.1$ D. Jusqu'il y a peu, la valeur la plus couramment admise était 2.6 D, obtenue pour la glace I_h par un calcul semi-empirique. Récemment, un calcul effectué dans le cadre d'une simulation de dynamique moléculaire *ab-initio* [39, 40] conduit à une valeur moyenne dans l'eau liquide d'environ 3.0 D, soit une augmentation de l'ordre de 60 % par rapport à la valeur en phase gazeuse. Ce résultat est en bon accord avec celui déduit indirectement d'une expérience récente de diffraction de rayons X (2.9 D) [41], et proche de la valeur obtenue par une réévaluation théorique pour la glace I_h (3.1 D) [42]. Il est intéressant également de noter que la distribution du moment dipolaire, obtenue dans la même étude [40], est large (extrêma compris entre environ 2. et 4. D), illustrant l'existence de fluctuations importantes de l'environnement local d'une molécule d'eau, même en conditions ambiantes.

Il est étonnant de constater que la détermination précise des fonctions de distribution radiale de l'eau est encore l'objet de polémiques, même en conditions ambiantes. Ceci tient à des difficultés expérimentales inhérentes aux techniques de diffraction utilisées. D'un côté les spectres obtenus par diffraction de neutrons sont complètement dominés par les contributions des hydrogènes (du fait des

[7] La liaison hydrogène résulte des forces d'association entre des éléments électronégatifs tel que l'oxygène (mais aussi S, F, Cl ...) et des atomes d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison covalente avec des atomes similaires.

isotopes disponibles, le facteur de structure $S_{OO}(k)$ contribue au plus à raison de 10 % au spectre total). En conséquence la distribution des oxygènes est générée indirectement, en soustrayant les intensités de spectres obtenus avec les deux isotopes de l'hydrogène ; les fdr OO et OH sont donc très sensibles aux corrections instrumentales. De l'autre coté, les expériences de diffraction de rayons X ne permettent pas de résoudre la distribution des hydrogènes ; la fdr OO peut, elle, être obtenue plus précisément, en supposant néanmoins que la distribution électronique considérée est sphérique.

Jusqu'il y a peu, les résultats considérés les plus crédibles, obtenus par l'une et l'autre technique de diffraction, différaient sensiblement sur la $g_{OO}(r)$, en particulier sur la hauteur du premier pic situé à environ (autour de $2.2 - 2.5$ [43] par rayons X, contre 3.0 par neutrons [44]). En 1997, une réconciliation semblait acquise (autour de la valeur 2.5) suite à une nouvelle expérience utilisant la substitution isotopique [45]. Cependant, en 2000 une expérience de diffraction de rayons X réalisée sur un instrument dit de troisième génération (ALS, Berkeley) [46], est venue réévaluer à la hausse la hauteur du pic (2.75), résultat qui semble confirmé par la dernière analyse en date de données neutroniques [47]. Les plus récentes simulations *ab-initio* [40, 48], réalisées avec 64 molécules, conduisent également à des valeurs de la hauteur de ce pic comprises entre 2.4 et 2.7 (Ces différences semblent dues, essentiellement, au choix des fonctionnelles d'échange et corrélation utilisées : BLYP, PBE ...). Une revue sur le sujet est apparue récemment [35].

2.1.2 Évolution de la structure de l'eau en conditions de haute température et pression

Ce n'est qu'au début des années 90 qu'ont commencé les premières études structurales de l'eau au-dessus du point critique. Celles-ci ont donné lieu à une vive controverse, née d'un désaccord entre simulations numériques et expériences de diffraction de neutrons, sur le nombre de liaisons hydrogène perdurant dans ces conditions.

Une première expérience (Postorino *et al.* [49, 50], conduite par diffraction de neutrons avec substitution isotopique (NDIS), conclut à la disparition quasi-complète des liaisons hydrogène de l'eau à des températures relativement basses (300°C). Cette affirmation, basée sur la disparition du premier pic (intermoléculaire) de la fonction de distribution radiale $g_{OH}(r)$, fut contredite par d'autres expériences (spectroscopie d'absorption infra-rouge, résonance magnétique nucléaire, diffraction de rayons X). Ces dernières, au contraire, mirent l'accent sur l'existence d'une quantité importante de liaisons intactes. Cette persistance était également observée dans l'ensemble des simulations numériques réalisées à cette époque (il fut montré à partir de ces simulations qu'une parfaite reproduction des facteurs de structure de l'expérience NDIS était possible à partir de fonctions de distribution radiale conduisant à une faible diminution du degré de liaisons hydrogène). Une nouvelle analyse des données [45] ainsi que de nouvelles mesures [51] NDIS confirmèrent la présence du pic $g_{OH}(r)$.

Outre les problèmes liés à la non-unicité des fonctions de distribution radiales déduites des expériences de diffraction (du fait d'une résolution limitée du signal), la disparité des valeurs dans la littérature du nombre de liaisons hydrogène en supercritique est révélatrice à plus d'un titre des difficultés à concilier différentes méthodologies d'études. D'une technique à l'autre, ce degré de liaisons hydrogène est obtenu de manières très diverses : intégration de pics de fonction de distribution radiale pour les expériences de diffraction, déplacement en fréquence vers le rouge pour les spectroscopies vibrationelles, déplacement chimique pour la résonance magnétique nucléaire ...Or il n'existe pas de définition stricte de la liaison hydrogène. Dans le cadre des simulations, il a été suggéré qu'une définition s'appuyant sur une combinaison de critères à la fois géométriques et énergétiques fournit une meilleure quantification qu'une définition s'appuyant uniquement sur l'un ou l'autre de ces critères [52]. Il est clair qu'en supercritique, le système se caractérise par une distribution de différents environnements plutôt que par une dichotomie liée/non-liée. De ce fait, l'utilisation de différents critères peut résulter en des résultats (quantitativement au moins) différents [53].

La polémique aujourd'hui peut être considérée close : les simulations *ab-initio* [54, 55] et certains

potentiels de paire (*e.g.* [56]) reproduisent de manière remarquable et les facteurs de structure partiels et les fonctions de distribution radiales partielles déduites des dernières expériences de diffusion (rayons X ou neutrons). La plupart des potentiels de paires rigides tendent à surestimer le degré de structuration en supercritique, l'accord est néanmoins raisonnablement bon (voir, par exemple la référence [51] pour le modèle SPC/E). Les liaisons hydrogène ont également été l'objet d'études théoriques qui se sont intéressées à caractériser leur évolution par des concepts tels que la transition de percolation ou par des outils tels que les polyèdres de Voronoi [57].

Une difficulté à caractériser les changements structuraux induits par les conditions supercritiques tient aux différents paramètres thermodynamiques impliqués (T, p, ρ) et à leur interdépendance. L'effet de la pression sur la structure de l'eau, à température constante, a été étudiée par exemple dans les références [38, 58, 59]. Il importe, lorsqu'on parle d'état supercritique de distinguer les zones *haute* et *basse* densité (en référence, typiquement, à la densité critique du fluide), comme il l'est illustré, par exemple, dans la référence [56]. Les fonctions de distribution radiales de l'eau y sont étudiées par simulation numérique dans un large domaine de température (jusqu'à 900°C) le long de deux isochores, $\rho \sim 1.0$ g.cm^{-3} et $\rho \sim 0.1$ g.cm^{-3}, correspondant l'une et l'autre respectivement à des densités de type liquide et gaz. A densité constante, l'amplitude du premier pic des fonctions de distribution radiales décroît graduellement avec la température (la température critique ne joue aucun rôle particulier). En conditions de haute densité ($\rho \sim 1.0$ g.cm^{-3}), les premiers pics des $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ restent clairement visibles aux températures les plus élevées (900°C). En dépit de la disparition du *réseau* caractéristique de l'eau ambiante pour les températures supérieures à 200°C, un nombre significatif de liaisons hydrogène perdurent au sein de petits agrégats, transitoires, de quelques molécules (essentiellement des trimères) [56]. En conditions de basse densité ($\rho \sim 0.1$ g.cm^{-3}), les pics des $g_{ij}(r)$ tendent à disparaître complètement à 900°C. Néanmoins, les distributions angulaires O-O-O montrent que les molécules d'eau n'évoluent pas indépendamment les unes des autres comme de simples monomères [56]. L'étude reliant les zone de haute et basse densité le long de l'isotherme T = 300°C fait apparaître deux régimes : pour les densités de type liquide (entre $\rho \sim 1$ et ~ 0.5 g.cm^{-3}), les $g_{ij}(r)$ sont quasiment inchangées (traduisant une évolution homothétique de la structure) ; ces fonctions évoluent ensuite rapidement pour les densités de type gaz (*i.e.* $\rho \lesssim 0.3$ g.cm^{-3}), du fait de la disparition du réseau 3D [56].

Un résultat notable des (rares[8]) simulations *ab-initio* est l'évolution de la valeur moyenne et de la distribution du moment dipolaire de l'eau en fonction des conditions thermodynamiques. La valeur moyenne de cette distribution [55] vaut $\mu \sim 3.0$ D à $\rho \sim 1$ g.cm^{-3}, T = 273K, $\mu \sim 2.35$ D à $\rho \sim 0.7$ g.cm^{-3}, T $\sim$ 650K, et $\mu \sim 2.$ D à $\rho \sim 0.3$ g.cm^{-3}, T $\sim$ 650K. Ainsi, même dans ces dernières conditions, les plus extrêmes étudiées, la valeur moyenne reste supérieure à celle d'une molécule isolée en phase gazeuse[9]. Les extrêma de ces distributions sont importantes (entre $\mu \sim 1.6$ et $\mu \sim 3.6$ D à $\rho \sim 0.7$ g.cm^{-3}). De plus, il est noté en supercritique l'existence de petits agrégats, quasiment absents

[8] A notre connaissance, il n'existe, à ce jour, que deux ensembles indépendants de résultats en supercritique par méthode Car-Parrinello : ceux de Fois, Sprik et Parrinello [54], et ceux, plus récents de Boero *et al.* [60, 55]. Ces deux ensembles ont été obtenus sur des systèmes composés de 32 molécules d'eau (sur des temps de 2 et 9 ps, respectivement). On notera également l'existence d'une étude dans le cadre d'une méthodologie *ab-initio* plus simple (mais plus approximée), réalisée sur un système de 216 molécules (pendant $\sim$ 2 ps) [61].

[9] La réminiscence de liaisons hydrogène est apparente sur le degré d'ordre d'orientation, mesuré par le facteur de Kirkwood [55] : celui-ci vaut dans les conditions les plus extrêmes étudiées G $\sim$ 1.8, valeur significativement au-dessus de celle (G = 1) qui serait obtenue en l'absence totale de corrélations d'orientation.

en conditions ambiantes, dans lesquels les liaisons hydrogènes apparaissent dans des configurations particulières[10], appelées configurations cycliques (CHB), bifurquées (BHB)... Dans certaines de ces structures (BHB), le moment dipolaire total est localement très élevé ($\mu \sim 4.4$), ces configurations correspondant à des géométries dans lesquelles les moments dipolaires individuels s'additionnent. Ces agrégats, de temps de vie très court, sont minoritaires, en supercritique comme à l'ambiante, par rapport aux configurations plus traditionnelles, appelées liaison hydrogène alignée (LHB). Néanmoins, leur augmentation statistique dans l'eau supercritique pourrait être un élément de compréhension des propriétés de réactivité de ce solvant[11].

2.1.3 Généralités sur la solvatation ionique en conditions ambiantes

De considérables efforts théoriques et expérimentaux ont été portés sur la détermination de la structure des solutions salines aqueuses, et ce depuis les années 30. Jusque dans les années 60, l'essentiel de l'information expérimentale accessible était d'ordre thermodynamique, ou spectroscopique ; l'accès aux propriétés structurelles était alors très indirect. Dans les années 70 se développèrent considérablement les méthodes de diffraction (substitution isomorphe pour les rayons X, substitution isotopique pour les neutrons). C'est également l'époque à laquelle commencèrent les premières véritables exploitations quantitatives de la spectroscopie d'absorption de rayons X. L'essentiel de ces études se sont intéressés à des domaines de concentration relativement élevée (molalité supérieure à l'unité typiquement[12]), l'interaction rayonnement-matière étant ainsi plus importante. Malheureusement, les données existantes, pour un même ion et dans les mêmes conditions, peuvent être très disparates (voir l'annexe B). Néanmoins, l'ensemble des données accumulées, avec le renfort des simulations ont permis de dégager des tendances très générales.

La mise en solution d'ions perturbe localement la structure de l'eau. Le champ électrique créé par l'ion en agissant sur les dipôles de l'eau donne lieu à un ordre local à la fois orientationel et structurel qui résulte en l'apparition d'une ou plusieurs couches de coordination. Cette structuration autour de l'ion se fait de manière à écranter le champ ionique, donnant lieu aux géométries d'hydratation présentées dans la figure 2.1.3.

Au voisinage immédiat de l'ion, les molécules d'eau sont fortement orientées par celui-ci et tendent à se déplacer avec lui (région dite *vicinale*) ; loin de lui, les molécules d'eau adoptent la structure non perturbée de l'eau pure. Il peut exister une troisième région, intermédiaire, dans laquelle la structure diffère de celle en volume bien que les molécules ne soient que faiblement orientées par l'ion (modèle de Franck et Wen, (1957) [64]). L'importance relative de ces régions dépend de la nature et de la charge des ions. A charge comparable, les *petits* ions auront tendance à créer un complexe d'hydratation bien défini, ils sont *structurants*. A l'inverse, les ions de grosse taille tendent à casser le réseau de liaisons

[10] L'hydrogène et la liaison pendante impliqués dans la liaison hydrogène n'y sont pas alignés.

[11] Une valeur élevée du moment dipolaire telle que celle de l'agrégat de type BHB est symptomatique d'une réactivité chimique élevée, susceptible de jouer un rôle central dans l'accélération des réactions chimiques, et dans des processus tels que l'oxydation des déchets toxiques ...

[12] La concentration d'un soluté est souvent exprimée en unité de molalité, m, définit comme le nombre de moles de solutés par kilogramme de solvant. Celle-ci est donc reliée à la fraction molaire, x, par :

$$\mathrm{x} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{m} + 1000/\mathrm{M}} \tag{2.1}$$

où M est la masse molaire du solvant.

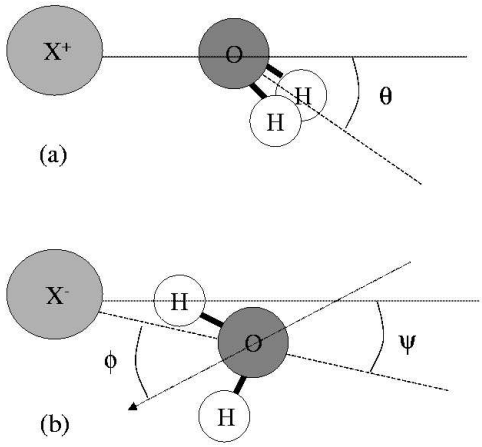

FIG. 2.1 – Géométrie de la structure d'hydratation d'un cation (a), d'un anion (b). Pour des ions monovalents, les valeurs moyennes des angles θ, ψ et ϕ valent typiquement 40 ($\pm$ 20), 10 ($\pm$ 10) et 55 ($\pm$ 10) degrés, respectivement [62, 63].

hydrogène, ils sont *déstructurants*[13].

La structure de coordination autour des ions est supposée être un polyèdre symétrique dont la forme est dicté par le nombre et le type d'électrons de valence de l'ion en question. Pour un ion appartenant aux métaux de transition, la liaison ion-eau est effectivement assujettie à la direction des orbitales d de l'ion. Cependant, lorsque l'interaction ion-eau est essentiellement électrostatique (comme c'est le cas pour les ions alcalins et halogènes), aucune direction privilégiée n'est attendue : la structure d'hydratation ne sera pas nécessairement polyèdrique, et le nombre de coordination ne sera limité que par la surface de l'ion central. Pour les ions monovalents, ce nombre varie typiquement entre 4 et 8 suivant l'ion considéré.

En fait, on notera que cette vision *symétrique* de la structure d'hydratation est encore l'objet de discussions dans le cas des halogènes. Un regain d'intérêt est en effet apparu dans les années 90 suite au nombre croissant d'études suggérant une géométrie d'hydratation asymétrique pour certains de ces anions en phase gazeuse. Un nombre important de calculs, réalisés sur des agrégats $X^-(H_2O)$ avec ($X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$), montrent que, dans le cas des *gros* anions (Cl^-, Br^-, I^-), des structures dans lesquelles l'ion est à la *surface* de l'agrégat de molécules d'eau sont favorisées [65, 66, 67]. Dans ces structures de solvatation partielles, les molécules d'eau tendent à former des liaisons hydrogène entre elles plutôt qu'avec l'ion. A l'inverse, l'anion F^- est au centre de l'agrégat d'eau et est donc complètement solvaté par celui-ci. De récentes expériences de spectroscopie vibrationelle [68] semblent conforter l'existence des structures asymétriques[14]. Se pose alors la question de savoir si ces structures, observées du point de vue expérimental uniquement dans de petits agrégats (six molécules d'eau au

[13] *structure maker*, *structure breaker*, en anglais dans le texte [62] ...

[14] contrairement à de plus anciennes expériences réalisées par spectroscopie de photoélectron ou spectroscopie de masse, desquelles une structure d'hydratation symétrique avait été déduite.

plus) peuvent perdurer dans des agrégats de taille plus importante. La taille limite à partir de laquelle l'anion passerait d'une solvatation en *surface* à une solvatation *intérieure* n'est pas établi clairement (une étude très récente de l'hydratation du Brome par dynamique moléculaire *ab-initio* conclue à la persistance, en phase liquide, de cette asymétrie [69] ; ce point est abordé dans la partie 2.4.3).

Enfin, pour des concentrations importantes (ou dans le cas d'ions très chargés), les ions peuvent s'associer en paires[15] ou complexes. Pour des ions monovalents, ces événements ne semblent être observés expérimentalement que pour des concentrations supérieures ou de l'ordre de quelques unités molal [63].

2.1.4 Évolution de la solvatation ionique en conditions de haute température et pression

Les conditions de hautes températures et hautes pressions, en supercritique, sont susceptibles de modifier de manière significative l'ordre local autour des ions. La nature et le degré de ces changements restent cependant mal connus.

L'augmentation de température (ou la diminution de densité) pourrait favoriser une diminution du nombre de molécules d'eau autour de l'ion. Cependant, l'approche de la région critique du système peut donner lieu, au contraire, à une forte *agrégation* des molécules d'eau autour de l'ion [33] : ce phénomène est, en effet, couramment invoqué pour expliquer l'augmentation de densité du système (par rapport à celle du solvant pur) observée lors de l'introduction d'espèces chargées. Cette *agrégation* expliquerait également la divergence de certaines quantités près du point critique [70] (telles que le volume partiel molaire[16]), bien qu'une autre interprétation, basée uniquement sur les fluctuations du solvant pur, puisse être invoquée [71].

Concernant l'hydratation des ions, nous nous restreignons aux ions monovalents pour lesquels les études expérimentales se comptent, à ce jour, sur les doigts de la main. Par diffusion de neutrons (substitution isotopique du premier ordre), une réduction de l'ordre de $\sim 20\%$ est obtenu du nombre de coordination N_{Cl-D} de l'ambiante en supercritique ($T = 300 - 375^oC$ dans $NiCl_2$ [72], LiCl [73]). La définition du nombre de coordination par intégration des pics des g(r) dans ces expériences est ardue du fait du recouvrement des partielles dans la G(r) totale. Une analyse par *Monte-Carlo contraint*[17] des données expérimentales conduit à une persistance de valeurs élevées du nombre de coordination N_{Cl-O} (autour de 9-10) [73]. Par EXAFS, une déshydratation de l'ordre de $\sim 25\%$, $\sim 40\%$ et $\sim 60\%$ est obtenue, respectivement, pour les ions Ag^+ [74], Rb^+ [75] et Br^- [76], dans des gammes de températures inférieures à $T = 425^oC$ (densités supérieures à la densité critique de l'eau), et pour des concentrations relativement faibles ($m = 0.02 - 1.5$ mol./kg). Les méthodes d'analyse utilisées dans ces études EXAFS sont critiquées dans l'annexe A de cette thèse, et les nombres obtenus discutés dans la partie 2.4.3.

[15] On peut distinguer au moins deux types de configurations d'appariement suivant que les ions sont en contact direct (*contact ion pair*, CIP) ou sont séparés par une couche de molécules d'eau commune (*solvant shared ion pair, SShIP*). Compte-tenu du caractère très local de l'information obtenue par EXAFS (rendant difficile la détection de configurations SShIP), nous nous intéresserons dans la suite aux configurations CIP.

[16] Cette quantité tend vers des valeurs négatives infinies pour des mélanges dits *attractifs*.

[17] appelée *empirical potential structure refinement* [47].

L'ensemble des simulations numériques[18] (MD, MC ...) prédisent, elles, dans des conditions comparables, une diminution modérée du nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination des cations (de l'ordre de $\sim 20\%$), et une persistance importante de ce nombre pour les anions. Typiquement, pour Cl^-, N_{Cl-O} est constant ou augmente légèrement ; parallèlement, N_{Cl-H} diminue d'environ $\sim 20 - 30\%$ (ce paradoxe qui n'est qu'apparent est discuté dans la référence [78] et dans la partie 2.4.3). Il a été observé que des conditions extrêmes (*i.e.* une densité réduite de 0.05 à la température critique) sont nécessaires pour ôter la moitié des molécules d'eau de la première sphère de coordination du Chlore [79]. Ces résultats sont donc en contradiction notable avec les fortes valeurs de déshydratation obtenues par EXAFS 2.4.3. Cette contradiction est levée dans la partie A.

Une évolution susceptible d'être importante en supercritique concerne le degré d'association des ions. La raison traditionnellement invoquée est la faible valeur de la constante diélectrique de l'eau en supercritique. Celle-ci diminue en effet continûment avec la densité du solvant du fait de l'affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène (donc des corrélations dipoles-dipoles) ; sa valeur en supercritique ($\epsilon \lesssim 10$) est typiquement un ordre de grandeur inférieure à sa valeur à l'ambiante ($\epsilon \sim 80$). Cette observable est cependant définie de manière macroscopique ; l'argument précédent ne prend donc pas en compte la possibilité que, localement, l'*écrantage* diélectrique soit significativement supérieur, en raison de la persistance des corrélations entre molécules constituant la première sphère de coordination [80].

Ce renforcement de l'appariement est, quoi qu'il en soit, prédit par un ensemble de modèles théoriques s'attachant à reproduire ou extrapoler l'information expérimentale connue. L'essentiel de cette information provient de mesures de conductivité, de solubilité, et de mesures calorimétriques. L'interprétation des résultats à un niveau microscopique est donc très indirecte, et, en supercritique, très délicate en raison du nombre d'entités susceptibles d'être présentes (par exemple, dans le cas d'un électrolyte 1 : 1, $(C)_{aq}$, $(A)_{aq}$, $(CA)_{aq}$, $(CA_2)^-_{aq}$, $(C_2A)^+_{aq}$, $(C_2A_2)_{aq}$ etc où C et A désignent respectivement le cation et l'anion). Une étude pionnière de l'électrolyte NaCl, par calculs Monte Carlo, prédit l'existence de complexes d'ions en quantité significative dès lors que la constante diélectrique est ≤ 15, et ce même pour des conditions de concentration inférieures à 1 molal [81].

Les études expérimentales permettant une investigation structurale *directe* de ces complexes sont encore rares. Les expériences par diffraction de neutrons ou de rayons X n'ont pu observer d'appariement dans NaCl [73, 82] ou dans $NiCl_2$ [72] (une forte contribution anion-cation est *suggérée* pour $NiSO_4$ [83]). Les études par EXAFS, plus nombreuses, se sont intéressées pour la plupart à des solutions, souvent complexes, impliquant des ions divalent, voire trivalent ($SrCl_2$ [84] ; $NiBr_2$ [85, 86] ; $CuBr_2$ [87] ; $ZnCl_2$ [88] ; $ZnBr_2$ [89] ; $AuCl_3$ [90] ; $AgNO_3$ et $AgNO_4$ [74]). L'existence[19] ou l'apparition de paires ou complexes d'ions à hautes températures est souvent clamée (*e.g.* dans [74, 84, 88]) ; elle est dans de rares cas convaincante[20] (*e.g.* [86]). Les deux seules études, à notre connaissance, de solutions 1 : 1 par EXAFS (RbBr [75, 76]) n'ont pu observer de paires d'ion, du fait d'un signal sur bruit limité ne permettant pas de distinguer l'éventuelle contribution anion-cation de la contribution

[18] voir, par exemple, la référence [77] pour une revue.

[19] Certaines études EXAFS se sont intéressées à l'évolution aux hautes températures de complexes ioniques, déjà présents en conditions ambiantes : YCl_3 [91] ; $SnCl_3$[92] ; solutions contenant Sb [93, 94].

[20] Rares sont les spectres montrant sans ambiguïtés une évolution se traduisant par l'apparition d'une fréquence caractéristique (ou d'un pic dans la transformée de Fourier).

ion-oxygène[21].

[21]Cette détection est ardue en raison de la proximité des distances Rb-O, Br-O de la distance Br-Rb.

2.2 Motivations de notre étude

Nous avons vu dans la section précédente qu'un nombre important d'aspects concernant la solvatation d'ions en milieu aqueux restent obscurs, ne serait-ce que sur le nombre d'hydratation pour lequel des valeurs très disparates sont obtenues d'une technique à l'autre. En particulier, on a remarqué, en conditions de hautes températures, l'existence de contradictions entre les études de solvatation réalisées par la spectroscopie d'absorption de rayons X d'une part et celles d'autre part réalisées par d'autres méthodes, essentiellement théoriques (MD, MC ...) mais incluant également aussi quelques études par diffusion de neutrons. Le nombre d'études expérimentales étant encore minime par rapport au nombre d'études théoriques, il semble important à ce point d'éclaircir si ces désaccords sont imputables à des défauts essentiels des descriptions théoriques (hypothèse très peu probable compte-tenu du nombre de méthodes très différentes les unes des autres mises en jeu) ou à des difficultés d'analyse des expériences d'absorption X. L'utilisation combinée de ces techniques (spectroscopie d'absorption et dynamique moléculaire) apparaît comme un outil naturel de choix pour comprendre et lever leurs désaccords.

En ce qui concerne l'étude de l'appariement-complexation des ions en conditions supercritiques, les études expérimentales précédentes se sont heurtées à de sévères limitations, ne permettant pas la validation des prédictions théoriques aux concentrations faibles ou modérées. Nous présentons dans ce chapitre une utilisation méthodologique particulière de la spectroscopie d'absorption de rayons X permettant une sensibilité accrue aux phénomènes d'appariement d'ions. Une quantification de ces contributions dans les conditions étudiées est proposée.

2.2.1 Choix des systèmes d'études

Les halogènures d'alcalins sont rencontrés fréquemment dans la croûte terrestre et, parmi eux, NaCl tient une place particulière évidente. Notre choix des systèmes d'études s'est porté sur les bromures d'alcalins pour plusieurs raisons :

- les seuils d'absorption X du Brome sont plus facilement accessibles expérimentalement que ceux du Chlore.
- bien que présent en quantité infime en comparaison au Chlore, le Brome est également suspecté d'intervenir dans un certain nombre de processus géophysiques.
- l'immense majorité des publications précédentes s'étant intéressée à NaCl, l'étude d'autres électrolytes permet une distanciation afin de mettre en valeur les similitudes et les différences entre halogènures d'alcalins quant aux problématiques de solvatation.

Notons que la plupart des études expérimentales s'intéressant aux propriétés structurelles se sont limitées aux régimes de concentration en sel relativement élevées. Nous avons choisi une concentration d'étude relativement faible (0.2 molal), ceci afin d'explorer un régime moins connu. Nos systèmes (certes très simples par rapport à la complexité des mixtures rencontrées dans la nature) sont ainsi sensés représenter les prototypes d'une grande variété de solutions ioniques présentes à l'état de trace dans la croûte terrestre.

2.2.2 Une étude *différentielle* par substitution du cation

Nous avons choisi de nous intéresser à la structure locale autour du Brome dans trois solutions salines aqueuses différentes : KBr-eau, RbBr-eau, CsBr-eau pour des concentrations en sel de 0.2 molal. Cette concentration (0.2 mole de sel par kilogramme de solvant) correspond à une fraction molaire de 0.36 %. Dans la suite, par simplicité et en dépit d'un abus de langage, nous appellerons KBr, RbBr, CsBr ces solutions.

L'intérêt de cette étude simultanée de trois solutions contenant un même anion et un cation différent est de jouer sur la sensibilité de la spectroscopie d'absorption de rayons X à la phase atomique des voisins de l'élément absorbant (cf. formules 2.2 et 2.3), pour augmenter les chances de détection du cation. Cette substitution *cationique*, un peu analogue aux substitutions isomorphique et isotopique utilisées dans les expériences de diffusion de rayons X et de neutrons, ici appliquée à l'EXAFS est explicitée ci-dessous.

Pour des spectres acquis au seuil K du Brome, le signal EXAFS peut s'écrire :

$$\chi(\mathrm{k}) = \sum_{\beta} \int_0^{\mathrm{r}_{\mathrm{Br}\beta}} 4\pi\rho_\beta \mathrm{r}^2 \mathrm{g}_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{r})\gamma_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r})\mathrm{dr}, \tag{2.2}$$

avec

$$\gamma_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r}) = \mathrm{A}_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r})\sin(2\mathrm{kr} + \phi_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r})), \tag{2.3}$$

où ρ_β est la densité des espèces β, $\mathrm{g}_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{r})$ la function de distribution radiale partielle $\mathrm{Br}^- - \beta$, et $\mathrm{A}_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r})$, $\phi_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{k},\mathrm{r})$ sont les amplitudes et phases atomiques d'un agrégat $\mathrm{Br}^- - \beta$, respectivement.

L'équation 2.2 signifie que le signal EXAFS mesuré résulte d'une sommation de toutes les contributions des espèces atomiques β présentes dans le proche voisinage du Brome (la limite d'intégration, $\mathrm{r}_{\mathrm{Br}\beta}$, correspond typiquement au premier minimum de la partielle $\mathrm{g}_{\mathrm{Br}\beta}(\mathrm{r})$). Chacune de ces contributions donne lieu à un signal caractéristique du couple $\mathrm{Br}^- - \beta$, du fait des paramètres atomiques intervenant dans l'équation 2.3.

Dans les solutions aqueuses, la contribution des hydrogènes des molécules d'eau peuvent être négligées du fait de leur faible pouvoir de rétrodiffusion [95]. D'autre part, en conditions ambiantes, les ions sont supposés être largement dissociés dans le domaine de concentration étudié. Les contributions Br-ion sont donc supposées être négligeables dans ces conditions [95]. Le signal EXAFS, en conditions ambiantes, est en conséquence très largement dominé par la contribution des oxygènes des molécules d'eau avoisinant le Brome. Les solutions étudiées étant relativement diluées, il est raisonnable de supposer que les partielles $\mathrm{g}_{\mathrm{BrO}}(\mathrm{r})$ sont très similaires d'un électrolyte à l'autre. Les spectres EXAFS seront donc, sous cette hypothèse, très similaires quelque soit l'électrolyte étudié. En conditions supercritiques, cependant, la possibilité d'appariement des ions entre eux ne peut plus être complètement ignorée. Dans ces conditions, un éventuel renforcement des contributions Br-cation est supposé donner lieu à une différenciation des spectres obtenus en fonction du système étudié, le cation étant suivant le cas K^+, Rb^+ ou Cs^+.

2.2.3 Les conditions thermodynamiques explorées

Pour ces trois solutions, les mesures ont été faites en conditions ambiantes (T= 25°C, p = 1 bar) et le long de l'isobare p = 450 bar pour des températures allant de 25 à 450°C. Les densités explorées varient de $\rho \sim 1.0$ à $\rho \sim 0.4$ g.cm^{-3}, permettant un point d'étude dans la zone dite de forte compressibilité de l'eau[22]. Aux conditions les plus extrêmes étudiées (p = 450 bar, T= 450°C), la constante diélectrique de l'eau pure vaut environ $\epsilon \sim 5 - 6$ (contre 78 en conditions ambiantes).

Remarque

Il est bien connu que l'ajout de soluté dans un solvant modifie le point critique de ce dernier et conduit à des diagrammes de phases très complexes dans lesquels apparaissent des séparations de phases additionnelles [96]. Dans le cas des solutions salines aqueuses, l'interaction entre la charge des ions et les liaisons hydrogène de l'eau conduit à une contraction de la solution et à une augmentation de la température critique. Il existe très peu d'études de ces modifications près du point critique, et aucunes à notre connaissance sur nos systèmes. Néanmoins, une comparaison avec la solution NaCl-eau (figure 2.2, prise dans la référence [97]), permet d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des changements induits. A la concentration étudiée[23], le point critique de l'eau pure est déplacé de ΔT $\sim$ 15°C, ΔP $\sim$ 20 bar dans le système NaCl-eau. D'autre part, le système reste monophasique dans la gamme de température–pression qui nous a intéressé. Sur la base d'une extrapolation de ces résultats à nos systèmes, nous supposerons que le diagramme de phase de nos solutions est très similaire à celui de l'eau pure.

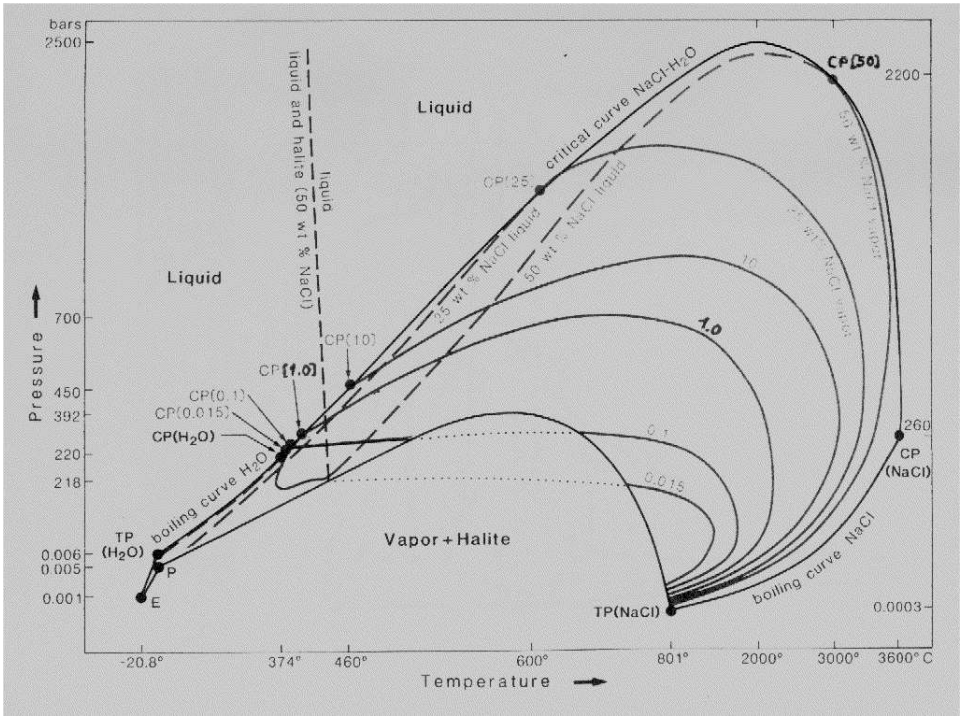

FIG. 2.2 – Diagramme p-T pour le système NaCl-H_2O, d'après [97]. La concentration étudiée dans cette thèse (m=0.2 mol./kg) correspond pour le système NaCl à une fraction massique $x_M \sim 1\%$.

[22]La zone de haute compressibilité est vaguement définie comme la partie du diagramme de phase au voisinage du point critique dans laquelle la compressibilité du fluide est supérieure ou comparable à celle d'un gaz parfait dans les mêmes conditions.

[23]Une molalité m = 0.2 mol./kg équivaut à une fraction massique $x_M \sim 1\%$ pour NaCl.

2.3 Expérimental : spectroscopie d'absorption de rayons X

2.3.1 Le dispositif haute pression-haute température

L'obtention des conditions thermodynamiques désirées a nécessité la conception d'un dispositif haute pression–haute température particulier, compatible avec les contraintes imposées par la spectroscopie d'absorption de rayons X. Originellement développé par une équipe japonaise (Professeur K. Tamura et S. Hosokawa, Faculté des Sciences d'Hiroshima) pour des études près du point critique du Sélénium [98, 99], ce dispositif a été adapté conjointement par le laboratoire de Cristallographie de Grenoble et le Département de Physique des matériaux de Lyon pour l'étude de solutions aqueuses.

Le dispositif se compose d'un autoclave et d'une cellule interne qui contient l'échantillon. Celui-ci est introduit *ex-situ* dans la cellule qui est ensuite elle-même placée dans l'autoclave. Les schémas 2.3 et 2.4 permettent de visualiser les différents éléments auxquels sont fait référence dans la suite.

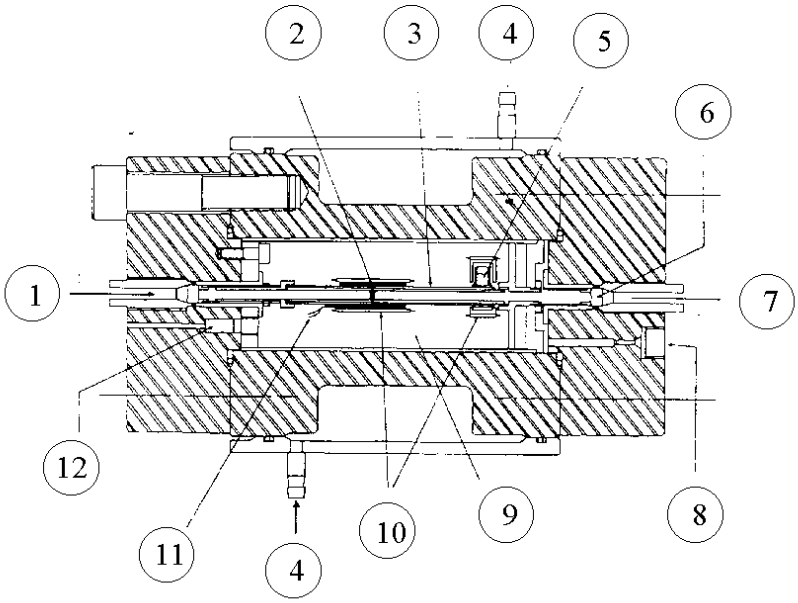

FIG. 2.3 – Schéma du dispositif hautes pressions (autoclave + cellule). 1 : entrée du faisceau incident, 2 : espace échantillon, 3 : cellule contenant l'échantillon, 4 : circuit d'eau de refroidissement, 5 : réservoir d'expansion, 6 : fenêtre (Béryllium ou saphir), 7 : faisceau transmis, 8 : entrée du gaz de compression (Helium), 9 : conducteur thermique (poudre d'Aluminium), 10 : micro fours (Molybdène) 11 : thermocouple (Pt-Rh), 12 : électrode. La longueur de l'ensemble du dispositif est d'environ 50 cm.

Les autoclaves sont de type à chauffage interne. Un compresseur à gaz permet d'atteindre les pressions requises par injection d'hélium. Les fenêtres qui assurent le passage du faisceau de rayons X sont soit en alumine monocristalline (saphir) soit, comme dans le cas présent, en béryllium.

Les cellules contenant l'échantillon à étudier sont en saphir. Outre les fenêtres de l'autoclave, le faisceau passe à travers les deux fenêtres (en saphir) de la cellule. L'écartement entre ces deux fenêtres est modulable (mais fixe pendant l'expérience) et définit l'espace échantillon. Cette épaisseur varie en fonction de l'absorption de l'échantillon étudié (de 15 micron à 8 mm. Elle valait 8 mm dans le

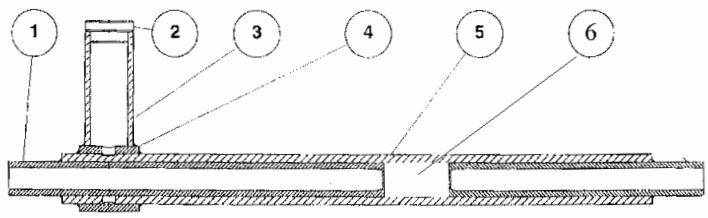

FIG. 2.4 – Schéma de la cellule interne. 1 : tubes en saphir (épaisseur 0.2 mm), 2 : taraud, 3 : réservoir d'expansion, 4 : anneau de transfert, 5 : corps de la cellule, 6 : espace échantillon. La longueur totale de la cellule interne est de quelques cm.

cas des solutions étudiées). La cellule est entourée de deux micro fours (cf. figure 2.3). Le premier est situé au niveau du réservoir dans lequel a été logé le produit et assure, dans le cas d'échantillons solides, le passage à la fusion. Le produit à l'état liquide remplit ensuite l'espace échantillon. Le second four assure le chauffage de l'échantillon au cours de l'expérience. Les limites actuelles du dispositif se situent aux environ de p = 600 bar, T = 1700°C.

2.3.2 Conditions d'acquisitions des spectres

Les expériences d'absorption de rayons X ont été réalisées sur des solutions KBr-eau, RbBr-eau, CsBr-eau pour des concentrations de sel 0.2 molal. Les échantillons ont été préparés par dissolution du sel en question dans de l'eau distillée.

Lors d'une première session d'expériences, des mesures ont été faites en conditions ambiantes (T= 25°C, p = 1 bar) et le long de l'isobare p = 450 bar pour 4 températures : $25, 150, 300$ et 450 ^{o}C.

Les spectres d'absorption de rayons X ont été acquis au seuil-K du Brome (13474 eV) sur la ligne BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) en mode de transmission. Après passage par le monochromateur, constitué d'un double cristal de Silicium (deux monocristaux clivés dans le plan (111)), les rayons X sont focalisés horizontalement afin d'obtenir une taille de faisceau de l'ordre de 0.2x0.2 mm^2. De plus amples détails sur les caractéristiques techniques de la ligne sont donnés dans la référence [100].

Afin d'améliorer la statistique, entre 3 et 5 spectres consécutifs sont enregistrés pour chacune des conditions étudiées. Ceci permet, en outre, de s'assurer de la stabilité des conditions d'études sur le temps total de mesure (stabilité du faisceau et des conditions de température et de pression, stabilité de l'échantillon). Ces spectres sont extraits individuellement et leur moyenne réalisée après extraction.

Le saut d'absorption au seuil de l'élément est directement relié à la quantité d'élément en question dans l'échantillon traversé par le faisceau, donc à la densité du matériau (cf formule 1.20 page 11). La densité de nos solutions en conditions ambiantes étant connue [101], il est possible d'en déduire très simplement la densité des mêmes solutions dans d'autres conditions par le rapport des sauts

d'absorption entre les dites conditions.

La figure 2.5 présente l'évolution de la densité des solutions étudiées en fonction de la température le long de l'isobare p = 450 bar. En trait plein figure la densité de l'eau pure pour les mêmes conditions. Les densités des solutions étudiées suivent bien celle de l'eau pure, indiquant que les conditions effectives de mesure correspondent assez bien à celles attendues (de par les valeurs (T,p) imposées). On note une légère augmentation de l'écart entre les densités des différents électrolytes à hautes températures, ce qui traduit sans doute une légère augmentation de la déviation aux conditions attendues et une barre d'erreur sur les paramètres thermodynamiques de contrôle (T,p) plus grande. De cette figure, une barre d'erreur sur T de l'ordre de 10°C peut être inférée sur les valeurs de T les plus élevées. La barre d'erreur affectant la pression est de l'ordre de 20 bar.

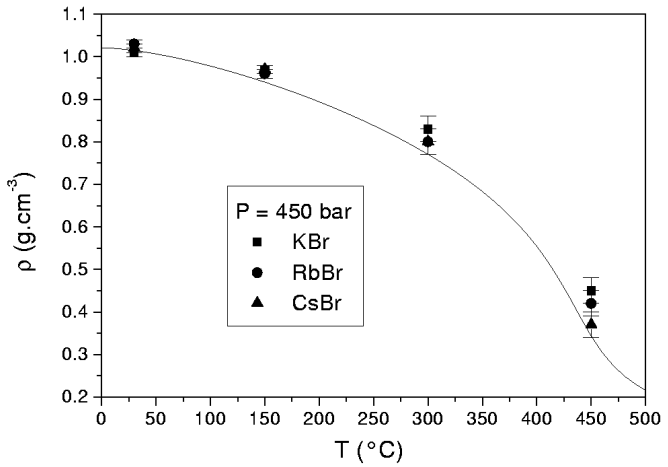

FIG. 2.5 – Densité mesurée expérimentalement le long de l'isobare p = 450 bar pour les solutions KBr, RbBr, et CsBr. La densité de l'eau pure figure en trait plein

La figure 2.6 montre des spectres (individuels) obtenus le long de l'isobare p = 450 bar pour l'électrolyte RbBr. La densité obtenue par rapport des sauts d'absorption est indiquée. Les spectres obtenus en conditions ambiantes sont, dans la barre d'erreur expérimentale, superposables aux spectres obtenus à p = 450 bar, T = 25°C (l'influence de la pression dans cette gamme et à cette température sur la densité est marginale).

Les évolutions avec la densité observables sur les figures précédentes (2.5 et 2.6) sont continues et très similaires pour les trois solutions. Dans la suite, nous porterons notre attention essentiellement sur les résultats obtenus dans les conditions les plus extrêmes, *i.e.* le point thermodynamique p = 450 bar, T = 450°C, qui seront confrontés à ceux obtenus en conditions ambiantes. Par simplicité, nous appellerons, respectivement supercritiques (SC) et ambiantes (Amb) les conditions correspondantes à ces deux points.

Une deuxième série d'expériences eut pour objectif d'améliorer la qualité des signaux dans ces conditions, en profitant d'optimisations (de la focalisation) que connurent la ligne BM32. Ce sont ces derniers spectres qui seront présentés.

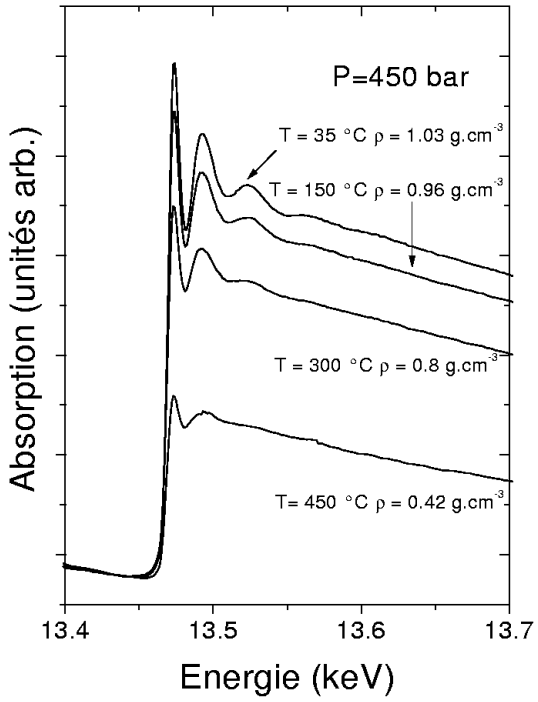

FIG. 2.6 – Spectres EXAFS obtenus le long de l'isobare p = 450 bar pour l'électrolyte RbBr. Du haut vers le bas : T = 35, 150, 300, 450°C. La hauteur du saut d'absorption permet l'indexation de la densité.

2.3.3 Extraction des signaux EXAFS

Les spectres EXAFS ont été extraits entre 13490 et 14100 eV en condition ambiante, et entre 13500 et 13900 eV en supercritique. La ligne de base après le seuil a été modélisée par trois polynômes dont le degré a été varié entre trois et quatre suivant la région en énergie couverte, auxquels s'ajoutent une modélisation des excitations multi-électroniques par des fonctions analytiques.

L'extraction du signal structural des spectres obtenus au seuil K du Brome s'avère délicate en raison, essentiellement, de la présence d'excitations multi-électroniques dans le fond d'absorption atomique [102, 19, 95, 103]. Sur la gamme d'énergie couverte par nos spectres, cinq excitations au moins sont possibles [19]. Néanmoins, seules trois distorsions du fond atomique sont détectables dans les spectres d'absorption X mesurés en phase gazeuse (HBr, Br_2) ; elles apparaissent à des énergies environ 35, 95, et 195 eV au-dessus du seuil K [19]. Ces distorsions résultent des excitations $KN_{2,3}$,KN_1, $KM_{4,5}$ et $KM_{2,3}$ (les deux premières contributions apparaissent à une même énergie) qui correspondent respectivement à l'excitation d'un électron 4p, 4s, 3d et 3p (en plus de l'électron 1s donnant lieu au seuil K).

Dans les données en phase liquide, la plus importante de ces distorsions donne lieu à une *marche* très marquée, et ce dans le domaine des oscillations structurales (voir figure 2.7). Il n'est donc pas

possible de déconvoluer parfaitement les contributions atomiques et structurales par des méthodes type *filtre de Fourier*. Il est alors nécessaire de modéliser ces distorsions de manière semi-empirique au niveau du fond atomique. Le code GNXAS a été utilisé dans ce but [17] : les seuils des excitations ont été modélisés par des fonctions de type arctangente. Le choix des valeurs des paramètres (position, étendue et amplitude) de ces fonctions ont été variés dans les limites obtenues pour HBr en phase gazeuse [19].

La figure 2.7 permet de visualiser la contribution non structurale obtenue dans un spectre expérimental en conditions ambiantes. Les distorsions induites par les excitations multi-électroniques sont clairement visibles. En fait, seule la deuxième excitation ($KM_{4,5}$) nécessite d'être *explicitement* modélisée[24]. La forme de la première distorsion (KN) n'a pu être caractérisée en phase gazeuse (étant trop près du seuil K et en limite de la zone d'énergie d'intérêt) [19]. Elle a donc été prise en compte ici *implicitement* dans le fond d'absorption, et son influence sur les spectres extraits a pu être testée en donnant plus ou moins de degrés de liberté aux polynômes de la ligne de base.

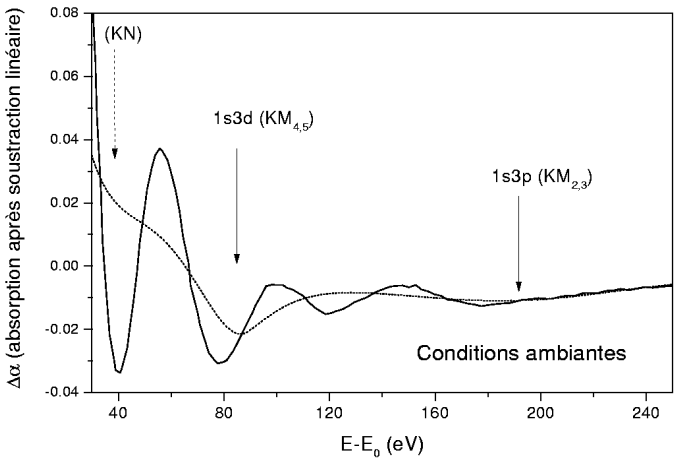

FIG. 2.7 – Absorption après seuil (trait plein) et contribution non-structurale du signal (pointillés) obtenues en condition ambiante (spectre KBr). Pour une meilleure visualisation, un terme linéaire en énergie a été soustrait. Les flèches indiquent la position approximative des seuils des excitations multi-électroniques (KN, $KM_{4,5}$ et $KM_{2,3}$). E_0 est l'énergie du seuil (Br-K).

D'autres paramètres influent légèrement l'extraction du signal : étendue de la gamme d'énergie utilisée, nombre de polynômes différents utilisés, points de raccordement des polynômes, facteur de pondération (en k) de la zone utilisée. L'une des particularités du code GNXAS est d'utiliser un signal structural *ansazt* et de minimiser directement dans l'espace des k le résiduel entre le raffinement du signal *ansazt* et le signal extrait (voir chapitre 1). Une attention particulière a été portée sur la vérification que le choix du modèle de départ n'influe pas (ou marginalement peu) le signal extrait obtenue en sortie.

Finalement, il est ressortit de l'étude de l'influence de ces différents paramètres qu'il existe typiquement, en conditions ambiantes, deux extractions possibles (*i.e.* deux minima profonds dans la

[24] La troisième ($KM_{2,3}$), plus régulière, peut être prise en compte *implicitement* dans le fond d'absorption (en laissant suffisamment de degrés de liberté aux polynômes de la ligne de base).

minimisation du résiduel entre le signal expérimental et le signal structural *théorique*), quelque soit le système étudié (KBr, RbBr, CsBr). Dans ces deux situations limites, le fond d'absorption diffère essentiellement au niveau des excitations multi-électroniques, en particulier suivant qu'est incluse ou non la distorsion dans la région 30 – 60 eV au-dessus du seuil (figure 2.7).

La figure 2.8 présente, pour l'électrolyte RbBr, les deux types d'extractions jugées *plausibles*. Pour comparaison, le signal obtenu dans une autre étude pour le même système[25] est également présenté [104]. Les différences entre ces extractions sont visibles au niveau du premier minimum (k $\sim$ 3 Å) et autour de k $\sim$ 5.5 Å, régions affectées respectivement par les excitations multi-électroniques KN et $KM_{4,5}$.

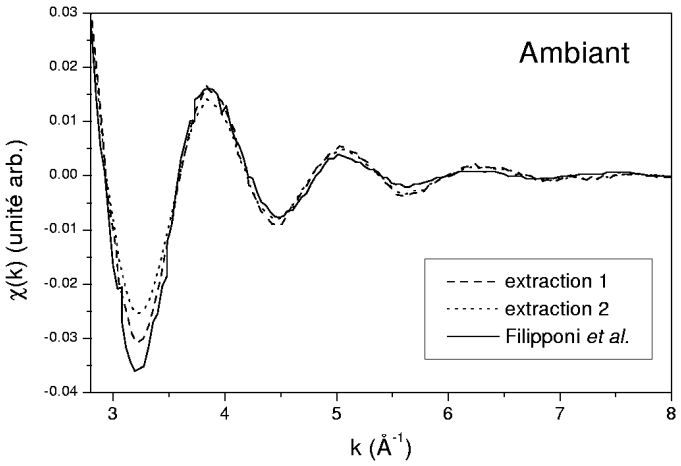

FIG. 2.8 – Différentes extractions possible du signal EXAFS $\chi(k)$ en conditions ambiantes, pour l'électrolyte RbBr. Pour comparaison, le résultat d'une étude précédente est également présenté [104].

En conditions supercritiques, les oscillations structurales s'amoindrissent considérablement et l'importance relative des contributions non-structurales augmente en conséquence. Un exemple possible de décorrélation de ces contributions est montrée sur la figure 2.9. L'allure générale et les positions des excitations multi-électroniques sont similaires à celles observées en conditions ambiantes. Néanmoins, il est clair que le signal structural, très faible, est fortement dépendant de ces corrections. Seule la première oscillation est bien définie. Les positions et amplitudes des oscillations suivantes sont, elles, très mal conditionnées.

Ceci est illustrée sur la figure 2.10 : les signaux présentés ont été obtenus, comme dans le cas de la figure 2.8, en laissant plus ou moins de degrés de liberté aux polynômes de la ligne de base.

En dépit d'un signal sur bruit limité et d'un fond d'absorption complexe affectant d'une incertitude non négligeable l'extraction d'un spectre pris individuellement, il a été observé une bonne reproductibilité du résultat d'extraction d'un spectre à l'autre (*i.e.* plusieurs procédures d'extractions sont plausibles mais une même procédure d'extraction appliquée à un ensemble de spectres conduit essentiellement au même résultat).

Aussi, une attention toute particulière fut portée à ce que le fond atomique extrait soit le même

[25] RbBr, 0.15 molal. Les données ont été enregistrées au synchrotron HASYLAB, à Hambourg.

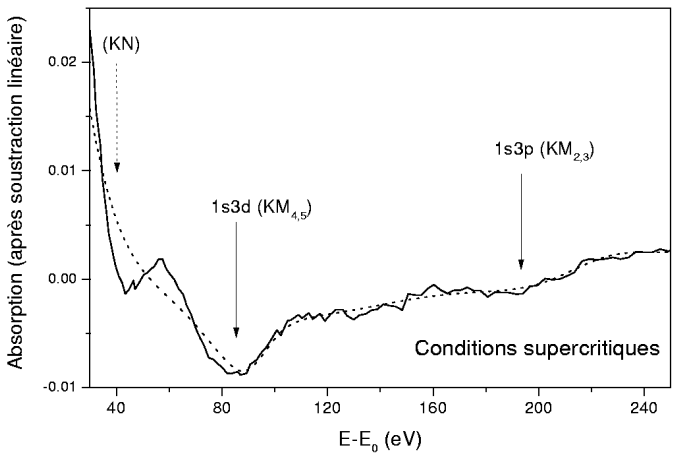

FIG. 2.9 – Absorption après seuil (trait plein) et contribution non-structurale du signal (pointillés) obtenues en condition supercritique (spectre KBr). Pour une meilleure visualisation, un terme linéaire en énergie a été soustrait. Les flèches indiquent la position approximative des seuils des excitations multi-électroniques (KN, $KM_{4,5}$ et $KM_{2,3}$). E_0 est l'énergie du seuil (Br-K).

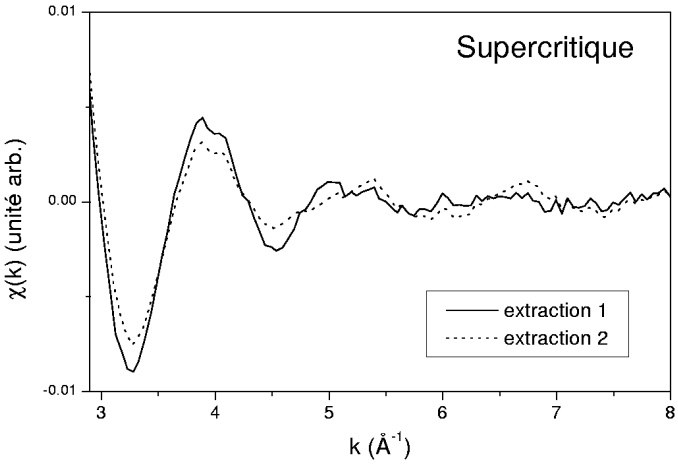

FIG. 2.10 – Différentes extractions possible du signal EXAFS $\chi(k)$ en condition supercritique, pour l'électrolyte RbBr.

pour les trois systèmes étudiés (KBr, RbBr, CsBr). Ainsi, s'il existe une erreur systématique dans le fond atomique extrait, cette erreur affecte tous les systèmes de la même façon. Une éventuelle différence structurale relative entre les trois systèmes, même inférieure à l'incertitude d'extraction du fond atomique, reste à priori détectable, pour peu que cette différence soit au-dessus du niveau de bruit.

La figure 2.11 présente les résultats d'une même extraction appliquée aux trois systèmes en conditions ambiantes et supercritiques. **Aucune différentiation significativement supérieure au niveau de bruit n'est apparente entre les spectres présentés, à l'ambiante comme en supercritique**. Une question découle immédiatement de ce constat : dans quelle mesure l'absence de

différentiation signe-t'elle complètement l'absence de paires/complexes d'ions en supercritique ; autrement dit, **quelles sont les limites possibles de l'appariement compte-tenu des barres d'erreur affectant les signaux expérimentaux ?** C'est en utilisant de manière combinée les simulations MD et l'EXAFS que nous allons maintenant amener des éléments de réponse.

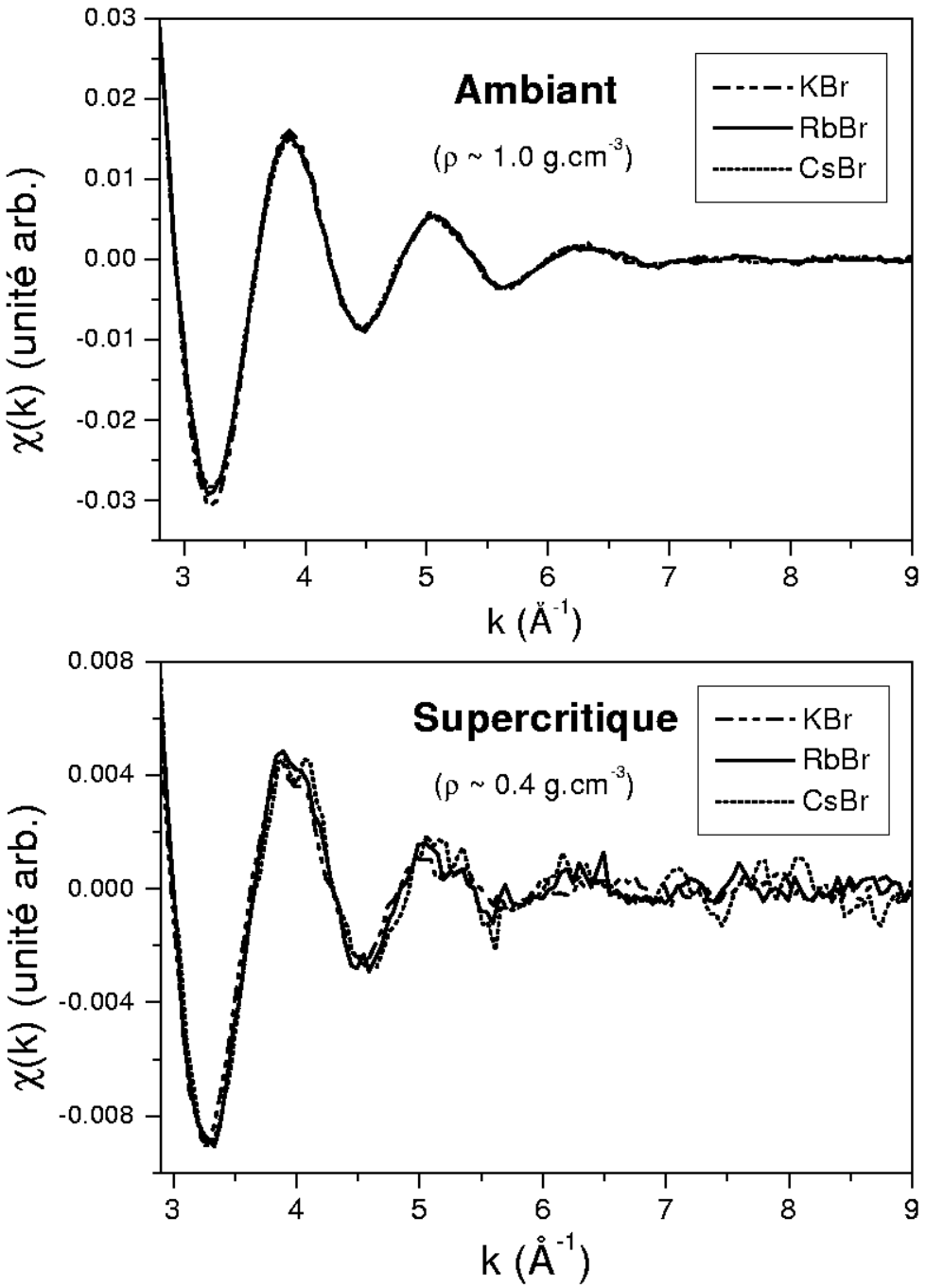

FIG. 2.11 – Spectres EXAFS χ(k) obtenus pour KBr, RbBr et CsBr. Figure du haut : en conditions ambiantes. Figure du bas : en conditions supercritiques (T = 450°C, p = 450 bar, $\rho \sim 0.4$ g.cm^{-3}).

2.4 Calculs : simulations de dynamique moléculaire

Du fait de la faible concentration en ions des solutions étudiées, il faut, pour espérer obtenir des statistiques satisfaisantes, avoir recours à des tailles de système suffisamment grandes et/ou échantillonner les trajectoires des ions sur des temps suffisamment longs. D'autre part, les études existantes de la solvatation d'ions font apparaître des temps typiques (temps de résidence des molécules d'eau ou d'ions de charge opposée dans la première sphère de coordination) qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de picosecondes, même en conditions de hautes températures. Ces considérations nous ont donc conduit à utiliser les méthodes de dynamique moléculaire *classique*, en décrivant les interactions par des modèles empiriques peu coûteux en temps de calculs.

2.4.1 Modèle utilisé

Les fonctions potentielles utilisées dans les simulations sont toutes additives de paires.

Dans le cas de l'eau, un nombre impressionnant de modèles d'interactions ont été testés (voir par exemple [105] pour une revue récente), et chaque année en voit apparaître de nouveaux (*e.g.* [56, 106]).

Le niveau de complexité de la description de la molécule d'eau est très variable d'un modèle à l'autre. Il est peu réaliste de demander à un potentiel de paires de reproduire simultanément toutes les propriétés du système (structure microscopique, propriétés vibrationelles, dynamique translationelle et rotationnelle, grandeurs thermodynamiques, propriétés diélectriques ...). Le choix du modèle est donc guidé par un compromis entre sa simplicité et sa capacité à reproduire les grandeurs jugées les plus pertinentes pour la problématique considérée. Dans notre cas, le modèle doit pouvoir décrire la structure du solvant raisonnablement bien et ce dans une gamme de température relativement large. Il doit de plus fournir dans ces conditions une description satisfaisante des propriétés diélectriques de l'eau, paramètres clefs dans l'étude de la solvatation ionique.

A ces égards, le modèle SPC/E, développé par Berendsen *et al.* [107], fait partie des meilleurs candidats. Il s'agit d'un modèle dit *rigide* (*i.e.* les molécules n'ont pas de degrés de liberté de vibration). La molécule porte trois charges fractionnaires (une sur chaque noyau) afin de reproduire de façon *effective* les effets de polarisation, et un seul site Lennard-Jones centré sur l'oxygène (voir le schéma 2.12).

Par rapport au modèle SPC (*simple point charge*), les valeurs des charges fractionnaires ont été reparamétrisées de manière à reproduire les propriétés thermodynamiques du système réel. Le moment dipolaire qui en résulte, 2.35 Debye, est supérieur à celui de la phase gazeuse, 1.85 D. Le modèle SPC/E est le plus utilisé pour l'eau et les solutions supercritiques.

Les paramètres critiques prédits par ce modèle ont été évalués dans la référence [108] : $T_c = 651.7$ K, $\rho_c = 0.326$ g.cm^{-3}, et $p_c = 189$ bar. Ils s'avèrent très proches des valeurs expérimentales : $T_c = 647.13$ K, $\rho_c = 0.322$ g.cm^{-3}, et $p_c = 220$ bar. D'autre part, la constante diélectrique obtenue avec ce modèle est en très bon accord avec les valeurs expérimentales *et* à l'ambiante [109, 110] *et* le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur [108].

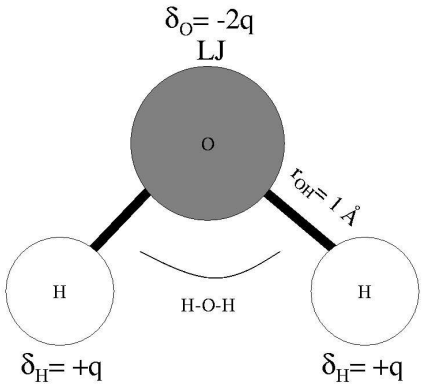

FIG. 2.12 – Géométrie des modèles de l'eau de type SPC. Dans le cas du modèle SPC/E utilisé, la charge q vaut 0.4238 e, la distance r_{OH} 1. Å, l'angle $\widehat{HOH}$ 109.28 degrés. Un site Lennard-Jones est localisé sur l'oxygène.

Les ions sont décrits par une charge ponctuelle et un site Lennard-Jones[26]. Les paramètres pour les cations (K^+, Rb^+, Cs^+) ont été obtenus par Åqvist à partir d'énergies libres d'hydratation [111]. Pour les interactions Br^-–eau, nous avons déduit un ensemble de paramètres à partir d'une étude de Heinzinger [112]. Développé à l'origine en conjonction avec le modèle de l'eau ST2, ces paramètres ont été adaptés pour leur utilisation avec SPC/E. La liste des paramètres est donnée dans le tableau 2.1.

TAB. 2.1 – Paramètres de Lennard-Jones et charges partielles utilisés dans les potentiels intermoléculaires

atom	σ (Å)	ε (kJ.mol^{-1})	q (e)
Br^-	5.4661	0.07115	−1.0
O	3.1656	0.65017	−0.8476
H	–	–	0.4238
K^+	4.9346	0.00137083	1.0
Rb^+	5.6218	0.00071340	1.0
Cs^+	6.7160	0.00033734	1.0

Les simulations de dynamique moléculaire ont été mises en oeuvre à 25°C et 450°C pour des densités correspondant à celles étudiées expérimentalement : ~ 1.0 g.cm^{-3} et ~ 0.4 g.cm^{-3}, respectivement. Les systèmes sont constitués de deux paires d'ion Br^- – cation et de 452 molécules d'eau (concentration en sel de 0.246 molal) dans une boîte cubique. Pendant la simulation, un rayon de troncature correspondant à la moitié de la taille de boîte est utilisé pour les termes non-

[26]Toutes les interactions à considérer s'écrivent donc sous la forme :

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{6}] + \sum_a \sum_b \frac{q_i^a q_j^b}{r_{ij}^{ab}} \tag{2.4}$$

où i,j désignent les sites atomiques et a,b les sites de charges entre particules différentes (un seul pour les ions, confondu avec le site atomique ; trois pour la molécule d'eau, confondus avec les sites atomiques)). Le terme électrostatique fait donc intervenir une double sommation dans le cas d'une interaction eau-eau, une simple sommation dans le cas ion-eau, et se réduit à un seul terme pour une interaction ion-ion.

Coulombiens. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte par la sommation de réseau de Ladd [113, 114, 115]. Le développement de Ladd est tronqué après le terme proportionnel à $1/a^{11}$ où a est la taille de boîte, et complété par le champ de réaction d'un conducteur ($\epsilon_{RF} = \infty$).

Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble microcanonique (NEV) avec le code MDpol [116]. Les trajectoires ont été intégrées en utilisant l'algorithme de Verlet (version *vitesse*) [117] et les liaisons moléculaires ont été maintenues rigides en employant l'algorithme de Rattle [118]. Le pas de temps est de 2 fs et les propriétés ont été échantillonnées pendant 800 ps après équilibration, sauf pour KBr en supercritique pour lequel des fluctuations temporelles de période importante nous ont amené a doublé ce temps (1600 ps).

2.4.2 Résultats des simulations

Nous présentons dans le tableau 2.2 quelques résultats thermodynamiques obtenus en conditions ambiantes et supercritiques, pour les trois solutions étudiées. On observe une diminution des énergies potentielles (en valeur absolue) en conditions supercritiques, traduisant un affaiblissement des interactions. La nature de l'électrolyte n'a pas d'influence sur l'énergie potentielle du solvant. En conditions supercritiques, on note une légère dépendance de l'énergie potentielle du Brome avec la nature du cation.

Tab. 2.2 – Sélection de résultats thermodynamiques obtenus par les simulations. ρ est la densité du système, $< T >$ la température moyenne durant les simulations, et $< U_{espece} >$ l'énergie potentielle (par particule) entre l'espèce considérée et toutes les autres.

	Conditions ambiantes			Conditions supercritiques		
	KBr	RbBr	CsBr	KBr	RbBr	CsBr
ρ / g.cm^{-3}	1.00	1.01	1.02	0.396	0.400	0.405
arrête de la boîte / Å	24.056	24.056	24.056	32.757	32.757	32.757
durée d'échantillonage / ps	800	800	800	1600	800	800
$< T >$ / K	298.2	298.3	298.0	722.8	723.0	722.8
$< U_{H_2O} >$ / kJ.mol^{-1}	−46.39	−46.39	−46.40	−19.79	−19.75	−19.80
$< U_{Br^-} >$ / kJ.mol^{-1}	−346.5	−345.2	−345.3	−285.7	−283.4	−274.2
$< U_{X^+} >$ / kJ.mol^{-1}	−308.5	−288.9	−259.8	−297.3	−281.1	−252.5

Les coefficients d'autodiffusion des différentes espèces peuvent être obtenus à partir du déplacement quadratique moyen (formule 1.47) ou par la fonction d'autocorrélation des vitesses (formule 1.48). Les valeurs calculées par l'une ou l'autre méthode diffèrent au plus de 9%. Le tableau 2.3 présente les résultats obtenus par la première méthode. La valeur obtenue pour le solvant en conditions ambiantes (2.5 10^{-5} cm^2.s^{-1}) est en bon accord avec celle connue de l'eau pure (2.3 10^{-5} cm^2.s^{-1})[119]. En conditions supercritiques, cette valeur augmente[27] d'un facteur $\backsim$ 36.

[27] Aux conditions étudiées, la température augmentant d'un facteur 2.65, et la viscosité diminuant d'un facteur 22 (en utilisant les valeurs mesurées dans l'eau pure), on trouverait par la relation de Stokes-Einstein une prédiction d'augmentation du coefficient de diffusion d'un facteur 57. La question de la validité de cette relation dans les régimes sous- et supercritiques a été soulevée et discutée ailleurs [119, 120].

Les valeurs obtenues pour les ions en conditions ambiantes sous-estiment légèrement les valeurs expérimentales connues (*i.e.* 2.1 et 1.9 $10^{-5}.cm^2.s^{-1}$ pour Br^- et K^+ respectivement [121]) dans des conditions de concentration similaires.

TAB. 2.3 – Coefficients d'autodiffusion ($10^{-5}.cm^2.s^{-1}$).

	Conditions ambiantes			Conditions supercritiques		
	KBr	RbBr	CsBr	KBr	RbBr	CsBr
H_2O	2.5	2.6	2.8	92	92	91
Br^-	1.8	1.5	1.8	29	27	31
X^+	1.6	1.9	2.0	28	28	29

Nous présentons dans la suite une sélection des fonctions de distribution radiale (fdr) ion-solvant, ion-ion obtenues pour l'ensemble des ions dans les deux conditions thermodynamiques étudiées (comparaison des électrolytes entre eux). Le nombre de coordination *courant*, défini par la formule 1.46, est également indiqué (échelle de droite). Une comparaison ambiante-supercritique sur un ensemble plus restreint de figures est présentée et discutée dans la partie 2.4.3.

Dans l'annexe B, nos résultats sont confrontés à ceux publiés par d'autres groupes, utilisant d'autres modèles, afin de mettre en perspective critique les résultats présentés.

Comparaison des électrolytes entre eux : hydratation

Comme il l'était prévisible compte tenu de la concentration étudiée, l'hydratation du Brome ne dépend pas ou très peu de la solution dans laquelle il se trouve. Les $g_{BrO}(r)$ ressemblent à celles obtenues en condition de dilution *infinie* [122]. Ceci est vrai pour les deux conditions étudiées et illustré sur les figures 2.13 et 2.15 (les $g_{BrH}(r)$, non montrées, sont également superposables d'un électrolyte à l'autre).

L'hydratation des cations (figures 2.14 et 2.16) suit une tendance intuitive (et connue) : plus l'ion est petit, plus la sphère d'hydratation est structurée (amplitude et minimum du premier pic plus prononcés). Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination X-O est néanmoins très similaire : autour de 6-7 en conditions ambiantes, et 5-6 en supercritique (voir le tableau 2.5).

Comparaison des électrolytes entre eux : appariement

La contribution $g_{Br-cation}(r)$ se réduit à un pic, particulièrement prononcé en supercritique. La position du maximum de ce pic est sensiblement plus basse que la somme des rayons ioniques (voir le tableau 2.8).

Les contributions cation-cation et anion-anion, complètement absentes à l'ambiante, sont perceptibles en supercritique (ces contributions restent cependant très inférieures aux contributions ion-solvant et anion-cation, et ne sont donc pas montrées).

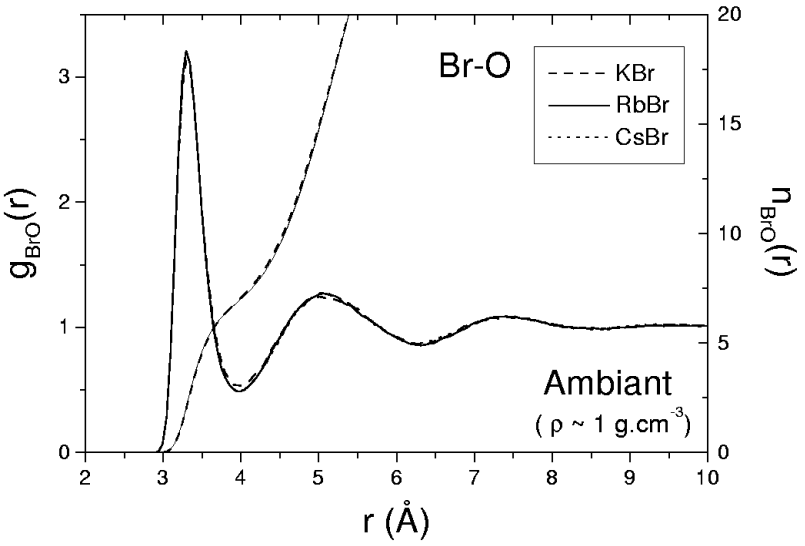

FIG. 2.13 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br–O obtenus, en conditions ambiantes, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

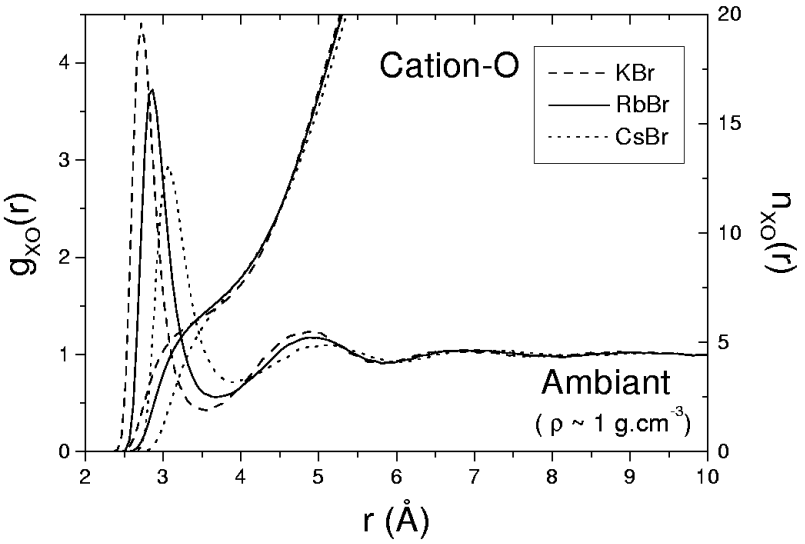

FIG. 2.14 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* X–O ($X = K^+, Rb^+, Cs^+$) obtenus, en conditions ambiantes, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

2.4.3 Discussion

Nous allons maintenant discuter plus en détail des évolutions de l'ordre local des ions aux conditions étudiées. Afin d'illustrer la discussion, des comparaisons (ambiantes *versus* supercritiques) des g(r) obtenues pour un électrolyte, RbBr, sont présentées (ces évolutions étant qualitativement similaires d'un électrolyte à l'autre). Des tableaux synthétisent les résultats obtenus pour les trois systèmes. Une attention particulière est portée sur l'environnement du Brome (cet environnement

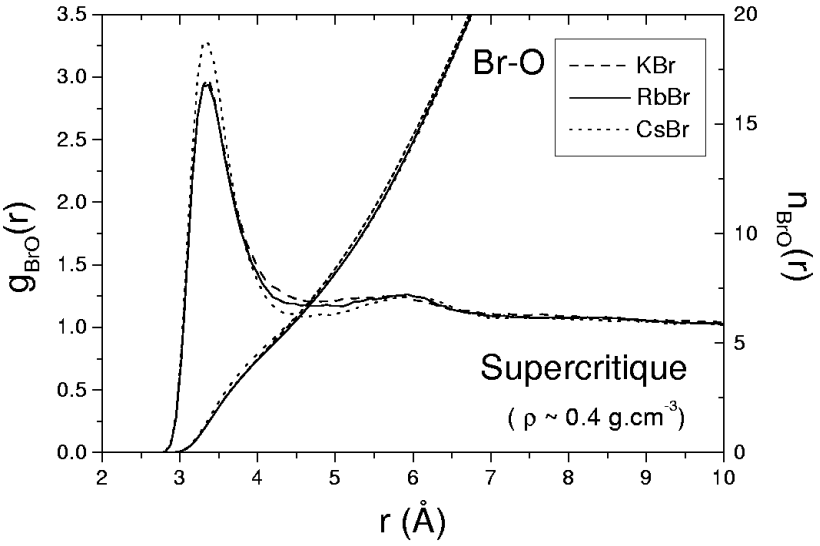

FIG. 2.15 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br–O obtenus, en conditions supercritiques, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

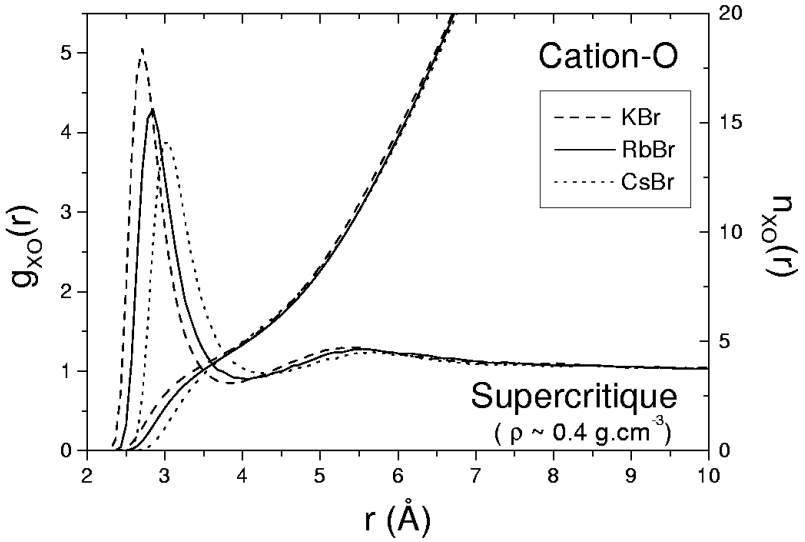

FIG. 2.16 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* X–O ($X = K^+, Rb^+, Cs^+$) obtenus, en conditions supercritiques, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

étant celui étudié expérimentalement par EXAFS).

Différentes caractérisations du nombre de voisins d'un ion ont été proposées, distinguant par exemple le *nombre de coordination* du nombre d'hydratation [80]. La prise en compte de l'échange dynamique entre sphères de coordination a suggéré, également, la définition d'un *nombre de coordination dynamique* [62]. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux nombres de voisins de l'ion X obtenus par la définition, classique et purement géométrique, introduite au chapitre 1, ceci dans le but de comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux (obtenus par diffusion de neutrons ou

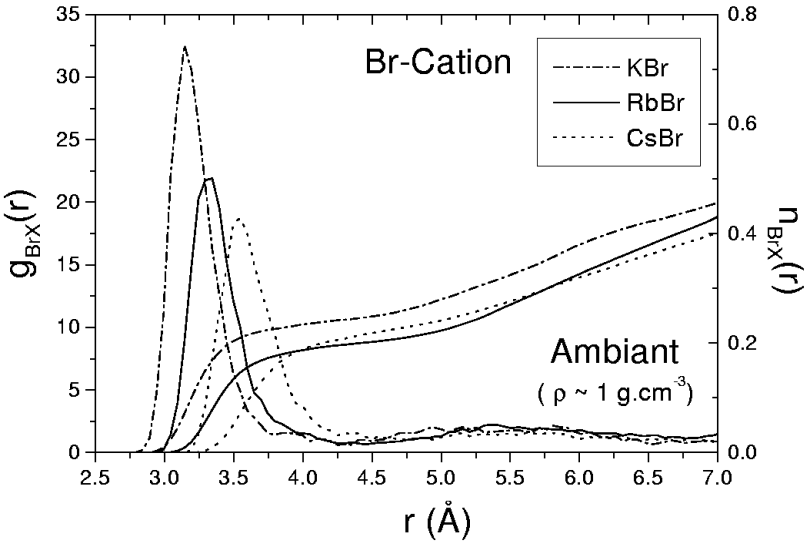

FIG. 2.17 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br-cation, obtenus, en conditions ambiantes, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

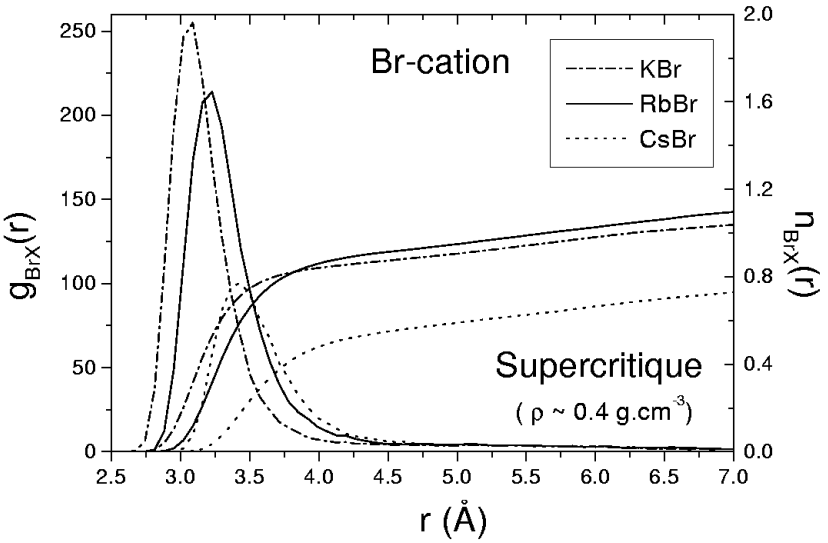

FIG. 2.18 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br-cation obtenus, en conditions supercritiques, dans les solutions KBr, RbBr et CsBr.

de rayons X, ou par EXAFS). Nous introduisons, par exemple, le nombre de coordination N_{XO} par :

$$N_{XO} = n(r_{XO}) = 4\pi\rho_O \int_0^{r_{XO}} g_{XO}(r')r'^2 dr' \tag{2.5}$$

où r_{XO} est le premier minimum de $g_{XO}(r)$ et ρ_O la densité (numérique) d'oxygènes (de l'eau). Lorsque des comparaisons sont faites avec d'autres travaux, les conditions thermodynamiques d'études ne sont pas précisées pour alléger le texte : celles-ci sont, en majorité, très proches des nôtres, c'est à dire dans la région *haute densité* du fluide supercritique, près de la zone de haute compressibilité.

Du fait des faibles concentrations étudiées, la structure du solvant (voir les figures 2.19 et 2.20) est très proche de celle de l'eau pure en conditions similaires [123, 124] (voir aussi la référence [108] pour une discussion détaillée des changements de la structure de l'eau depuis l'ambiante jusqu'au point critique le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur). La persistance du premier pic intermoléculaire $g_{OH}(r)$ en supercritique est apparente[28]. L'intégration de ce pic jusqu'au premier minimum conduit à une réduction d'environ 60% de sa valeur de l'ambiante en supercritique (voir le tableau 2.6).

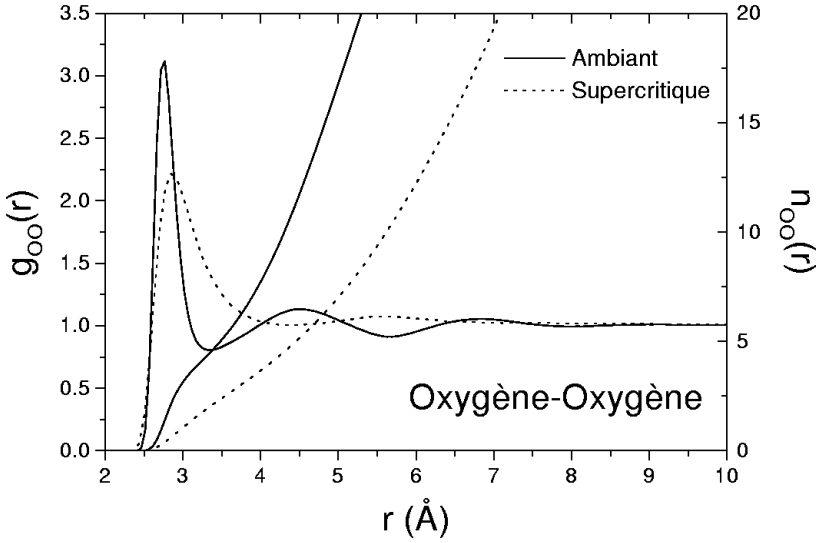

FIG. 2.19 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* O–O en conditions ambiantes et supercritiques.

L'évolution la plus notable en supercritique des g(r) ion-solvant est l'élargissement des différents pics, conduisant à un recouvrement important de ces pics et, en conséquence, à la disparition de minima bien définis (figures 2.21 et 2.23). Seules deux sphères de coordination sont perceptibles dans les g(r) ion-oxygène. On note, de plus, un décalage important aux grandes valeurs de r du second pic des g(r) ion-oxygène. Ces aspects, élargissement du premier pic et éloignement du second pic, traduisent une tendance à l'*agrégation* en supercritique.

L'élargissement des pics affecte plus particulièrement les g(r) anion-oxygène que les cation-oxygène du fait de l'orientation des molécules d'eau dans la première sphère de coordination (la molécule d'eau présente son oxygène au cation, l'un de ses hydrogènes à l'anion, voir figure 2.1.3, ce qui donne lieu à une sphère de coordination plus *désordonnée* dans le cas des anions). Cet élargissement est d'autant plus important que la taille de l'ion est grande : ~ 0.3 Å pour K^-, ~ 0.6 Å pour Cs^-, tableau 2.5 (voir aussi la référence [125] pour une étude comparative de cations et d'anions).

Bien que partiellement rempli, la région du premier minimum reste visible dans les $g_{cation-O}(r)$ (valeur sensiblement inférieure à 1). Pour l'anion en revanche, la région *inter-couches* entre 4.5 et 5.0 Å des $g_{BrO}(r)$ s'avère très plate et le premier minimum très mal défini (noter, de plus, que la valeur des $g_{BrO}(r)$ est légèrement supérieure à 1 dans toute la région $4.5 \lesssim r \lesssim 10$ Å (figure 2.15), renforçant

[28]Gardons à l'esprit cependant que le modèle SPC/E tend à surestimer le degré de structuration du solvant.

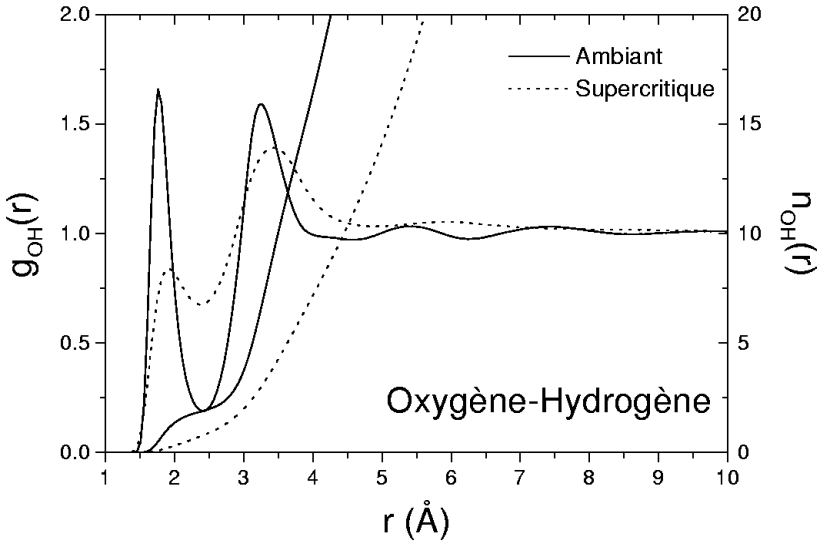

FIG. 2.20 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* O–H en conditions ambiantes et supercritiques.

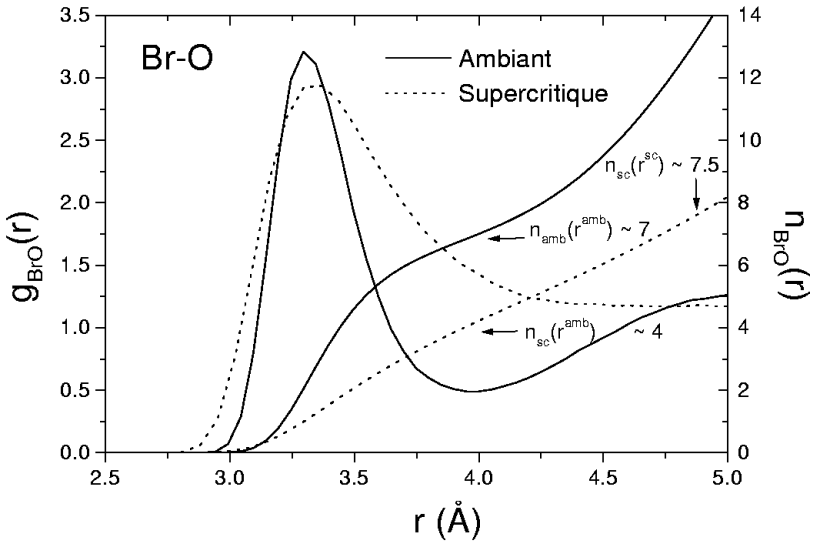

FIG. 2.21 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br–O en conditions ambiantes et supercritiques. Les valeurs du nombre de coordination auxquelles sont fait références dans le texte sont indiquées : $n_{amb}(r^{amb}_{BrO})$, $n_{sc}(r^{amb}_{BrO})$, $n_{sc}(r^{sc}_{BrO})$.

l'image de l'agrégat précédemment évoquée).

Ces caractéristiques (élargissement, déplacement des pics) sont également perceptibles dans la g(r) oxygène-oxygène. Les évolutions de $g_{OO}(r)$ et $g_{BrO}(r)$ sont très similaires en raison du caractère *anionique* de l'oxygène (celui-ci porte une charge partielle $q_O = -0.85\ e$ dans le modèle SPC/E) et de la taille relativement importante du Br^- qui atténue sa force de solvatation. Cependant, l'expansion de la première sphère de coordination d'une molécule d'eau ($\sim 30\%$) suit presque parfaitement l'ex-

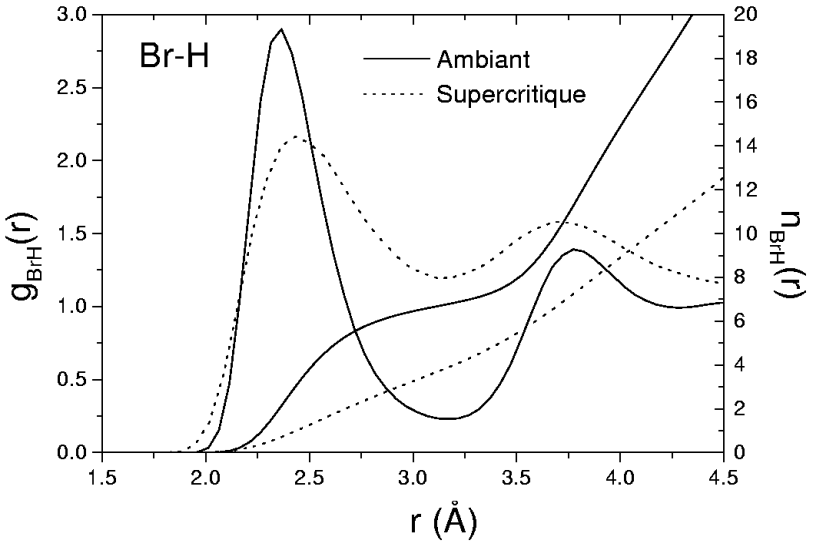

FIG. 2.22 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br–H en conditions ambiantes et supercritiques.

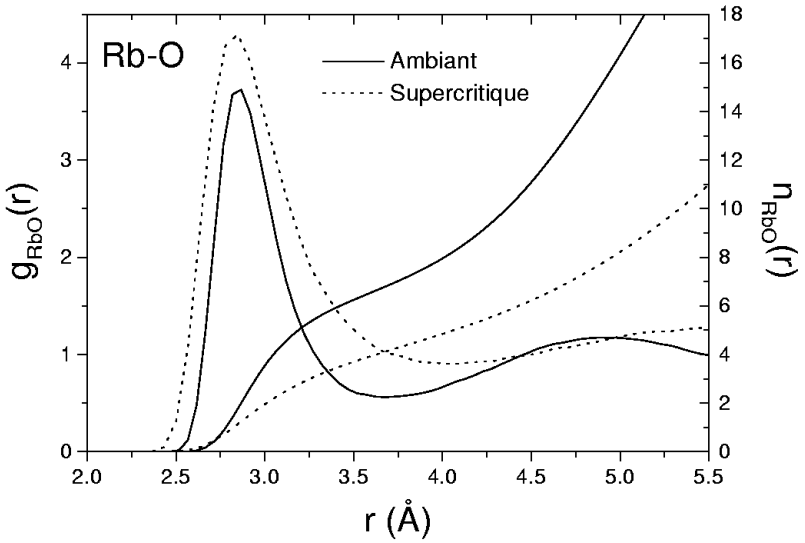

FIG. 2.23 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Rb–O en conditions ambiantes et supercritiques.

pansion du système ($\sim 36\%$ de $\rho \sim 1.0$ à ~ 0.4 g.cm^{-3}) alors que l'expansion de la première sphère de coordination du Br^- reste plus limitée ($\sim 20\%$).

En supercritique, la position du maximum du premier pic Br-oxygène augmente légèrement (de l'ordre de 0.07 Å), tout comme celle du pic O-O (tableau 2.4). Cette tendance a été observée également dans l'ensemble des simulations de l'hydratation de Cl^- [78] et confirmée par les expériences de diffraction de neutrons [72, 73] (sur NaCl).

A l'inverse, la position du maximum du premier pic $g_{cation-O}(r)$ tend à légèrement diminuer en supercritique (de l'ordre de 0.04 Å voir le tableau 2.4). Un effet similaire a été observé pour d'autres cations, *e.g.* Na^+ (de l'ordre de 0.1

TAB. 2.4 – Structure d'hydratation : position du premier maximum des fonctions de distribution radiale $g_{XO}(r)(X = O, Br^-, K^+, Rb^+, Cs^+)$ en conditions ambiantes (R^{amb}_{XO}) et supercritiques (R^{sc}_{XO}). L'unité est l'Angström.

XO	R^{amb}_{XO}	R^{sc}_{XO}
OO	2.76 (± 0.03)	2.85 (± 0.05)
Br^-O	3.33 (± 0.03)	3.40 (± 0.05)
K^+O	2.72 (± 0.03)	2.71 (± 0.03)
Rb^+O	2.86 (± 0.03)	2.82 (± 0.05)
Cs^+O	3.06 (± 0.03)	3.02 (± 0.05)

TAB. 2.5 – Structure d'hydratation : position du premier minimum des fonctions de distribution radiale $g_{XO}(r)(X = O, Br^-, K^+, Rb^+, Cs^+)$ en conditions ambiantes (r^{amb}_{XO}) et supercritiques (r^{sc}_{XO}) ; l'unité est l'Angström. Les nombres de coordination n(r) sont définis par la formule 1.46 ; ils apparaissent en gras pour la lisibilité du tableau.

	Conditions ambiantes		Conditions supercritiques		
XO	r^{amb}_{XO}	$\mathbf{n(r^{amb}_{XO})}$	r^{sc}_{XO}	$\mathbf{n(r^{sc}_{XO})}$	$\mathbf{n(r^{amb}_{XO})}$
OO	3.34 (± 0.04)	**4.5 (± 0.2)**	4.4 (± 0.2)	**4.8 (± 0.6)**	**2.0 (± 0.1)**
Br^-O	3.98 (± 0.04)	**6.9 (± 0.2)**	4.8 (± 0.3)	**7.5 (± 1.5)**	**4.1 (± 0.1)**
K^+O	3.57 (± 0.03)	**6.3 (± 0.1)**	3.9 (± 0.1)	**4.6 (± 0.2)**	**4.0 (± 0.1)**
Rb^+O	3.67 (± 0.03)	**6.8 (± 0.1)**	4.0 (± 0.1)	**4.9 (± 0.2)**	**4.1 (± 0.1)**
Cs^+O	3.9 (± 0.05)	**7.5 (± 0.1)**	4.5 (± 0.1)	**6.4 (± 0.2)**	**4.7 (± 0.2)**

Å près du point critique [78]).

L'utilisation du premier minimum des g(r) ion-oxygène pour définir le nombre de coordination N_{XO} (tableau 2.5) conduit à une faible augmentation en supercritique, du nombre d'oxygène coordinant le Br^- ($\sim 10\%$). Compte-tenu de l'incertitude dans la détermination du premier minimum, cette augmentation est insignifiante. Cette persistance du nombre de coordination Br-oxygène est consistante avec les résultats obtenus pour d'autres anions (F^- [126, 125], Cl^- [127, 126, 73, 125], I^- [125]). Ce même nombre diminue sensiblement dans le cas des cations étudiés, et ce d'autant plus que l'ion est gros : $\sim -15\%$ pour K^+, $\sim -20\%$ pour Rb^+, $\sim -25\%$ pour Cs^+ (tableau 2.5). Ce nombre est stable dans le cas de Li^+ [125] ; une diminution de l'ordre de $\sim -15\%$ a été observée pour Na^+ [127, 128, 125].

TAB. 2.6 – Structure d'hydratation : position du premier minimum des fonctions de distribution radiale $g_{XH}(r)(X = O, Br^-)$ dans les solutions KBr, RbBr et CsBr en conditions ambiantes (r^{amb}_{XH}) et supercritiques (r^{sc}_{XH}) ; l'unité est l'Angström. Les nombres de coordination n(r) sont définis par la formule 1.46 ; ils apparaissent en gras pour la lisibilité du tableau.

	Conditions ambiantes		Conditions supercritiques	
XH	r^{amb}_{XH}	$\mathbf{n(r^{amb}_{XH})}$	r^{sc}_{XH}	$\mathbf{n(r^{sc}_{XH})}$
OH (RbBr)	2.41 (± 0.05)	**1.9 (± 0.1)**	2.36 (± 0.1)	**0.7 (± 0.1)**
Br^-H (KBr)	3.17 (± 0.05)	**6.7 (± 0.1)**	3.15 (± 0.1)	**3.8 (± 0.4)**
Br^-H (RbBr)	3.17 (± 0.05)	**6.8 (± 0.1)**	3.15 (± 0.1)	**3.9 (± 0.4)**
Br^-H (CsBr)	3.17 (± 0.05)	**6.8 (± 0.1)**	3.15 (± 0.1)	**4.3 (± 0.4)**

L'élargissement en supercritique de la g(r) ion-oxygène traduit une forte fluctuation temporelle de l'environnement de l'ion (confirmée par l'inspection visuelle des configurations). Ceci est illustré par les distributions de la figure 2.24 qui montre, en haut, la distribution du nombre de voisins oxygène au sein de la première sphère de coordination du Br^- (définie par le premier minimum de la g(r) Br-oxygène), en bas, la distribution des distances interatomiques Br^--O au sein de la dite sphère. La position moyenne des premiers voisins est indiquée par les barres verticales. Les valeurs caractéristiques de ces distributions (valeur moyenne, extrêma, écart quadratique) sont résumées dans le tableau 2.7.

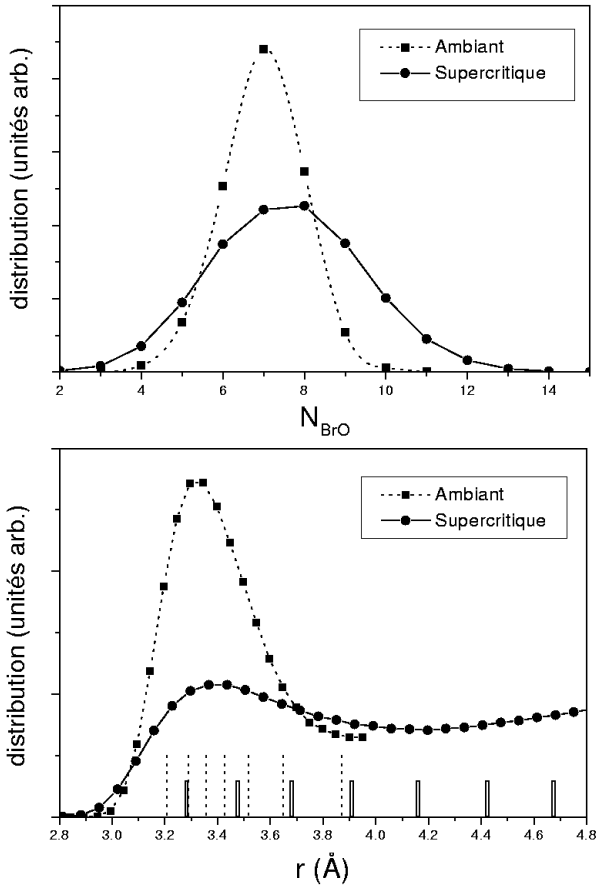

FIG. 2.24 – Figure du haut : distribution du nombre d'oxygène dans la première sphère de coordination du Br^- (définie par le premier minimum de la g(r) Br-oxygène : 3.98 Å à l'ambiante, 4.8 Å en supercritique). Figure du bas : distribution des distances inter-atomiques dans la première sphère de coordination ainsi définie. Les barres verticales indiquent la position moyenne des (sept) premiers voisins (tirets : à l'ambiante, trait plein : supercritique). L'électrolyte considéré est RbBr.

En utilisant comme limite supérieure d'intégration la valeur du minimum des $g_{XO}(r)$ obtenue en conditions ambiantes, r_{XO}^{amb}, une valeur très similaire du nombre de coordination N_{XO} (~ 4), quelque soit l'ion considéré, est obtenue en supercritique (tableau 2.5).

Dans le cas des anions, il est courant de s'intéresser au nombre d'hydrogènes coordinant l'ion, N_{XH}. L'intégration jusqu'au premier minimum de la $g_{anion-H}(r)$ est supposé être relié au nombre de molécules d'eau liées par liaison hydrogène à l'anion[29]. Les valeurs obtenues pour N_{BrH}, tableau 2.6,

[29]Cependant, comme il l'a été dit pour l'eau, il convient de définir ce que l'on entend par *liaison hydrogène*. En

TAB. 2.7 – Valeurs caractéristiques (moyenne, minimum, maximum et variance) des distribution du nombre de coordination (N_{BrO}) et des distances inter-atomique (R_{BrO}) au sein de la première sphère de coordination du Br^-, en conditions ambiantes et supercritiques.

	Conditions ambiantes	Conditions supercritiques
$< N >$	6.9	7.5
N^{min}	3	2
N^{max}	11	15
σ_N	1.0	1.9
$< R >$	3.4	3.9
R^{min}	2.9	2.7
R^{max}	3.96	4.9
σ_R	0.2	0.6

sont clairement plus faibles en supercritique qu'à l'ambiante (de l'ordre de $\sim -40\%$). Cette diminution reste inférieure à celle subie par N_{OH} ($\sim -60\%$).

On note qu'en supercritique le premier pic de $g_{Br-H}(r)$ s'éloigne alors que le second se rapproche (figure 2.22), traduisant une augmentation du désordre angulaire (écart à la linéarité de la liaison Br-H-O). Si toutes les molécules d'eau pointent l'un de leur hydrogène vers l'anion, N_{XH} est égal à N_{XO} (on a, pour les cations, $N_{XH} = 2 \times N_{XO}$ en l'absence de pénétration de molécules d'eau de sphères voisines). L'écart entre N_{BrO} et N_{BrH}, marginal en conditions ambiantes, devient important en supercritique (~ 7 *contre* ~ 4), traduisant une forte augmentation du désordre d'orientation dans la première sphère de coordination (ce qui est confirmé par l'allure des distributions angulaires Br-H-O, non montrées). Grossièrement, il peut être inféré de cet écart que, sur les sept ou huit molécules d'eau constituant la première sphère de coordination du Brome, seules quatre d'entre elles sont fortement orientées par l'anion. Cette image a été mise en évidence de manière plus sophistiquée (par une analyse contrainte de type *Monte-Carlo*[30] de données obtenues par substitution isotopique de neutrons) dans le cas de Cl^- : la première sphère de coordination, très large, s'est avérée composée d'environ cinq molécules d'eau pointant leur hydrogène vers le Cl^- et de quatre autres d'orientation aléatoire.

En résumé, le choix du critère utilisé pour la définition du *nombre de coordination* a des répercussions particulièrement importantes sur les valeurs obtenues en conditions de hautes températures. Dans le cas des anions, le nombre obtenu en utilisant le premier minimum des g(r) anion-oxygène est constant ou augmente légèrement avec la température, alors que le nombre défini par le premier minimum des g(r) anion-hydrogène diminue (le nombre défini par le second minimum, en général, augmente). Ceci prête parfois à confusion lorsque différents travaux dans la littérature sont comparés, certains accentuant un renforcement de l'*hydratation*, d'autres parlant de forte *déshydratation*. En particulier, les *neutronistes* auront tendance à parler de déshydratation, du fait de l'utilisation du premier pic dans la G(r) totale, qui correspond approximativement au premier pic $Cl - D$ (les études expérimentales réalisées par diffusion de neutrons de l'hydratation d'anion en supercritique se sont

conditions de hautes températures, l'augmentation du désordre d'orientation peut donner lieu à la présence de molécules d'eau dans le proche voisinage de l'anion, sans pour autant que celles-ci ne pointent l'un de leur hydrogène vers l'ion, ou ne donnent lieu à un transfert de charge. Une condition supplémentaire (sur l'angle anion-H-O ou sur la densité électronique entre l'ion et l'hydrogène) est parfois introduite.

[30] appelée *empirical potential structure refinement* [47].

intéressées exclusivement au Chlore). Les utilisateurs de l'EXAFS ont eu tendance, eux aussi, à parler de déshydratation, bien que l'EXAFS soit sensible en priorité à la contribution $g_{ion-O}(r)$. Les raisons de cette tendance sont données dans l'annexe A. En particulier, les valeurs présentées dans ce travail pour N_{BrO} et N_{RbO} en supercritique (autour de 7.5 et 5, respectivement) revoient considérablement à la hausse les données publiées précédemment, obtenues dans des conditions très similaires par analyses de données EXAFS (autour de $2-3$ [76] et 3.5 [75], pour N_{BrO} et N_{RbO} respectivement). La validation de nos valeurs par combinaison MD-EXAFS est donnée dans la partie suivante.

Remarque : symétrie de la sphère d'hydratation

Très récemment est apparue la première, à notre connaissance, étude de solvatation d'halogène dans l'eau liquide (Br^-) par dynamique moléculaire *ab-initio* (CPMD) [69, 129] ; celle-ci conclue à l'existence en conditions ambiantes d'une structure d'hydratation très asymétrique, réminiscence de la structure observée en phase gazeuse pour les anions de grosse taille. Ce constat se base sur le calcul du centre de masse de la cage constituée par les molécules d'eau de la première sphère de coordination : la valeur moyenne de cette distribution vaut environ $3-4$ Å [69].

Cette distribution, dans le cadre de nos simulations, ne montre pas, au moins en conditions ambiantes, d'asymétrie significative des sphères de coordination. En particulier, un comportement très similaire est obtenu entre le Br^- et l'ensemble des cations (à l'ambiante comme en supercritique).

Il est suggéré dans les références [69, 130] que cette structure asymétrique résulte d'un bilan énergétique subtil impliquant les deux premières sphères de coordination, et des interactions à plus longue distance. La prise en compte des effets à *n-corps*, comme la polarisabilité, semble importante pour en rendre compte. Quoi qu'il en soit, d'autres études (testant en particulier l'influence de la fonctionnelle et la taille du système) sont nécessaires pour confirmer ce résultat, très surprenant en phase liquide.

Enfin, un fait particulièrement notable en supercritique est, comme attendu, le renforcement de l'appariement des ions (figure 2.25). La position du premier maximum des g(r) Br-cation (voir la figure 2.18 et le tableau 2.8) montre que les ions sont en contact direct. Cette position est, en conditions ambiantes, très similaire à celle obtenue dans les sels fondus (3.15 Å pour KBr, 3.3 Å pour RbBr [131]) ; elle tend à diminuer en supercritique (ces positions sont l'objet d'une discussion critique dans la partie suivante). L'intégration de ces pics (tableau 2.9) fournit, en conditions supercritiques, une valeur proche de 1. (à l'exception de CsBr, ~ 0.6), établissant l'existence statistique d'une paire d'ions, en moyenne, sur l'ensemble de la simulation. L'inspection des configurations *instantanées* montre que cette paire d'ions n'est pas permanente, mais résulte d'échanges importants entre les ions. Le regroupement des quatre ions présents dans la boîte de simulation a été observé sur des temps relativement courts.

TAB. 2.8 – Appariement : position du premier maximum des fonctions de distribution radiale $g_{BrX}(r)(X = Br^-, K^+, Rb^+, Cs^+)$ en conditions ambiantes (R^{amb}_{max}) et supercritiques (R^{sc}_{max}). Pour comparaison, la somme des rayons ioniques ($R = R_{Br^-} + R_{X^+}$) est également donnée. L'unité est l'Angström.

	R^{amb}_{max}	R^{sc}_{max}	$R = R_{Br^-} + R_{X^+}$
Br^-K^+	3.15 ($\pm$ 0.05)	3.10 ($\pm$ 0.05)	3.29
Br^-Rb^+	3.35 ($\pm$ 0.05)	3.25 ($\pm$ 0.05)	3.44
Br^-Cs^+	3.55 ($\pm$ 0.05)	3.45 ($\pm$ 0.05)	3.63

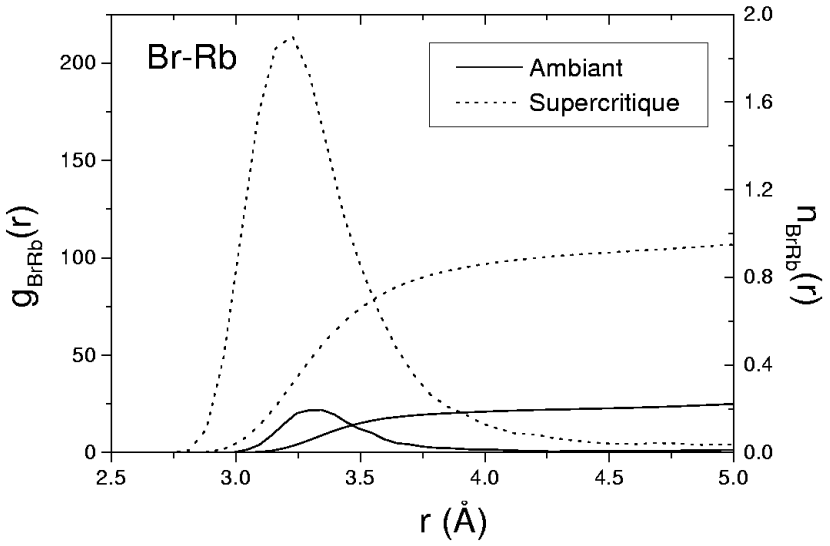

FIG. 2.25 – Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination *courant* Br–Rb en conditions ambiantes et supercritiques.

TAB. 2.9 – Appariement : nombres de coordination BrX obtenus en utilisant les valeurs des tailles ioniques ($r_{BrX} = R_{Br^-} + 2 * R_X$) comme limite d'intégration des fonctions de distribution radiale $g_{BrX}(r)(X = K^+, Rb^+, Cs^+)$, en conditions ambiantes et supercritiques.

Br^-X	$r_{BrX} = R_{Br^-} + 2 * R_X$	$N^{amb}(r_{BrX})$	$N^{sc}(r_{BrX})$
Br^-K^+	4.5	0.25	0.9
Br^-Rb^+	4.8	0.21	0.9
Br^-Cs^+	5.2	0.25	0.6

La faible concentration ionique étudiée présente des difficultés pour obtenir des g(r) ion-ion de statistique suffisante. Les temps de simulation utilisés dans notre étude (de 0.8 à 1.6 ns) sont un peu courts pour prétendre à des résultats robustes, au niveau des g(r) ion-ion, en conditions ambiantes [132] (cette limitation est moins importante en supercritique, les coefficients de diffusion des ions étant plus élevés). Les nombres de coordination Br-cation obtenus en conditions ambiantes ($N_{BrX} \sim 0.2$) sont compris dans l'intervalle de valeurs (très disparates) accessible dans la littérature pour NaCl (de $N_{NaCl} \sim 0.$ [132] à ~ 0.4 [128] pour $m \lesssim 1.$ molal). S'il existe en effet un nombre considérable d'études numériques de l'hydratation ionique en conditions ambiante, les publications reportant les corrélations ion-ion sont, elles, nettement moins nombreuses, et pour la plupart effectuées dans un régime de concentration relativement important (quelques molal). A l'autre extrême (dilution *infinie*), l'information concernant les interactions ion-ion est présentée au travers du potentiel de force moyen (*potentiel of mean force*, PMF) (obtenu par exemple, par intégration de la force moyenne entre paires de solutés en fonction de la distance de séparation des solutés [133]). Quoiqu'il en soit, les résultats présentés (au niveau des g(r) ou des PMF) sont très disparates, voire contradictoires quant au degré d'appariement des ions en conditions ambiantes (voir par exemple [132] et les références qui y sont incluses). Il est difficile de discuter critiquement ces valeurs à l'ambiante, trop faibles pour être détectées expérimentalement (voir la partie suivante).

Nous allons maintenant utiliser ces simulations pour interpréter les spectres expérimentaux d'absorption de rayon X.

2.5 Combinaison MD-EXAFS

Méthodologie : une confrontation dans l'espace de Fourier

Une confrontation très directe entre les résultats issus des simulations et les spectres EXAFS expérimentaux est possible en générant, à partir des sorties des simulations, des spectres calculés (MD-EXAFS). Ces sorties peuvent être les fonctions de distribution radiale partielles (les $g_{BrX}(r)$, qui fournissent une description de la structure *moyenne* du liquide dans l'espace et dans le temps), ou les configurations *instantanées* accumulées au cours de la simulation. Nous avons utilisé ces deux méthodes pour générer les spectres MD-EXAFS. La première permet une identification très directe des contributions respectives de toutes les espèces atomique présentes dans le voisinage du Brome. Elle est utilisée ici pour quantifier le degré d'association ionique.

La seconde méthode nous a permis de caractériser l'influence des fluctuations (spatiales et temporelles) sur les spectres obtenus. Il en est ressorti des considérations générales sur l'étude des systèmes désordonnés par EXAFS, permettant de comprendre, en particulier, l'origine du désaccord sur l'hydratation entre résultats obtenus par EXAFS dans des travaux précédents [76, 75] et celle obtenue dans ce travail. Ces résultats, ainsi que l'équivalence des deux méthodes, sont présentés dans l'annexe A.

2.5.1 Génération de signaux MD-EXAFS à partir des g(r)

Détails techniques

Le code GRXAS [18] (module du groupe GNXAS [17]) permet le calcul de l'équation 2.2. Chaque contribution $g_{Br-\beta}(r)$ donne lieu à un signal $\chi_{Br-\beta}(k)$; le signal total $\chi(k)$ résulte de la sommation de ces signaux. Les paramètres atomiques intervenant dans l'équation 2.3 ont été calculés en construisant des potentiels dans l'approximation de *Muffin-tin* pour chaque couple $Br^- - \beta$. Pour ce faire, une configuration issue des simulations a été utilisée, afin que ces paramètres soient calculés pour un environnement proche de celui en solution[31].

Une valeur de 10 Å fut utilisée[32] pour la limite supérieure d'intégration, $r_{Br\beta}$. En fait, pour toute valeur supérieure à environ 5 Å le signal obtenu est rigoureusement identique.

Calculs des différentes contributions au signal

Les figures 2.26 et 2.27 présentent les signaux obtenus $\chi_{Br-\beta}(k)$ pour le système RbBr en conditions ambiantes et supercritiques, respectivement. Les espèces considérées sont β = O et Rb (la contribution Br–Br n'est pas discernable à l'ambiante comme en supercritique).

La contribution Br-cation est, comme attendue, complètement négligeable à l'ambiante (devant la contribution Br–O), sensiblement renforcée en supercritique. Le signal total reste néanmoins très

[31] En fait, les résultats obtenus en utilisant une configuration MD furent virtuellement indiscernables de ceux utilisant une simple paire $Br^- - \beta$ séparée d'une distance correspondant à la somme des rayons atomiques.

[32] Pour éviter un effet de *troncature*, la fonction $r^2 g_{Br\beta}(r)$ est multipliée par une semi-gaussienne à partir de 8 Å afin d'atténuer progressivement le signal jusqu'à zéro au rayon de coupure, 10 Å.

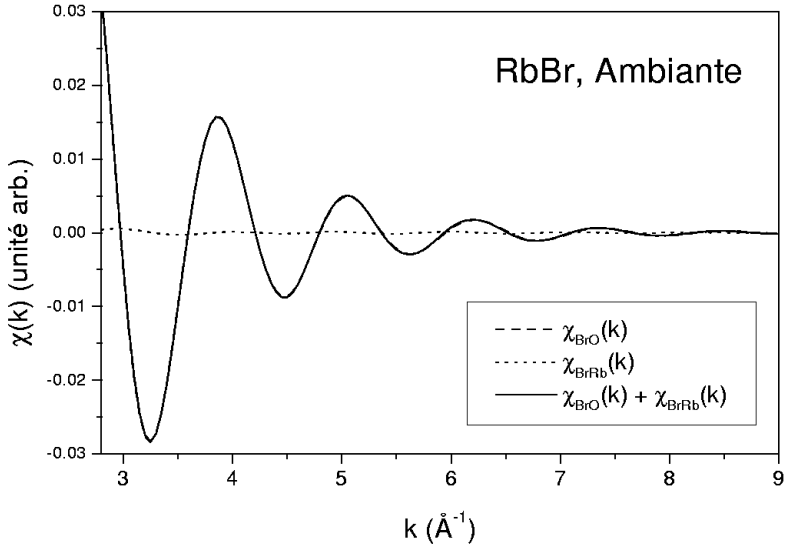

FIG. 2.26 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des fonctions de distribution partielle $g_{BrO}(r)$ et $g_{BrRb}(r)$ en conditions ambiantes. Le spectre obtenu par sommation des deux contributions est également présenté.

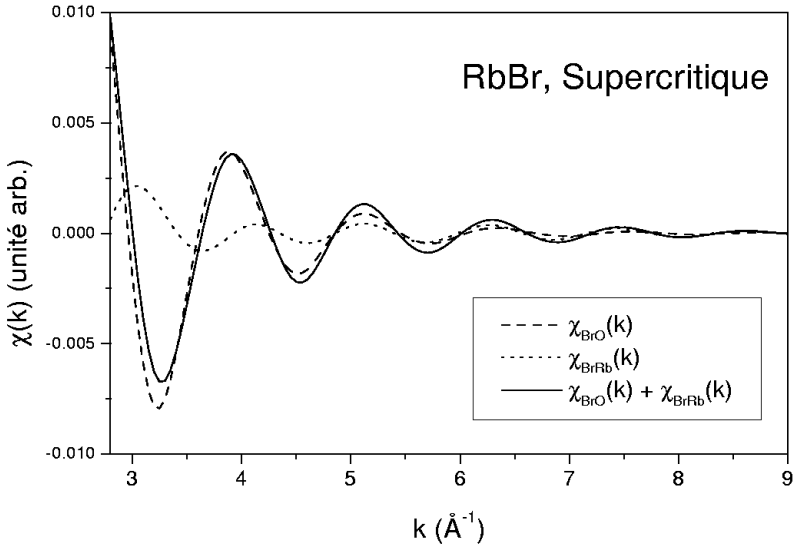

FIG. 2.27 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des fonctions de distribution partielle $g_{BrO}(r)$ et $g_{BrRb}(r)$ en conditions supercritiques. Le spectre obtenu par sommation des deux contributions est également présenté.

largement dominé par la contribution Br-O. Un résultat similaire est obtenu pour le système CsBr (non montré). Dans le cas du système KBr, la contribution Br-cation est plus marquée, à l'ambiante comme en supercritique (figure 2.28 et figure 2.29). Dans ce dernier cas, les contributions Br-O et Br-K interfèrent significativement.

La plus grande sensibilité, dans les spectres générés, à la contribution du cation Potassium par rapport à celles du

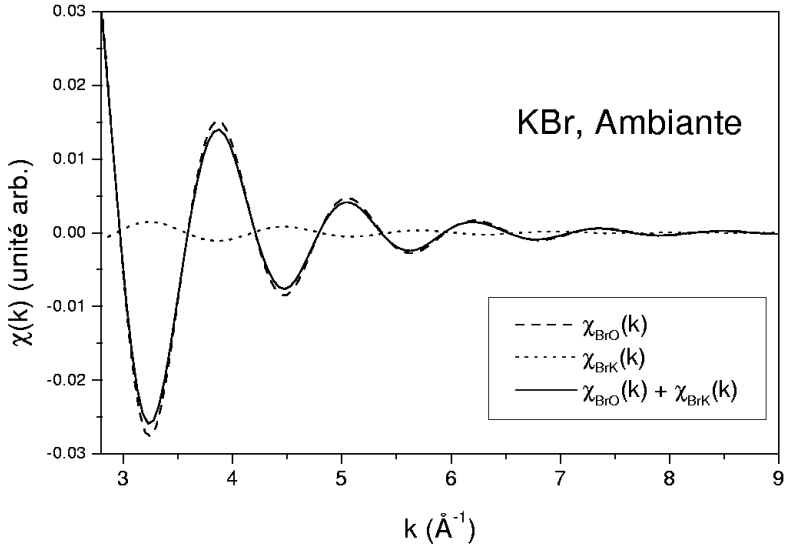

FIG. 2.28 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des fonctions de distribution partielle $g_{BrO}(r)$ et $g_{BrK}(r)$ en conditions ambiantes. Le spectre obtenu par sommation des deux contributions est également présenté.

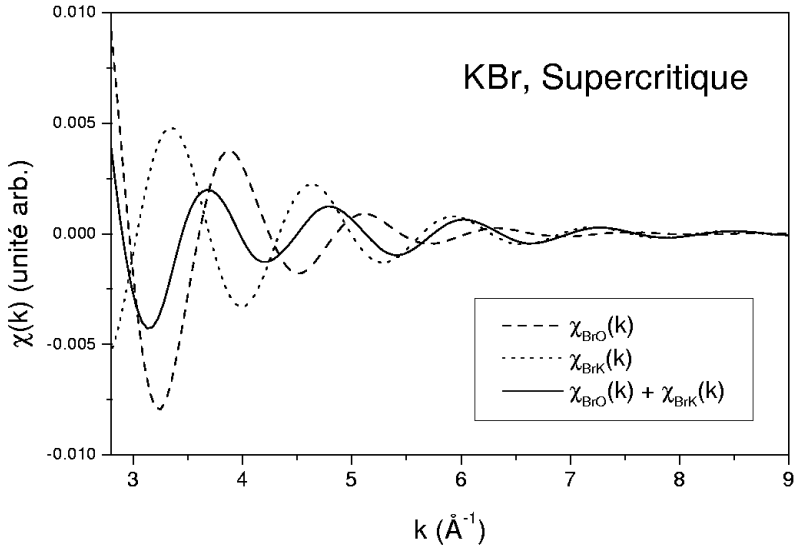

FIG. 2.29 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des fonctions de distribution partielle $g_{BrO}(r)$ et $g_{BrK}(r)$ en conditions supercritiques. Le spectre obtenu par sommation des deux contributions est également présenté.

Rubidium ou du Césium tient essentiellement aux caractéristiques atomiques $A_{Br\beta}(k,r)$ et $\phi_{Br\beta}(k,r)$ intervenant dans l'équation 2.3. Le facteur d'amplitude atomique $A_{Br\beta}(k,r)$ décroît régulièrement avec k pour les éléments légers (comme le Potassium) alors qu'il présentera pour les éléments lourds un minimum local (du fait d'une résonance) d'autant plus loin en k que l'élément est lourd (voir la figure 2.30). Ce minimum se situe pour Rb et Cs dans le domaine en k exploitable (vers k = 4.5 Å pour Rb, et vers k = 7 Å pour Cs). En conséquence, l'ordre d'importance des contribution Br-cation s'avère être le suivant : BrK $\gg$ BrCs $>$ BrRb.

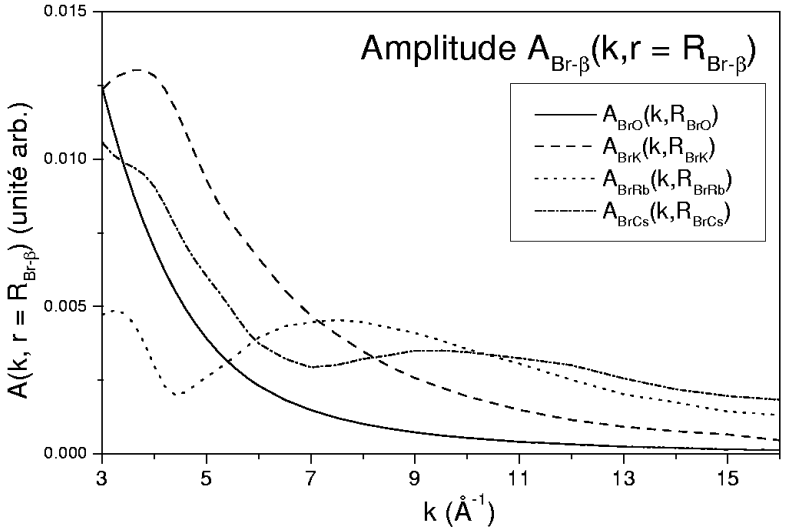

FIG. 2.30 – Amplitude atomique $A_{Br\beta}(k,r)$ pour les différents voisins du Brome considérés dans cette étude (β = K, Rb, Cs et O), calculée (avec le code feff8) en disposant un couple Br-β à la distance inter-atomique moyenne $R_{Br-\beta}$ (la valeur de $R_{Br-\beta}$ correspond au premier maximum des fonctions de distribution partielle $g_{Br\beta}(r)$, tableaux 2.8 et 2.4).

Comparaison des spectres MD-EXAFS entre électrolytes

Les signaux $\chi_{Br-O}(k)$ sont quasi-identiques d'un système à l'autre, à l'ambiante comme en supercritique (voir la figure 2.31). Ce résultat valide l'hypothèse sous-jacente dans la méthodologie expérimentale : *dans ces conditions de concentration relativement faibles, une éventuelle différentiation des signaux entre systèmes est attribuable essentiellement à l'appariement/complexation des ions.*

Les signaux MD-EXAFS ($\chi_{Br-O}(k) + \chi_{Br-cation}(k)$) pour les trois systèmes sont quasiment superposables à l'ambiante (figure 2.32, en haut). Ils sont en revanche très significativement différents en supercritique (figure 2.32, en bas), contrairement aux observations expérimentales (figure 2.11, en bas). Plus précisément, les différences entre RbBr et CsBr dans les signaux MD-EXAFS concernent essentiellement l'amplitude des signaux, et ce au-delà de 4.5 Å^{-1} ; cette différentiation est typiquement de l'ordre de l'erreur expérimentale associée à l'extraction des signaux. En revanche, le déphasage du signal KBr par rapport à RbBr et CsBr est clairement au-delà de cette incertitude d'extraction. Il y a donc, au moins dans le cas de KBr, des défauts essentiels dans la description des contributions Br-cation par les simulations (fonctions $g_{Br-X}(r)$ de la figure 2.18), ce qui est apparent également dans la partie suivante.

2.5.2 Confrontation calculs-expériences : exploitation combinée des résultats

On peut comparer le signal MD-EXAFS *total* ($\chi(k) = \chi_{Br-O}(k) + \chi_{Br-cation}(k)$), ainsi que la composante du signal MD-EXAFS due uniquement au solvant $\chi_{Br-O}(k)$ au signal expérimental, pour chaque système. En conditions ambiantes, le signal MD-EXAFS *total* reproduit, pour les trois

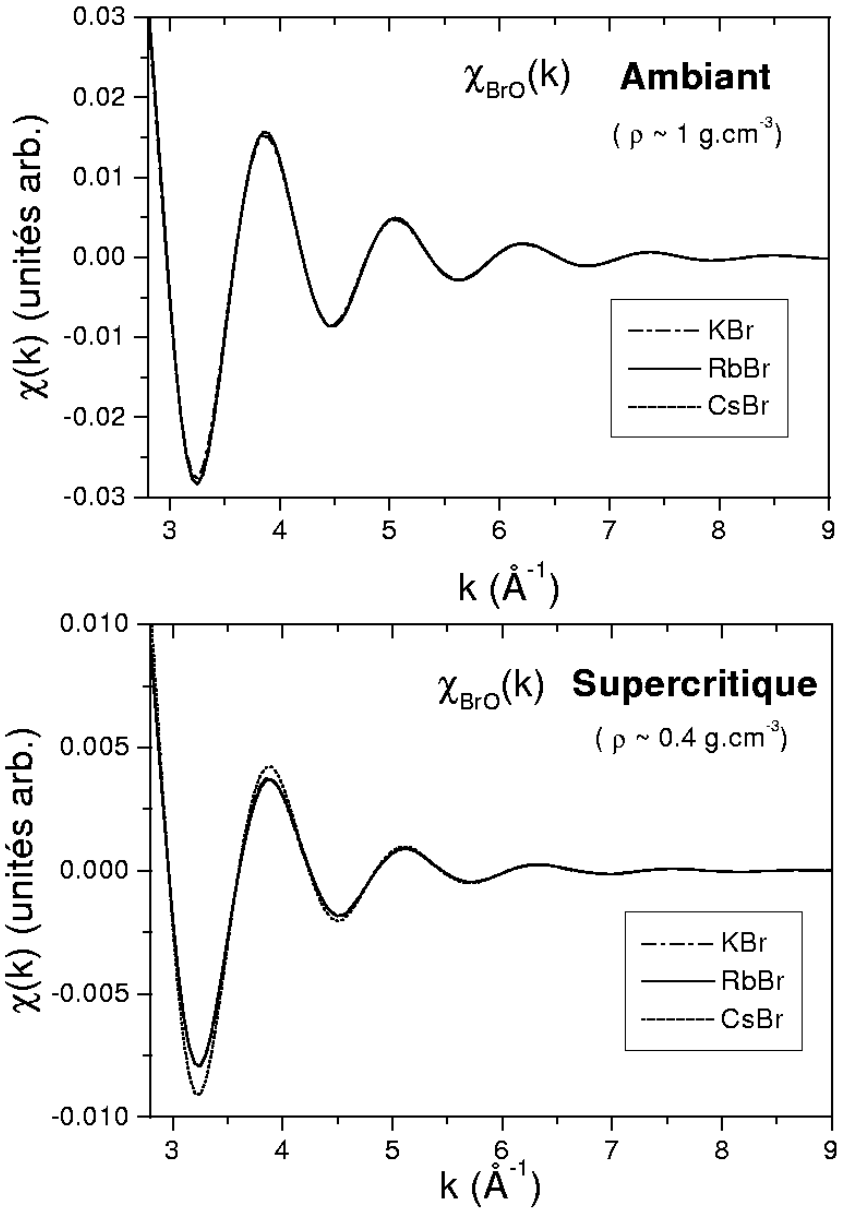

FIG. 2.31 – Spectres MD-EXAFS $\chi_{Br-O}(k)$ (obtenus à à partir de l'unique contribution $g_{BrO}(r)$) en conditions ambiantes (figure du haut) et supercritiques (figure du bas) pour les trois systèmes KBr, RbBr et CsBr.

systèmes, le signal expérimental dans la barre d'erreur. Cette comparaison est donnée figure 2.33 dans le cas de KBr (des figures très similaires, non montrées, sont obtenues pour RbBr et CsBr). Il est clair qu'en conditions ambiantes les contributions Br-cation sont hors du champ d'investigation expérimental, compte-tenu de la faiblesse du signal correspondant présenté dans les figures 2.26 et 2.28.

Les figures 2.34 à 2.36 présentent des comparaisons en conditions supercritiques, pour les systèmes KBr, RbBr et CsBr, respectivement.

Il ressort de ces comparaisons les observations suivantes :

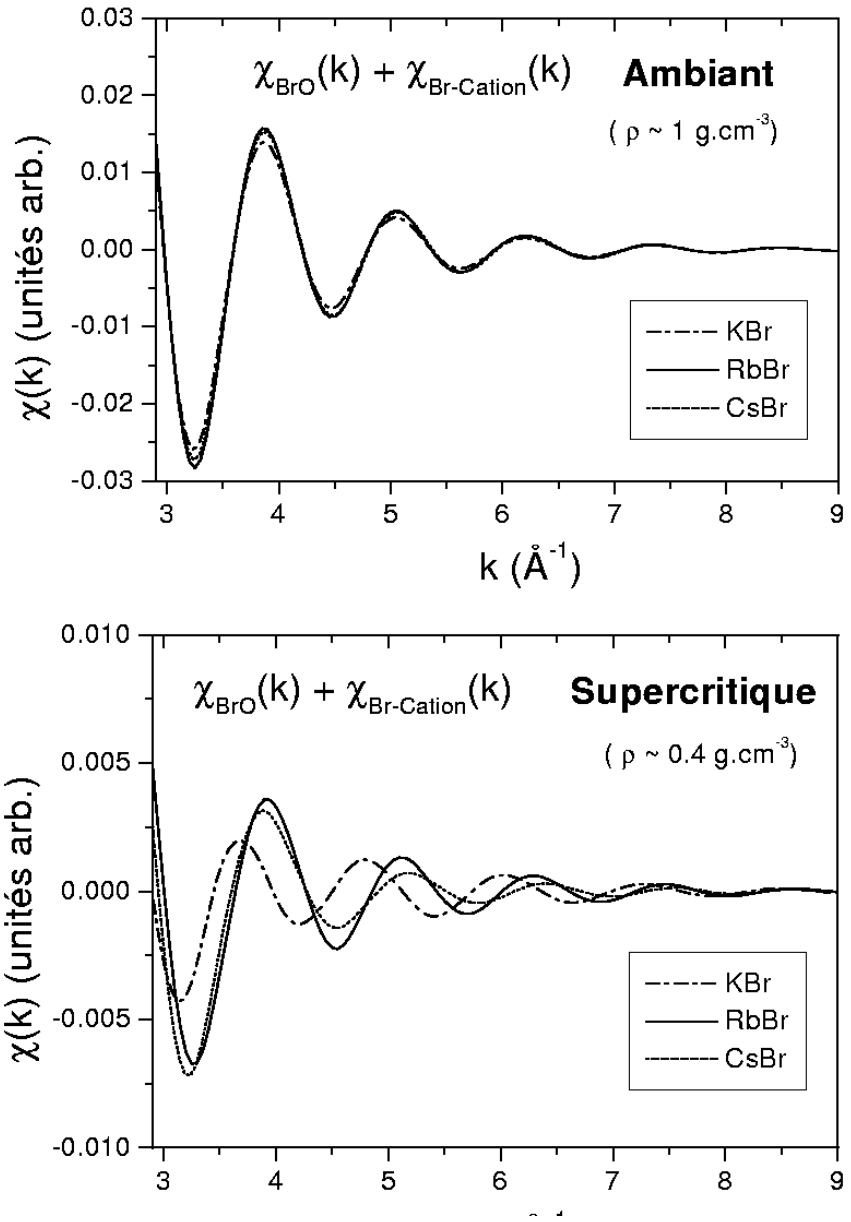

FIG. 2.32 – Spectres MD-EXAFS obtenus (à partir de la somme des signaux $\chi_{Br-O}(k)$ et $\chi_{Br-cation}(k)$) en conditions ambiantes (figure du haut) et supercritiques (figure du bas) pour les trois systèmes KBr, RbBr et CsBr.

- pour les trois systèmes (KBr, RbBr, CsBr), les contributions Br-O reproduisent raisonnablement bien le signal expérimental, compte-tenu de la barre d'erreur associée à l'extraction des signaux expérimentaux.
- dans le cas de KBr et de CsBr, la contribution Br-cation conduit à une détérioration de l'accord entre le signal MD-EXAFS *total* et l'expérimental. Le désaccord est particulièrement significatif dans le cas de KBr. Pour RbBr, la contribution Br-cation est marginale, et quoi qu'il en soit compatible avec le signal expérimental.

On peut donc conclure de ce paragraphe :

- concernant les contributions anion-cation en supercritique, les descriptions obtenues par les

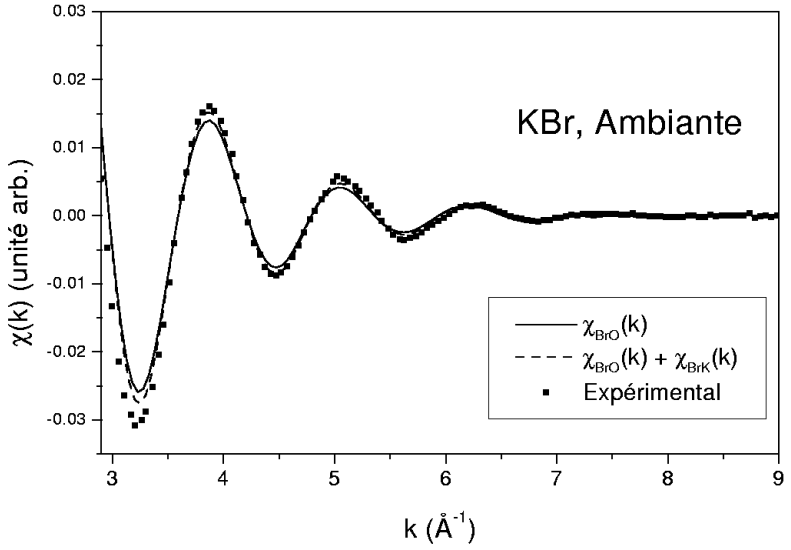

FIG. 2.33 – Comparaison du spectre EXAFS expérimental aux spectres MD-EXAFS obtenus à partir de la somme des contribution Br-O et Br-cation ($\chi_{\mathrm{Br-O}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{Br-cation}}(\mathrm{k})$) et de la seule contribution Br-O en conditions ambiantes pour le système KBr.

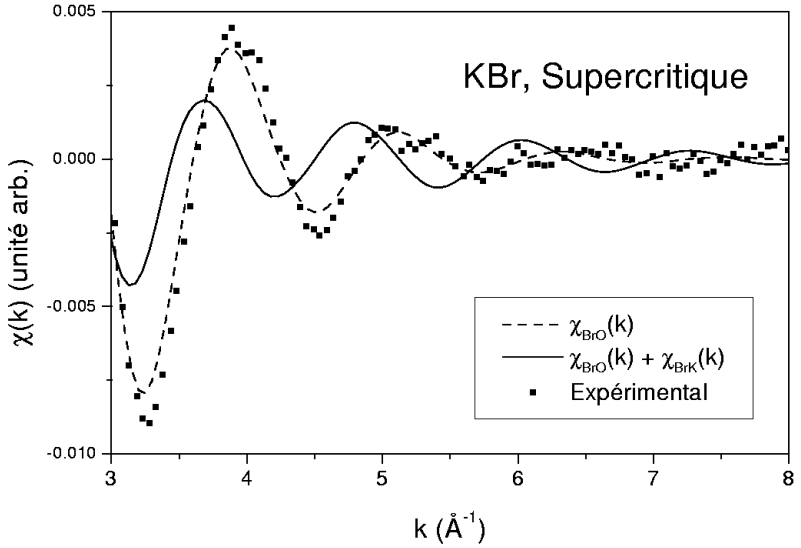

FIG. 2.34 – Comparaison du spectre EXAFS expérimental aux spectres MD-EXAFS obtenus à partir de la somme des contribution Br-O et Br-cation ($\chi_{\mathrm{Br-O}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{Br-cation}}(\mathrm{k})$) et de la seule contribution Br-O en conditions supercritiques pour le système KBr.

simulations présentent, au moins dans le cas de KBr, des défauts significatifs. La contribution $g_{\mathrm{BrK}}(\mathrm{r})$ est incompatible avec les expériences : la position du premier pic est donc incorrecte et/ou l'amplitude de ce pic surestimée. Un modèle compatible avec le signal expérimental est proposé dans la paragraphe suivant.

– dans tous les systèmes, le signal expérimental est proche du signal MD-EXAFS généré par la

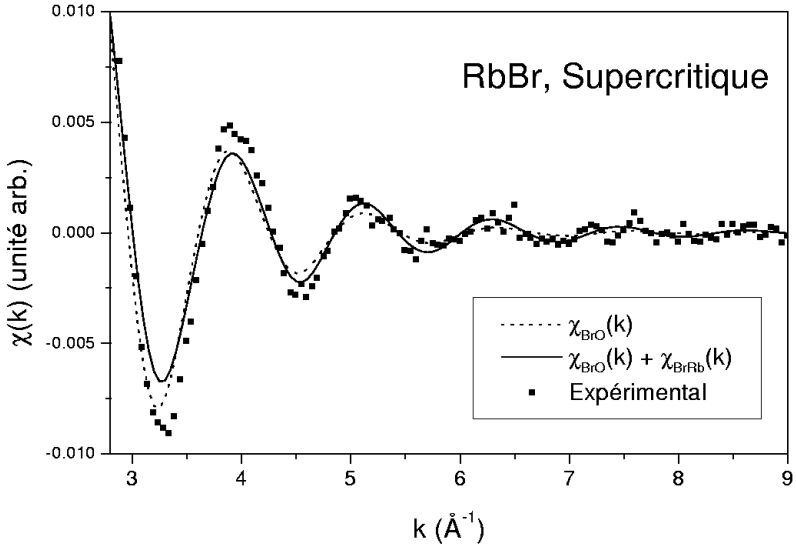

FIG. 2.35 – Comparaison du spectre EXAFS expérimental aux spectres MD-EXAFS obtenus à partir de la somme des contribution Br-O et Br-cation ($\chi_{\mathrm{Br-O}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{Br-cation}}(\mathrm{k})$) et de la seule contribution Br-O en conditions supercritiques pour le système RbBr.

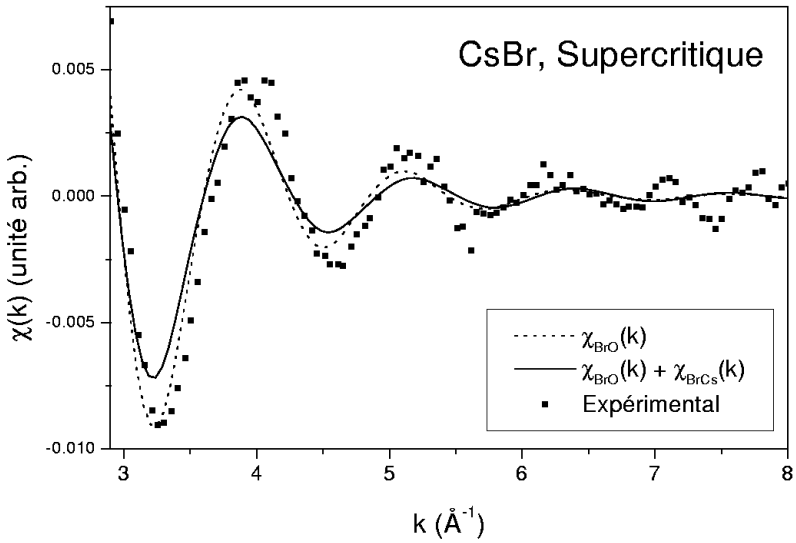

FIG. 2.36 – Comparaison du spectre EXAFS expérimental aux spectres MD-EXAFS obtenus à partir de la somme des contribution Br-O et Br-cation ($\chi_{\mathrm{Br-O}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{Br-cation}}(\mathrm{k})$) et de la seule contribution Br-O en conditions supercritiques pour le système CsBr.

seule contribution Br-O. Celle-ci est donc dominante, et les simulations semblent en donner une excellente description, à l'ambiante comme en supercritique.

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : conditions supercritiques

Comme il l'a été dit dans le chapitre 1, l'ensemble des codes constituant GNXAS permet, partant d'une fonction de distribution radiale *modèle*, d'affiner la partie bas-r du dit modèle si celle-ci donne lieu à une contribution détectable dans le signal EXAFS. Pour ce faire, la partie bas-r de la fonction de distribution radiale de départ est modélisée par un ou plusieurs pics. Les contributions EXAFS de ces pics sont générées, et le résiduel entre ces contributions et le signal expérimental est minimisé en variant les paramètres qui décrivent ces pics (forme, amplitude, position).

Nous avons vu que la contribution Br-cation issue des simulations MD donne lieu, en supercritique, à une différentiation des signaux calculés en limite (RbBr, CsBr) voire hors (KBr) des barres d'erreurs expérimentales. Nous proposons dans ce paragraphe d'utiliser la sensibilité accrue dans le système KBr (et, dans une moindre mesure, dans le système CsBr) à cette contribution pour explorer les limites maximales compatibles avec les expériences.

La démarche suivie a consisté à jouer sur le premier pic de la $g_{BrK}(r)$ en supercritique afin de minimiser le résiduel entre le spectre expérimental (KBr) et le spectre MD-EXAFS total ($\chi_{BrO}(k) + \chi_{BrK}(k)$). Ce résiduel vaut, au départ, $R_{MD} \sim 5.10^{-6}$. La barre d'erreur expérimentale associée aux incertitudes d'extraction est estimée à environ $R_{exp} \sim 1.10^{-6}$. Cette optimisation a été explorée de manière *manuelle*, (en maintenant la forme du pic et en le décalant le pic par pas de 0.05 Å ; pour chaque pas, l'amplitude du pic a été divisée par un facteur $1., 1.5, 2.$ et 3.0) et de manière *automatisée* à l'aide du code GNXAS.

Les deux méthodes ont conduit à un même résultat : pour obtenir un résiduel inférieur à la barre d'erreur expérimentale, il est nécessaire de déplacer la position du pic de $0.3 - 0.4$ Å à plus grand r, comme le montre la figure 2.37 (il faut de plus diminuer son amplitude d'un facteur deux, au moins, si la forme du pic initiale est maintenue). La figure 2.38 présente les contributions BrK *optimale* et *limite* obtenues, correspondant respectivement à une valeur minimale du résiduel et à une valeur de l'ordre de la barre d'erreur expérimentale.

Le nombre de coordination obtenu par intégration du pic $g_{BrK}(r)$ est également présenté dans la figure 2.38. Une intégration jusqu'à environ 4.5 Å fournit une valeur maximale possible $n_{BrK} \sim 1.1$, peu différente de la valeur donnée initialement par la simulation MD ($n_{BrK} \sim 0.9$).

Le même travail, réalisé pour CsBr, conduit au même type de correction : un résiduel sensiblement meilleur est obtenu en déplaçant la contribution $g_{BrCs}(r)$ vers les grand r d'une quantité comprise entre +0.1 et +0.4 Å (affinement optimal pour un déplacement de 0.25 Å). L'amplitude maximale du pic est typiquement son amplitude initiale.

La faible sensibilité à la contribution BrRb ne permet pas d'obtenir d'informations supplémentaires (*i.e.* toute contribution entre l'originale et une contribution déplacée de +0.3 Å est compatible avec le signal expérimental).

Les positions optimales des contributions Br-cation obtenues après affinement (+0.35 Å pour BrK, +0.25 Å pour BrCs) respectent l'ordre de taille des cations. Un ensemble cohérent de contributions Br-cation, compatibles avec les signaux expérimentaux et respectant la séquence des pics BrK, BrRb, BrCs, peut donc être obtenu en déplaçant les trois contributions initiales d'environ +0.3 Å. L'amplitude maximale de ces pics est typiquement l'amplitude initiale, sauf pour KBr (voir figure 2.38.).

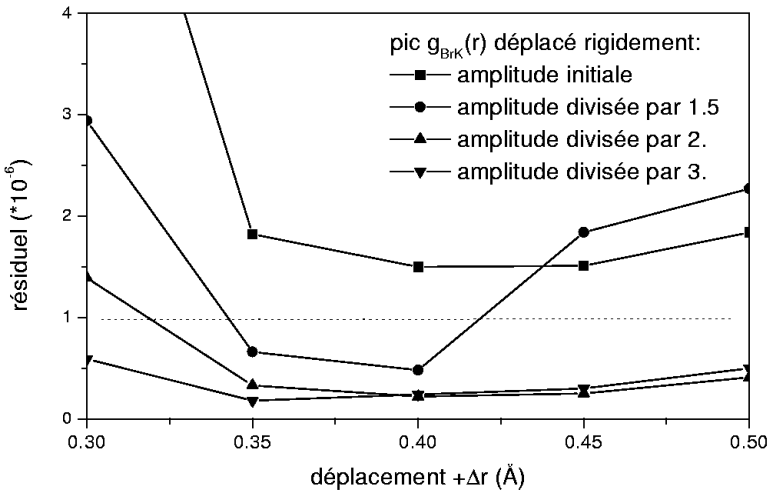

FIG. 2.37 – Résiduel entre le spectre EXAFS expérimental et le spectre MD-EXAFS $\chi_{Br-O}(k) + \chi_{Br-K}(k)$ obtenu en faisant varier la contribution $g_{BrK}(r)$ (le premier pic est déplacé de Δr et son amplitude divisée par 1., 1.5, 2. et 2.5). L'horizontale 1.10^{-6} correspond, approximativement, à la barre d'erreur expérimentale

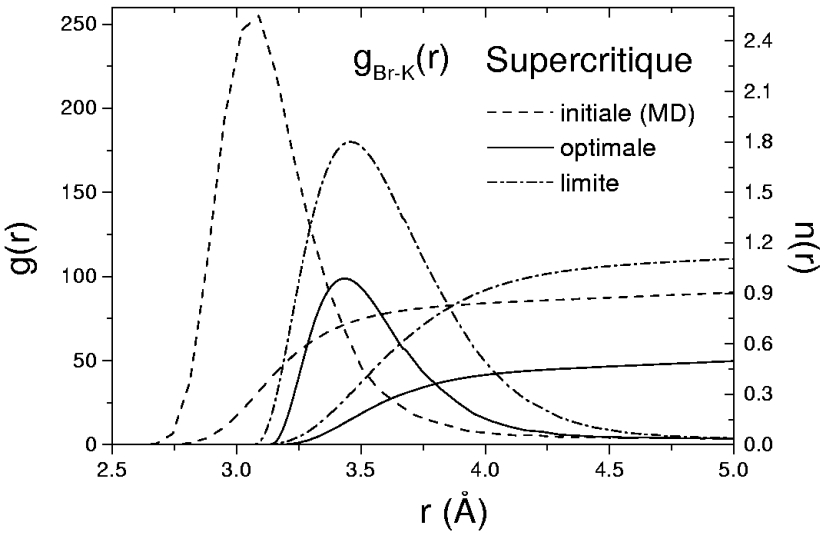

FIG. 2.38 – Fonction de distribution radiale $g_{BrK}(r)$ obtenue par minimisation du résiduel entre le spectre expérimental et le spectre MD-EXAFS pour KBr en supercritique. La contribution *limite* correspond à une valeur de résiduel de l'ordre de la barre d'erreur expérimentale. La contribution initiale (obtenue par simulations MD) est également présentée. Les nombres de coordination associés à ces fonctions sont donnés (échelle de droite).

Dans les trois cas, la quantité maximale d'ions appariés (obtenue par intégration des pics obtenus) est peu différente des valeurs initiales. On obtient typiquement $n^{max}_{Br-cation} \lesssim 1.0$.

L'ordre de grandeur des corrections appliquées est raisonnable, compte-tenu des approximations et erreurs possibles dans le traitement des interactions ion-ion.

La source d'erreur, dans les calculs effectués, la plus importante réside dans les paramètres Lennard-Jones des simulations. Pour les ions alcalins et halogènes, d'autres types de potentiels sont parfois utilisés (Fumi-Tosi [134]). La description des interactions ion-ion, et en particulier de la partie répulsive de ces interactions, est délicate, comme le montre l'étude de solutions ioniques très concentrées [135, 136] ou de sels fondus [131, 10].

En définitive, il convient de préciser que l'ajustement des contributions Br-cation proposé ici ne constitue qu'une tentative d'obtention d'un jeu de signaux calculés et expérimentaux compatibles entre eux. La quantification de cette contribution a été obtenue en utilisant la contribution $g_{BrO}(r)$ obtenue par les simulations, sans tenir compte d'éventuel défauts de cette contribution modèle. Il faut, de plus, garder à l'esprit que le résiduel entre cette contribution (BrO) et le spectre expérimental est inférieur ou de l'ordre de la barre d'erreur expérimentale, et ce pour les trois électrolytes (ce qui signifie que toute contribution Br-cation comprise entre *zéro* et l'ajustement maximal présenté est compatible avec les signaux expérimentaux).

A l'inverse, en cherchant à minimiser le résiduel calcul/expérimental en jouant sur la seule contribution BrO, il est obtenu, pour les trois systèmes, une $g_{BrO}(r)$ intermédiaire entre notre modèle et celle obtenue par un modèle polarisable [76] (présentée dans la figure B.6, annexe B) : amplitude comparable à notre modèle, position du pic superposable au modèle polarisable. Cet ajustement n'est cependant pas significatif puisque le résiduel $\chi_{BrO}(k)$/expérimental est, pour les deux modèles, dès le départ inférieur à la barre d'erreur expérimentale.

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : conditions ambiantes

Comme il l'a été déjà dit, les signaux Br-cation sont trop faibles en conditions ambiantes pour pouvoir être discuté de manière critique. Les faibles résiduels entre signaux $\chi_{BrO}(k)$ calculés et les signaux expérimentaux (cf. figure 2.33) sont inférieurs aux erreurs d'extraction. De ce fait, même s'il est possible de minimiser un peu plus ces résiduels, les ajustements des $g_{BrO}(r)$ conduisent à des résultats marginalement différents (non montrés).

Assez étonnamment, les $g_{BrO}(r)$ obtenues par simulations CPMD [69] (figure B.2 en annexe) conduisent à des valeurs de résiduels sensiblement supérieures. Une paramétrisation de ces contributions et un ajustement suivant la méthode décrite dans le chapitre 1 conduit à un résultat très proche de notre modèle (essentiellement au niveau de la position du pic. Le maximum et le minimum du premier pic sont eux plus difficiles à déterminer ; intermédiaires semble-t-il entre ces deux modèles).

2.6 Conclusions et perspectives

L'hydratation et l'appariement ionique ont été étudiés dans des solutions aqueuses salines faiblement concentrées, en portant une attention particulière sur l'évolution induite par les conditions supercritiques. En combinant spectroscopie d'absorption de rayons X et simulations de dynamique moléculaire, l'environnement local du Brome a été caractérisé. La sphère d'hydratation de l'ion, plus désordonnée, s'élargit considérablement, au point de rendre ambiguë la notion même de sphère d'hydratation. Du fait de cette dilatation, le nombre de molécules, dans l'environnement immédiat de l'ion, diminue par rapport à sa valeur en conditions ambiante ; néanmoins le nombre total contenu dans l'ensemble de la première *sphère de coordination* reste approximativement constant. Quoi qu'il en soit, la distribution de molécules d'eau ainsi obtenue revoie considérablement à la hausse celle précédemment publiée en conditions comparables [76]. Les raisons de cette différence ont été discutées (annexe A) et attribuées à l'inaptitude du type d'analyse EXAFS utilisée dans [76]. L'apparent paradoxe, dans la littérature, entre résultats obtenus sur ce type d'ions par EXAFS ([76, 75]) et par d'autres techniques (en particulier, par diffusion de neutrons [73] et par un ensemble important de simulations) est ainsi levé.

Une méthodologie a été présentée pour permettre la mise en évidence de phénomènes d'appariement/complexation par la spectroscopie d'absorption X. Le principe de cette méthode est l'exploitation d'un *contraste de phase*, réalisé par une substitution de l'ion jouant le rôle de rétro-diffuseur (I_r) dans le voisinage de l'ion absorbeur (de rayons X), I_a. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les fonctions de distribution radiale partielles ion-oxygène et ion-ion sont indépendantes les unes des autres (*i.e.* que la contribution I_a-oxygène est identique dans tous les systèmes).

Aux conditions étudiées dans ce travail, la différenciation escomptée ne s'est pas avérée détectable expérimentalement, illustrant de fait les limites de la technique.

Les simulations de dynamique moléculaire mises en oeuvre ont permis une évaluation de contributions anion-cation compatibles avec les signaux expérimentaux. Il est apparu que l'absence de différenciation (dans les spectres expérimentaux) ne signifie pas nécessairement absence de paires d'ion. L'apport des simulations dans l'analyse des signaux a donc été essentiel.

Il serait intéressant d'appliquer la présente méthodologie en conditions plus favorables à la formation de paires d'ions. Plusieurs façons de réaliser ces conditions sont envisageables :

- en augmentant la concentration en sel des systèmes étudiés. Cette concentration doit cependant rester modérée de manière à ce que la contribution I_a-oxygène soit indépendante du système.
- en employant un milieu acide avec un excès d'ions I_a (permettant de favoriser l'appariement à concentration constante).
- en diminuant la constante diélectrique du solvant, par augmentation de la température ou diminution de la pression.

L'acquisition simultanée de données aux seuils d'absorption de chaque ion est également une perspective intéressante, permettant de résoudre l'ordre local autour de chaque ion avec une sensibilité accrue. Ceci est aisément réalisable dans le cas de RbBr du fait de la proximité des seuils d'absorption des éléments Rb et Br.

Depuis cette étude, de nouvelles expériences ont été réalisées par le groupe de Grenoble sur les élec-

trolytes LiBr, RbBr, et CsBr (pour une concentration en sel peu différente, m=0.33) au seuil du Br (et au seuil du Rb dans le cas de RbBr), dans un domaine de température comparable ($30 \lesssim T \lesssim 450^oC$) à des pressions sensiblement plus basses ($250 \lesssim p \lesssim 300$ bar). Ces conditions correspondent à une région plus compressible du diagramme de phase de l'eau.

Il a été observé dans tous ces systèmes un écroulement soudain de l'amplitude du saut d'absorption (d'un facteur 10) lorsque la température est portée au-dessus de, environ $380 - 400^oC$ (*i.e.* la densité du système diminuée en-dessous de, environ, 0.4 $g.cm^{-3}$). Cette observation semble la signature d'une *complexation* soudaine des ions (le complexe formé, sous l'effet de son poids, se dépose au fond de la cellule, donnant lieu à une diminution de la quantité d'échantillon présente sous le faisceau de rayons X). Les résultats sont en cours d'analyse[33].

La densité à laquelle apparaît ce phénomène[34] est légèrement inférieure aux densités étudiées dans ce mémoire. On peut donc penser que les données présentées correspondent à des conditions tout juste antérieures à une situation dans laquelle la complexation apparaîtrait[35].

Quoi qu'il en soit, la caractérisation des entités présentes, l'influence de la concentration et des paramètres thermodynamiques sur leur formation demanderont encore des efforts expérimentaux. Il ne fait pas de doutes que le renfort des simulations pour l'interprétation de ces expériences sera essentiel.

[33] Thèse de Denis Testemale, 2003, Université de Grenoble.

[34] Cette densité est difficile à évaluer précisément du fait de l'incertitude sur T, et de forte dépendance $T - \rho$ dans la région de forte compressibilité.

[35] Une augmentation de moins de 100 °C le long de l'isobare étudiée (450 bar) conduit aux valeurs de densité des nouvelles expériences.

Chapitre 3

Étude de la structure et des propriétés électroniques des liquides semiconducteurs $In_{1-x}Se_x$

Dans ce chapitre, la technique d'utilisation combinée *dynamique moléculaire - spectroscopie d'absorption de rayons X* (MD-EXAFS) est utilisée pour l'étude de la structure locale des liquides semiconducteurs $In_{1-x}Se_x$. Cette étude se décompose en deux parties : l'une s'attachant à caractériser les évolutions de ces alliages liquides en fonction de la composition x à pression ambiante, une autre présentant quelques résultats prospectifs de l'évolution sous pression du liquide InSe jusqu'à quelques GPa. Il s'agit, dans ces deux parties, d'étudier les mécanismes des transitions semi-conducteur/métal (en fonction de la concentration dans la première partie, et en fonction des conditions extrêmes de température et pression dans la deuxième) et de corréler ces transition aux résultats structuraux présentés.

3.1 Introduction

3.1.1 Fusion des semi-conducteurs : ordre local et propriétés électroniques

La fusion des solides semi-conducteurs a été l'objet de beaucoup d'études depuis les travaux fondateurs de Glazov *et al* [137], en raison de la variété des comportements observés [138]. L'importance technologique des composés solides motive également l'étude des phases liquides, ne serait-ce que parce que la qualité des monocristaux obtenus à partir de la phase liquide peut significativement en bénéficier.

La plupart des semi-conducteurs de coordinence tétraèdrique (IV, III-V, II-VI)[1] deviennent métalliques à la fusion. C'est le cas, par exemple, de Si, Ge, et des alliages GaAs, InSb. Cette transition s'accompagne d'une augmentation de la coordinence moyenne[2], Z, de la valeur 4 de la phase cris-

[1] Nous garderons la notation en chiffres romains des colonnes du tableau périodique, appelées maintenant colonnes 12 et 16 par exemple dans le cas de IIb et VIa.

[2] La coordinence est le nombre de premier voisins. Dans le cas d'un alliage, il s'agit de la valeur moyenne du nombre

talline, à ~ 6, voire plus, et d'une augmentation de la densité (de l'ordre de 10 %)[3]. Cependant, un certain nombre de matériaux II-VI (*e.g.* CdTe, ZnTe, HgSe) et III-VI (*e.g.* GaSe, InSe) restent semi-conducteurs à la fusion. Le fait que l'absence d'ordre à longue portée n'implique pas nécessairement une métallisation du système a été évoqué dans les années 60 par la loi empirique de Ioffe et Regel [139] : elle stipule que le caractère semi-conducteur du système est conservé à la fusion lorsque le liquide garde un ordre local proche de celui de la phase cristalline. Cette affirmation a été vérifiée dans un certain nombre de systèmes, par exemples dans certains II-VI, et dans les IV-VI les plus légers (SnS, SnSe, GeS) (voir par exemple [140]) ; ces systèmes sont caractérisés par une coordinence faible ($\sim 3. - 4.$). Cette loi est en fait devenue une tautologie avec la compréhension progressive, grâce aux méthodes issues de la chimie quantique (liaisons fortes, méthode des moments, ...), que les propriétés électroniques peuvent être comprises *localement*.

On remarquera que la persistance d'une coordinence faible à la fusion (et donc des propriétés semi-conductrices du système) sera d'autant plus favorisée que la dimensionnalité (D) du système solide est basse : les halogènes forment des molécules diatomiques (D=0), le Sélénium forme des chaînes (D=1), les alliages III-VI auxquels nous nous intéresserons sont lamellaires (D=2). Un certain nombre de modèles et de concepts théoriques ont été proposés pour rendre compte des propriétés électroniques des systèmes liquides (modèles de *pseudo-gap*, distorsion de Peierls, ...). Un concept important qui ressort de ces approches est la notion d'*ordre chimique* (c'est à dire le degré de liaisons hétéropolaires). Nous y reviendrons.

La distinction semi-conducteur/métal dans un liquide peut apparaître un peu arbitraire : la catégorisation ne peut être binaire et il existe une gamme continue de comportements[4]. En fonctions d'aléas historiques et suivant le critère adopté par l'auteur, un composé classé *semi-conducteur* peut apparaître ici ou là métallique. Néanmoins, une classification a été proposée dans la référence [138], et est largement reprise depuis :

- pour les valeurs de la conductivité $\sigma \gtrsim 5000\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}-1$, le liquide est considéré métallique (ses propriétés électroniques peuvent être décrites par un modèle de type *électrons presque libres*. La conductivité, dominée par la diffusion des électrons sur les noyaux atomiques n'est pas sensible aux détails de la densité d'états électroniques[5]).
- pour $5000 \lesssim \sigma \lesssim 500\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}-1$, le liquide est dit semi-métallique (les auteurs parlent aussi de semi-conducteur au sens *large*). Les propriétés électroniques reflètent l'allure de la densité d'états électroniques. La plupart des alliages liquides appartiennent à cette catégorie. La valeur minimale de la conductivité, en générale obtenue à la composition stochiométrique M_aA_m (où M est un élément électropositif de valence m et A un élément électronégatif de valence a) résulte, dans le modèle de Mott [142], de l'existence d'un minimum marqué dans la densité d'états éléctroniques. Ce minimum est appelé *pseudo-gap*[6].
- pour $\sigma \lesssim 500\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}-1$, le système est dit non-métallique (ou semi-conducteur au sens *stricte*).

de voisins de chaque élément.

[3]Il y a donc une analogie forte dans le processus de métallisation induit par la pression et dans celui induit par la fusion du système (augmentation de la coordinence et de la densité).

[4]La conductivité σ varie de 104 000 $\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ pour Na à des valeurs inférieures à $10^{-12}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ pour S [138].

[5]La conductivité peut être reliée au facteur de structure du liquide dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman [141].

[6]L'origine de ce *pseudo-gap* est vraisemblablement *chimique*, c'est à dire résulte de la tendance de M à être coordonné par A (hétéro-coordination).

Ce cas correspond schématiquement aux situations dans lesquelles le niveau de Fermi se situe au niveau d'un *gap de conductivité*[7]. Pour ces systèmes, la dépendance en température de la conductivité est positive.

Les limites entre les différentes catégories ne sont pas strictes, mais constituent une base utile de discussion.

3.1.2 Évolutions des propriétés structurales et électroniques avec la température et/ou la pression

Les structures très ouvertes et de faible coordinence (par opposition aux structures compactes des métaux) telles que celles rencontrées dans les systèmes covalents se prêtent à des évolutions intéressantes sous l'effet de la température ou de la pression. Dans les phases cristallines, la pression induit des transitions vers des structures de plus haute symétrie, plus denses (de coordinence plus élevée) qui s'accompagnent d'une évolution vers un état métallique. C'est le cas par exemple des systèmes III-VI (GaS, GaSe, InSe) : leur structure lamellaire, en condition ambiante (de coordinence moyenne 3.5) évolue à haute pression (à 10 GPa, par exemple, pour InSe) vers la phase cubique de type NaCl (de coordinence 6)[8] ; parallèlement une transition semi-conducteur/ métal apparaît [143, 144].

L'études en phase liquide des évolutions induites par les conditions de haute pression et haute température est un domaine vaste qui suscite de plus en plus d'efforts. Parmi les travaux récents, on peut citer par exemple les observations de transition de phase liquide-liquide (dans $GeSe_2$ [145] ou, par polymérisation, dans P [146]), de dissociation moléculaire [147], sans oublier la métallisation de l'hydrogène [148].

On notera qu'une description particulièrement élégante des corrélations de la structure et des propriété électroniques d'une part, et de leur évolution en fonction de la témpérature et de la pression d'autre part, est possible pour un grand nombre de systèmes (éléments IV à VII et leurs alliages) dans le cadre de la transition de Peierls[9].

La distorsion de Peierls

La structure des éléments de la partie droite du tableau périodique (colonnes IVa à VIIa) peut être décrite comme la distorsion périodique d'un réseau cubique simple. Cette brisure de symétrie (des liaisons de longueur égale sont déformées en une alternance de liaisons courtes et longues) est dû à une instabilité électronique, la distorsion de Peierls [149]. La période de la distorsion est directement liée au nombre d'électrons par atome [150]. Elle a pour effet l'ouverture d'un *gap* (stabilisant la structure) dans la densité d'état.

Elle donne lieu à la règle dite de l'octet[10] qui s'écrit $Z = 8 - N_{sp}$ où Z est le nombre de coordination et N_{sp} le nombre d'électrons de valence de type s et p. [11]

[7] Ce gap, délimité par des seuils de mobilité, recouvre la région des états électroniques parfaitement localisés (la contribution de ces états à la conductivité totale du système est nulle).

[8] La phase NaCl correspond à l'interpénétration de deux réseaux cubiques faces centrées [7].

[9] La distorsion de Peierls donne lieu à la règle de l'octet. Bien qu'étant de type III-VI, on remarquera que le système InSe, étudié dans ce chapitre, vérifie la règle de l'octet (coordinence moyenne 3.5).

[10] aussi appelée règle de Hume-Rothery ou de Grimm Sommerfeld.

[11] ou $Z = 6 - N_p$ avec N_p le nombre d'électrons p. Ainsi, pour une valeur de $\frac{N_p}{6} = \frac{n}{m}$, n et m étant des nombres premiers, la structure présente une périodicité d'ordre m [150].

La règle peut être étendue aux alliages, dans lesquels N_{sp} devient le nombre moyen d'électrons s et p par atome.

Plus intéressant encore, il a été montré que l'ordre à longue distance n'est pas une condition nécessaire pour l'observation de cette distorsion, elle peut être comprise par des arguments sur l'ordre local [151]. En conséquence, cette distorsion perdure dans un grand nombre de systèmes amorphes ou liquides [151, 140, 152, 153].

La structure est gouvernée par l'équilibre d'un terme électronique attractif qui favorise la distorsion de Peierls et d'un terme répulsif qui lui est défavorable [151]. La distorsion de Peierls tend à disparaître pour les éléments du bas du tableau périodique[12] ou les alliages les plus lourds (par exemple, GeSe). Cette tendance est attribuée, dans la référence [151], à l'augmentation du terme répulsif du fait de la plus grande *dureté* des noyaux atomique.

Ces aspects permettent de comprendre la tendance à la métallisation des systèmes covalents soumis à des conditions de hautes températures et/ou pression. Quand la pression est appliquée à une structure affectée par la distorsion de Peierls, le rapport du nombre de liaisons longues sur le nombre de liaison courtes diminue ; à une pression de transition, la distorsion disparaît et le système devient métallique. La température joue un rôle similaire (la distorsion disparaît quand l'énergie thermique devient supérieure à l'énergie gagnée lors de la distorsion).

3.1.3 Motivations de cette étude et choix du système

Les liquides semi-conducteurs constituent un terrain d'étude intéressant et inégalement exploré[13] des relations entre propriétés structurales et propriétés électroniques. La possibilité dans les alliages liquides de pouvoir faire varier la concentration de manière continue offre un champ d'investigation qui ne se limite pas aux compositions stochiométriques. Nous avons voulu nous intéresser aux effets des paramètres concentration, température et pression dans une catégorie de systèmes, les III-VI, encore très mal connus.

Les systèmes III-VI

Les alliages solides des éléments du groupe IIIa (Al, Ga, In et Tl) et du groupe VIa (O, S, Se, Te) forment une gamme variée de composés semi-conducteurs. Une caractéristique des éléments IIIa est l'évolution de la prédominance de l'état trivalent dans les alliages d'Aluminium à celle de l'état monovalent dans les composés de Thallium. Dans le cas du Gallium et de l'Indium, la situation est plus complexe : des composés sont observés dans lesquels est présente une mixité de différents états de valence (*e.g.* In^+ et In^{3+} dans les alliages InSe) ou dans lesquels des liaisons homopolaires se forment (*e.g.* Ga-Ga dans GaSe).

A l'état liquide, les éléments de la colonne IIIa sont des métaux, leur coordinence est élevée (entre 8 et 12)[154]. Les éléments de la colonne VIa (chalcogènes) font partie des rares éléments du tableau périodique qui restent semi-conducteurs à l'état liquide, ils maintiennent une coordinence faible (~ 2)[14].

La structure des liquides III-VI a été très peu étudiée en comparaison à d'autres types de semi-conducteurs (II-VI, IV-VI). En fait, il n'existe d'information expérimentale au niveau des facteurs de structure partiels que dans le cas des liquides TlSe, Tl_2Se [156, 157] et Ga_2Te_3 [158]. Du point de vue théorique, il existe une étude par dynamique moléculaire *ab-initio* des liquides

[12] La structure de Po est cubique simple, et Po est métallique.
[13] en raison notamment, d'un point de vue expérimental, des températures de fusion élevées de ces systèmes
[14] Voir par exemple, la référence [155] et les références incluses.

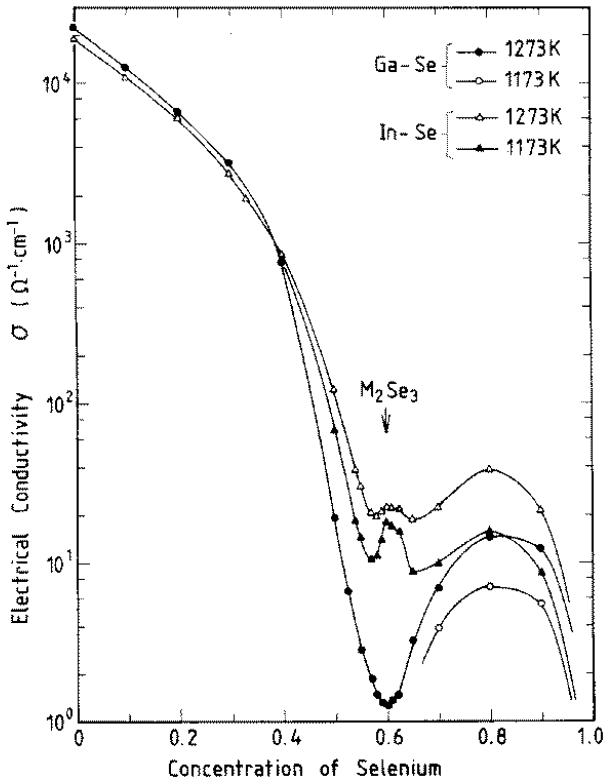

FIG. 3.1 – Dépendance en composition de la conductivité électrique dans les composés liquides $Ga_{1-x}Se_x$ et $In_{1-x}Se_x$, d'après [161].

Ga_2Se, GaSe, et Ga_2Se_3 [159]. Ces travaux se sont donc limités à l'étude de concentrations bien précises (x=33, 50, 60 % d'élément chalcogène), correspondant dans le solide à la formation de composés stochiométriques (à l'exception de Ga_2Se).

La structure obtenue des liquides $Tl_{1-x}Se_x$ et $Ga_{1-x}Te_x$, dans le cadre de ces études, est typique de celle d'un liquide *ionique* (la première sphère de coordination est complètement dominée par les liaisons anion-cation, les contributions anion-anion et cation-cation étant repoussées dans une deuxième sphère). Dans le cas des systèmes $Ga_{1-x}Se_x$ près de la fusion, les calculs effectués montrent en revanche une forte persistance des liaisons covalentes Ga-Ga et Se-Se présentes dans les phases solides correspondantes [159].

Ce dernier aspect (similarité des systèmes GaSe et Ga_2Se_3 liquides avec leurs phases solides) semble corroboré par les mesures des propriétés électroniques (conductivité électronique, pouvoir thermoélectrique) sur ce système, réalisées par différents groupes [160, 161]. La figure 3.1 présente l'évolution de la conductivité électrique dans les systèmes $Ga_{1-x}Se_x$ et $In_{1-x}Se_x$ en fonction de la composition [161] : un minimum très marqué est observable dans les deux systèmes près de x = 60% en Sélénium, suggérant la formation d'entités très stables à cette composition (dans le cas de $In_{1-x}Se_x$, le minimum est en fait à 65 % ; un maximum local entre les concentrations 58 % et 65 % est observable. Ce maximum tend à disparaître avec la température). En utilisant le modèle de Enderby et Barnes [138], les auteurs de la référence [161] arrivent à une valeur de gap de 0.6 et 0.4 eV (à 1273 K) pour les liquides Ga_2Se_3 et In_2Se_3, respectivement.

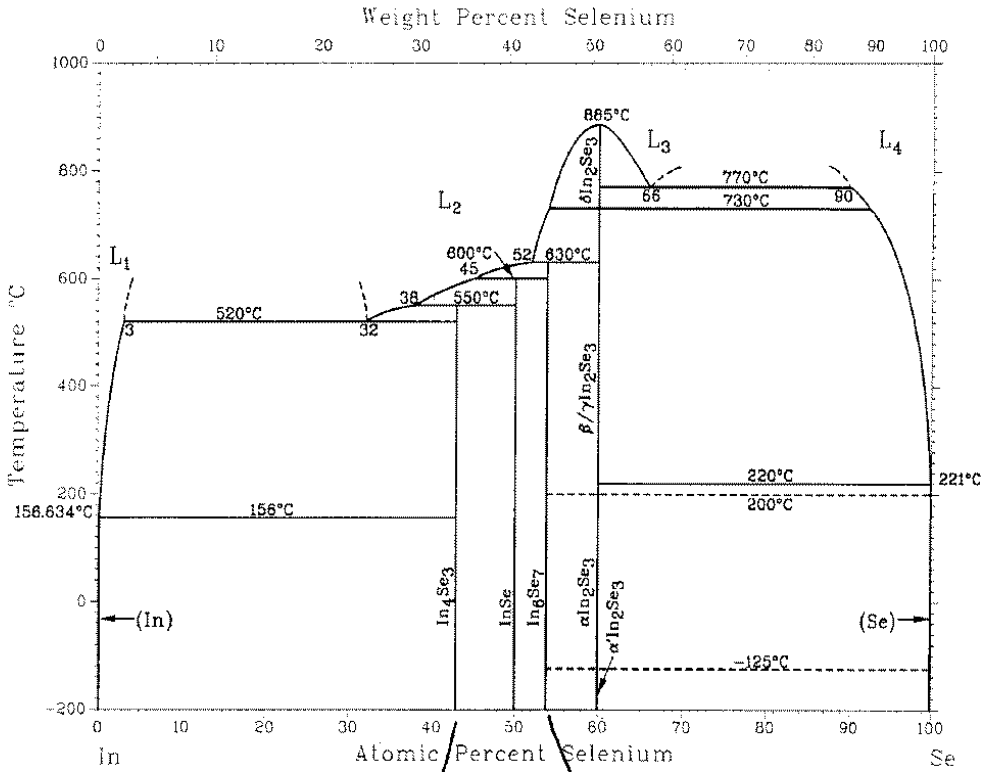

FIG. 3.2 – Diagramme de phase T-x du composé $In_{100-x}Se_x$, d'après [162].

La diminution de la conductivité, depuis les valeurs typiques du métal pur, est relativement douce dans le domaine de composition $0 < x \lesssim 30\%$ en Sélénium. Au-delà ($x > 0.4$), la diminution devient abrupte ; les valeurs de la conductivité et leur dépendance en température font appartenir les systèmes dans cette région à la catégorie *stricte* des semi-conducteurs [138] (évoquée en introduction).

Cette figure (figure 3.1) illustre également la similarité du comportement des systèmes $Ga_{1-x}Se_x$ et $In_{1-x}Se_x$ à l'état liquide. A l'état solide, les composés InSe et In_2Se_3 présentent une structure identique aux composés GaSe et Ga_2Se_3, respectivement.

Choix des systèmes étudiés et des outils utilisés

Les discussions précédentes nous ont amené à étudier les systèmes liquides $In_{1-x}Se_x$ par spectroscopie d'absorption X. Il n'existe en effet aucune étude expérimentale, à ce jour, permettant l'accès aux fonctions de distribution radiales partielles de ces systèmes (et plus généralement des systèmes qui leur sont proches comme $Ga_{1-x}Se_x$). Seule une étude au niveau du facteur de structure total a été réalisée (par diffusion de neutrons [160]), à laquelle nous ferons largement référence. Les simulations effectués [159] sur les systèmes $Ga_{1-x}Se_x$ liquides prédisent une persistence de l'ordre local du solide (aux compositions stochiométriques) qu'il semble intéressante d'approfondir.

D'un point de vue expérimental, la température de fusion des systèmes $In_{1-x}Se_x$ est plus basse que celle des systèmes $Ga_{1-x}Se_x$. Le diagramme de phase binaire est présenté figure 3.2.

Nous avons complété ces expériences par des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* pour

plusieurs raisons : d'une part, afin de disposer de g(r) modèles des systèmes étudiés par EXAFS, élément d'une aide considérable à l'analyse des signaux ; d'autre part, dans le but de calculer les propriétés électroniques du système. De plus, par comparaison aux simulations réalisées dans la référence [159] sur $Ga_{1-x}Se_x$, les différences et similitudes au sein de ces systèmes seront évoquées.

Une attention particulière sera portée au système liquide InSe, et aux évolutions (structurales et électroniques) susceptibles d'avoir lieu à haute pression et haute température (ce composé, en phase solide, transite vers une phase métallique aux alentours de 10 GPa [163]. Une étude de la phase basse pression et de son évolution sous pression est présentée dans l'annexe C).

Partie I : Étude des liquides $In_{1-x}Se_x$ à pression ambiante

3.2 Étude expérimentale par la spectroscopie d'absorption X

3.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillon liquides ont été obtenus par fusion de l'amalgame solide correspondant. **Les amalgames solides ont été préparés par le professeur V. Muñoz-Sanjose et J. Zuniga (Departament de Física Aplicada i Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, Espagne).**

Les concentrations nominales utilisées (réévaluées *in-situ* dans 3.2.4) sont
x = 20, 30, 40, 50, 62, 70 % où x est la concentration en Sélénium de l'alliage $In_{100-x}Se_x$. Les liquides purs Se et In ont également été étudiés.

3.2.2 Dispositif expérimental utilisé pour les études à pression ambiante

Les cellules utilisées pour le confinement des échantillons ont été conçues en s'inspirant d'un dispositif développé pour des études EXAFS d'autres systèmes liquides [5]. Elles sont en silice (matériau amorphe et peu absorbant) et se composent d'une partie cylindrique horizontale et d'une partie (en *T renversé*) verticale, schéma 3.3. L'échantillon solide est introduit juste au-dessus de l'espace traversé par les rayons X ; après fusion le liquide occupe la partie centrale de cet espace, constitué d'une cavité cylindrique de 4 mm de diamètre, et d'épaisseur comprise entre $\sim$ 20 et $\sim$ 200 microns[15]. Cette épaisseur a été optimisée pour chaque échantillon, en fonction de la concentration de l'échantillon et du seuil d'absorption (In-K, Se-K) à étudier.

La cellule est elle-même introduite dans un four spécialement conçu (celui-ci est percé latéralement pour permettre le passage des rayons X ; les obturations du four sont fermées par une feuille d'aluminium)[16]. Après avoir effectué le vide dans la cellule, la température, mesurée par un thermocouple accolé à la cellule (près de l'espace échantillon), est portée au-dessus de la température de fusion de l'échantillon, puis une pression d'Argon de l'ordre de quelques bar (10 bar maximum) est injectée dans la cellule. Cette pression a pour objectif, d'une part, de *forcer* l'entrée de l'échantillon fondu dans l'espace traversé par les rayons X, d'autre part, de limiter l'évaporation de Sélénium. Celui-ci a, en effet, une pression de vapeur saturante élevée. Cette évaporation ne pouvant être complètement exclue, l'évaluation *in-situ* de la composition de l'échantillon s'avère importante (voir partie 3.2.4).

[15] La partie en *T renversé* de la cellule (partie inférieure, schéma 3.3), est réalisée en intercalant une feuille en capton d'épaisseur appropriée entre deux éléments en U cylindriques (éléments (4), schéma 3.3). Le tout est ensuite soudé à la partie cylindrique de la cellule (au niveau des pointillés, schéma 3.3).

[16] Des photos du four et des cellules, réalisées pendant l'expérience, sont visibles sur le site :
http ://dpm.univ-lyon1.fr/~sanmigue/in-se/inse-page.htm
Le four est le même, et les cellules très similaires à ceux utilisés pour une étude des alliages liquides $Hg_{100-x}Rb_x$:
http ://dpm.univ-lyon1.fr/~sanmigue/hg_rb.htm

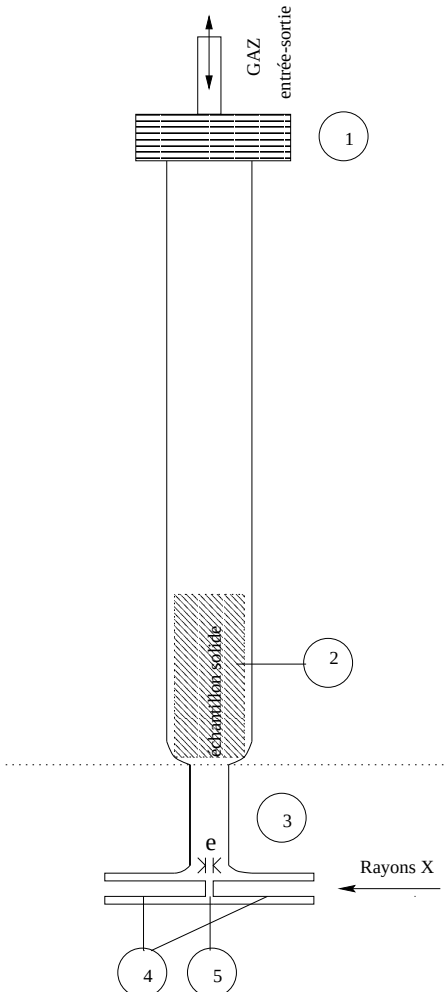

FIG. 3.3 – Cellule en silice. 1 : élément permettant d'isoler la cellule pour son raccord à la pompe à vide ou à l'arrivée de gaz (Argon) ; 2 : échantillon solide ; 3 : partie en *T renversé* ; 4 : éléments en *U couchés* cylindriques ; 5 : espace échantillon après fusion. La cellule étant ouverte (élément (1) absent), l'échantillon solide est introduit. La cellule est alors raccordée (grâce à l'élément (1)) à une pompe à vide : un vide secondaire est réalisé. Après fusion de l'échantillon, la cellule sous vide est raccordée à une arrivée de gaz (Ar) : une pression (10 bar maximum) de gaz est injectée afin de *forcer* l'entrée du liquide dans la zone (5), traversée par les rayons X.

3.2.3 Acquisition des spectres

Les spectres ont été enregistrés sur la ligne EXAFS BM29 (ligne EXAFS *classique* pour des expériences ne nécessitant pas une acquisition en mode *dispersif*, ni de contraintes particulières sur la polarisation du faisceau) de l'E.S.R.F.[17]. Un monochromateur constitué d'un double cristal de Si(111) a été utilisé. Le rejet des harmoniques du signal est assuré par le *déréglage* de l'un des cristaux du monochomateur par rapport à la position stricte de diffraction. La taille du faisceau utilisée est de l'ordre de $1mm^2$. Des détails sur la ligne sont accessibles dans la référence [164].

Pour toutes les concentrations étudiées, trois spectres consécutifs ont été acquis au seuil K d'absorption de chaque élément (In, Se), à des températures maintenant un rapport T/T_{fusion} de l'ordre

[17]European Synchrotron Research Facility, Grenoble.

de ~ 1.2.

Les seuils K respectifs de ces éléments étant distants en énergie (12658 eV pour Se-K et 27940 eV pour In-K), il est préférable d'optimiser le remplissage des chambres d'ionisation (nature et quantité du gaz rare utilisé) pour chacun de ces seuils (un mélange Argon-Hélium a été utilisé pour les mesures au seuil Se-K, et Krypton-Hélium pour celles au seuil In-K). Des mesures *optimisées pour chaque seuil* ont donc été faites en deux temps (mesures pour une série d'échantillons de différentes concentrations au seuil In-K, puis au seuil Se-K) en utilisant à chaque fois des cellules différentes. De plus, pour chaque série de mesures utilisant la configuration optimisée des chambres d'ionisation pour l'un des seuils, un spectre *non optimisé* a été enregistré à l'autre seuil : ce spectre, de signal sur bruit moins bon, n'est pas utilisé pour l'analyse des données, mais permet une évaluation précise de la concentration *in-situ* (voir 3.2.4).

3.2.4 Évaluation *in-situ* de la composition des échantillons

Pour un alliage $A_{1-x}B_x$, l'absorption mesurée à l'énergie E est donnée par :

$$\alpha_{tot}(E,x) = d\ \rho(x)\ \mathcal{N}\ [\frac{1-x}{M_A}\sigma_A^{at}(E) + \frac{x}{M_B}\sigma_B^{at}(E)] + \alpha_{ext} \tag{3.1}$$

où d est l'épaisseur d'échantillon traversée par les rayons X, $\rho(x)$ la densité du matériau à la composition x, $\mathcal{N}$ la constante d'Avogadro, $\sigma_A^{at}(E)$ et $\sigma_B^{at}(E)$ les coefficients d'absorption atomiques des éléments A et B, respectivement, et α_{ext} l'absorption due à tout l'environnement extérieur à l'échantillon (pour ce dernier terme, la dépendance en énergie sur les gammes considérées peut être négligée). La différence des absorptions mesurées en deux points d'énergie différents $\Delta\alpha_{tot}(E_1,E_2,x) = \alpha_{tot}(E_2,x) - \alpha_{tot}(E_1,x)$, ne dépend donc que de x, d et des différences d'absorptions atomiques $\Delta\sigma_X^{at}(E_1,E_2) = \sigma_X^{at}(E_2) - \sigma_X^{at}(E_1)$ (X = A, B) :

$$\Delta\alpha_{tot}(E_1,E_2,x) = d\ \rho(x)\ [\frac{1-x}{M_A}\Delta\sigma_A^{at}(E_1,E_2) + \frac{x}{M_B}\Delta\sigma_B^{at}(E_1,E_2)] \tag{3.2}$$

En utilisant les valeurs tabulées des absorptions atomiques, on peut donc remonter à x connaissant d et $\rho(x)$. On aura intérêt à choisir E_1 et E_2 avant et après, respectivement, un seuil d'absorption (afin de maximiser $\Delta\alpha_{tot}(E_1,E_2,x)$).

On peut de plus s'affranchir de la connaissance de d et de $\rho(x)$, en écrivant deux équations du type 3.2 sur deux intervalles d'énergie différents (une pour chaque seuil d'absorption), et en exprimant x en fonction du rapport de ces équations.

En désignant par E_1, E_2 et $E_1^{'}$, $E_2^{'}$ les points d'énergie définissant les deux intervalles considérés, on obtient :

$$x = \frac{R\Delta\nu_A^{at}(E_1^{'},E_2^{'}) - \Delta\nu_A^{at}(E_1,E_2)}{R(\Delta\nu_A^{at}(E_1^{'},E_2^{'}) - \Delta\nu_B^{at}(E_1^{'},E_2^{'})) + \Delta\nu_B^{at}(E_1,E_2) - \Delta\nu_A^{at}(E_1,E_2)} \tag{3.3}$$

où $\nu_X^{at} = \frac{\sigma_X^{at}}{M_X}$ (X = A, B), et $R = \frac{\Delta\alpha_{tot}(x,E_1,E_2)}{\Delta\alpha_{tot}(x,E_1^{'},E_2^{'})}$. R ne dépend pas de d, pour des absorptions obtenues avec la même cellule. Si les spectres utilisés font intervenir deux cellules différentes, on généralise l'équation 3.3 en remplaçant R par $R^{'} = \frac{d^{'}}{d}R$.

Nous avons utilisé des valeurs calculées[18] de l'absorption atomique. Plusieurs ensembles de valeurs

[18] http ://www.nist.gov/srd/phys.htm

TAB. 3.1 – Concentration x en Sélénium dans l'amalgame solide utilisé (concentration nominale) et dans l'alliage liquide obtenu (concentration *in-situ*) $In_{100-x}Se_x$.

concentration nominale	concentration *in-situ*
20	20
30	21
40	31
50	38
60	47
70	47

sont disponibles (*Henke*, *Brennan-Cowan*, ...) et nous avons vérifié que l'utilisation de l'un ou l'autre de ces ensembles induit une erreur sur x inférieure au pourcent.

L'évaluation de la concentration par la formule 3.3 conduit à des valeurs de x, concentration en Sélénium, inférieures ou égales aux concentrations de départ (concentrations nominales de l'amalgame solide). L'écart à la concentration nominale de Sélénium est d'autant plus important que cette concentration était, au départ, importante (*e.g.* les liquides obtenus à partir de l'amalgame x = 70 % ont une concentration finale x = 47 % ; ceux obtenus à partir d'amalgames x = 20% ont gardé la même concentration x = 20 %). Cette tendance à l'enrichissement en Indium des échantillons liquides résulte d'une évaporation importante[19] du Sélénium à la fusion[20]. L'erreur sur les valeurs de x calculées est estimée à ±3 %. Finalement, le nombre de concentrations différentes et le domaine de concentration couvert par nos expériences, s'avèrent plus restreints que prévu : $20 \lesssim x \lesssim 50$ % (voir tableau 3.1) auxquels s'ajoutent les liquides purs In et Se (x = 0 et 100 %). Le rapport T/T_{fusion} est, après évaluation des concentrations *in-situ*, compris entre 1.2 et 1.4 suivant l'échantillon.

Nous avons également observé un écart pouvant atteindre 20 % entre les concentrations des composés solides et liquides dans l'étude d'alliages liquides $Hg_{100-x}Rb_x$ utilisant le même type de cellules [5].

3.2.5 Évolution des seuils d'absorption et des spectres XANES

La figure 3.4 présente l'évolution de la position du seuil d'absorption[21] de chaque élément en fonction de la concentration x. Les valeurs sont relatives à celles obtenues dans l'élement pur (In, Se).

Rappelons que la position du seuil d'absorption est liée à l'environnement chimique de l'élément considéré. Des informations sur la structure électronique locale du milieu sont contenues dans la région près du seuil.

On peut noter que :

[19] Des dépôts rougeâtres, caractéristiques des vapeurs de Sélénium, ont été observés dans les cellules. La quantité de ces dépôts, plus ou moins importante suivant l'échantillon, corrobore l'importance de l'écart entre concentrations nominales et finales.

[20] La bonne reproductibilité (en particulier des pentes d'absorption) des signaux acquis consécutivement indique que la concentration n'évolue pas ou peu, après la fusion, pendant le temps d'acquisition

[21] Le seuil est défini, comme il est d'usage, par le point d'inflexion du saut d'absorption. Un spectre pour un échantillon référence (feuille d'InSe) a été mesuré, simultanément au spectre acquis pour l'échantillon, pendant toute l'expérience (grâce à l'emploi de trois chambres d'ionisation). Cette référence est utilisée pour corriger l'évolution du seuil d'absorption des éventuelles fluctuations temporelles dues au monochromateur.

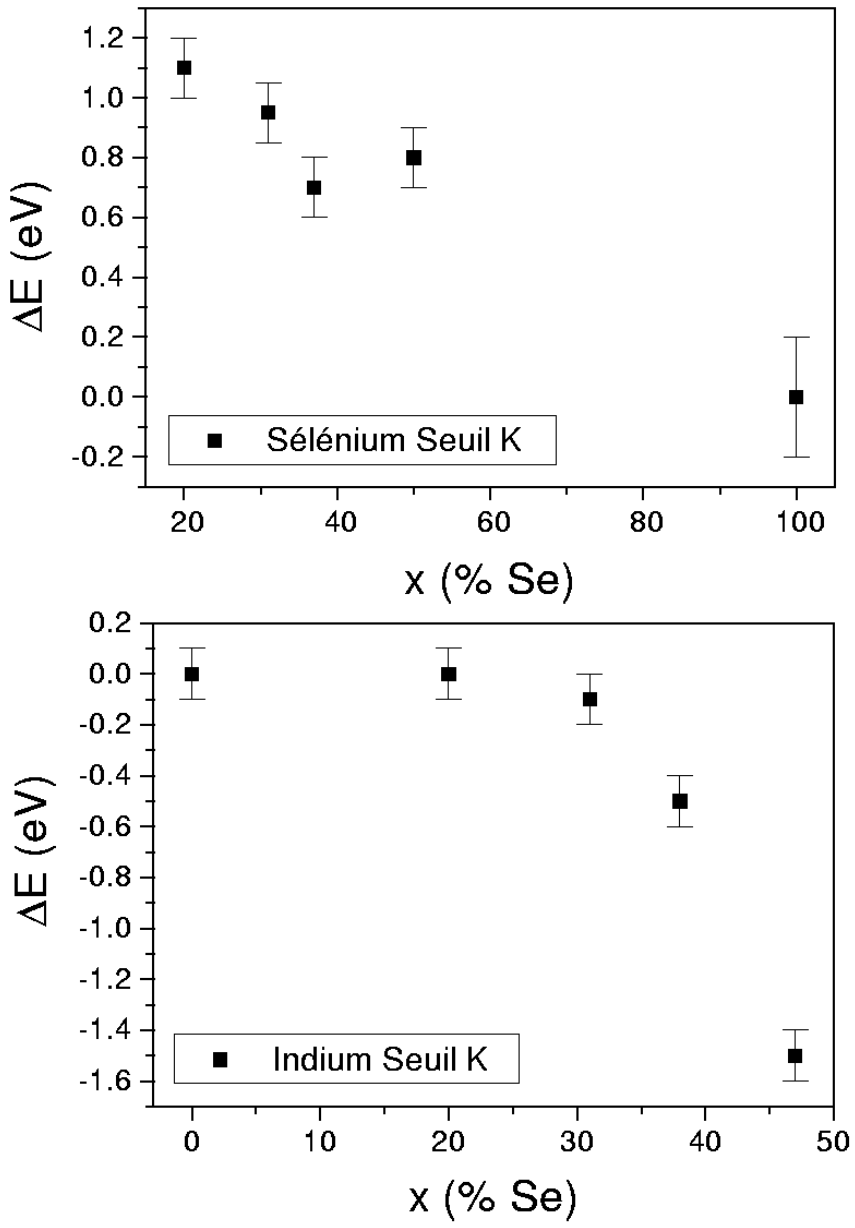

FIG. 3.4 – Évolution relative du seuil d'absorption Se-K (In-K) dans le liquide $In_{100-x}Se_x$ en fonction de x, par rapport à sa valeur dans l'élément pur Se (respectivement In). Figure du haut : seuil Se-K ; figure du bas : seuil In-K.

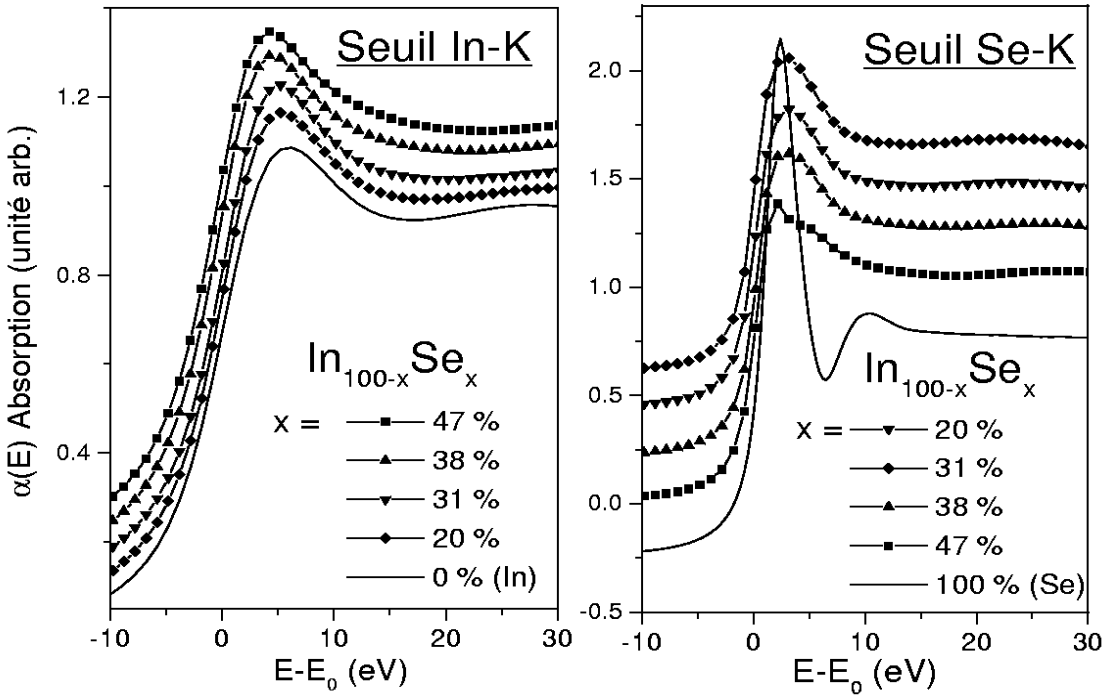

FIG. 3.5 – Dépendance en concentration de la région XANES des spectres d'absorption obtenus au seuil K de l'Indium (figure de gauche) et au seuil K du Sélénium (figure de droite) dans les liquides $In_{100-x}Se_x$. Le saut d'absorption est normalisé à 1, et l'origine des énergies est le point d'inflexion de l'absorption.

- au seuil Se-K, les valeurs obtenues pour les composés $In_{100-x}Se_x$ ($x = 20 - 50$ %) n'évoluent que faiblement. Elles se distinguent en revanche sensiblement de la valeur obtenue pour le Sélénium pur (différence de l'ordre de 1 eV).
- au seuil In-K, la valeur du seuil d'absorption est constante, dans la barre d'erreur, dans toute la gamme $x = 0 - 30$ % puis une évolution importante caractérise la région $x = 30 - 50$ %.

L'interprétation détaillée de ces évolutions est délicate : résultant d'une transition dipolaire de l'électron de coeur depuis un niveau K, ces évolutions reflètent[22] des changements de la projection de la densité électronique sur les niveaux *p* non-occupés (niveaux au-dessus du niveau de Fermi). Or, il est clair que la densité d'états de type *s*, à laquelle les seuils présentés sont insensibles, joue un rôle important dans ces matériaux *sp*. Néanmoins, ces évolutions semblent confirmer les suggestions déduites des mesures de conductivité électronique (figure 3.1), à savoir que, pour des compositions faibles ou modérées en Sélénium ($x \lesssim 30 - 40\%$), le composé liquide $In_{100-x}Se_x$ garde un caractère très métallique, proche de l'Indium ; puis une localisation très forte des électrons semble avoir lieu vers 50% (figure 3.4, seuil In-K).

La région XANES des spectres d'absorption obtenus dans les liquides $In_{100-x}Se_x$ est présentée dans la figure 3.5.

On note, au seuil K du Sélénium (figure de droite), une distinction nette de l'allure de cette région dans l'ensemble des alliages par rapport au Sélénium liquide. Les alliages ne présentent en revanche

[22] La projection de la densité électronique dont il est question est affectée par la présence du trou profond.

pas de différence significative entre eux[23]. Au seuil K de l'Indium (schéma de gauche de la figure 3.5), une évolution continue de la *ligne blanche* (nom donné au maximum de l'absorption) est visible depuis l'Indium liquide jusqu'à la concentration la plus importante étudiée.

3.2.6 Spectres EXAFS

Extraction des signaux

Le fond atomique des spectres acquis au seuil K des éléments considérés (Se et In) contient des contributions importantes associées aux excitations d'électrons secondaires. Ces phénomènes ont été observés dans le fond atomique d'un grand nombre d'éléments différents et leur présence semble être la règle plutôt que l'exception. Leur évolution avec le numéro atomique Z est maintenant relativement bien connue (voir par exemple [165] pour une étude systématique des éléments de la cinquième période). Les processus en jeux, physiquement les mêmes d'un élément à l'autre, donnent lieu à des effets d'autant plus semblables que les éléments sont proches dans le tableau périodique. Ainsi, le cas du Sélénium apparaîtra qualitativement très similaire à celui du Brome, étudié dans le chapitre 2. Les excitations multi-électroniques du seuil K de l'Indium ont été étudiées dans la référence [165].

Le seuil K du Sélénium se situe à 12658 eV. Les spectres acquis à ce seuil ont été extraits (et analysés) entre 12680 et 13900 eV, avec le code GNXAS [17, 18]. Le fond atomique a été modélisé par un ensemble de 4 polynômes de degré 4, et d'une fonction de type arctangente pour la prise en compte de l'excitation secondaire 1s3d (aussi appelée $KM_{4,5}$).

Un exemple typique d'extraction au seuil K du Sélénium est présenté figure 3.6. L'écart à la décroissance continue de l'absorption du fond atomique met en évidence les effets des excitations multi-électroniques. La position et la forme de ces excitations montrent une similitude notable avec le cas du Brome (figure 2.7, page 37)[24].

Le seuil K de l'Indium se situe à 27940 eV. Les spectres acquis à ce seuil ont été extraits (et analysés) entre 27966 et 28800 eV, avec le code GNXAS [17, 18]. Le fond atomique a été modélisé par un ensemble de 3 polynômes de degré 4 (ou 5). Un exemple typique d'extraction au seuil K de l'Indium est présenté figure 3.7. Les excitations multi-électroniques y sont également clairement visibles : elles se traduisent par des changements drastiques des pentes d'absorption. A la différence du cas du Sélénium (ou du Brome), ces effets sont aisément pris en compte par l'ensemble des polynômes utilisés, il n'a donc pas été jugé utile d'introduire de modélisation additionnelle. L'extraction présentée dans la figure 3.7 est identique à celle présentée dans la figure 5 de la référence [165] (pour des éléments de la période 5, dont l'Indium)[25].

Dans certains des systèmes et des seuils étudiés (par exemple au seuil In-K dans $In_{80}Se_{20}$ et dans InSe), la modélisation du fond atomique s'est avérée cauchemardesque[26]. Il est néanmoins rassurant

[23] On semble percevoir une faible différenciation du composé de concentration $x = 47\%$ dans la ligne blanche ; une acquisition d'un plus grand nombre de points en énergie serait cependant nécessaire pour pouvoir l'affirmer.

[24] Les positions des seuils des deux principales excitations secondaires apparaissent environ 10 eV plus bas dans le cas du Sélénium. L'excitation KN (1s4p, 1s4s) n'est pas perceptible. Voir aussi la figure 5 de la référence [166] qui présente le même type de figure pour le Brome sur la même échelle.

[25] Voir aussi la figure 5 de la référence [166], seuil K de Ag. La similitude est frappante.

[26] du fait de la présence des effets des excitations multi-électroniques en des points délicats du signal, par exemple en

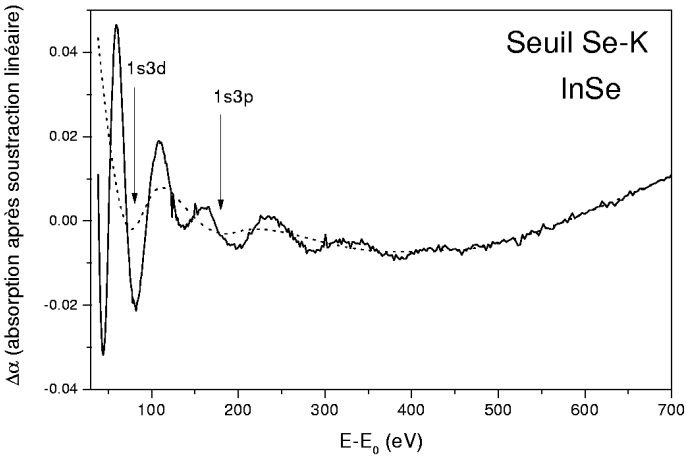

FIG. 3.6 – Exemple d'extraction réalisée au seuil K du Sélénium : absorption après seuil (trait plein) et fond atomique (pointillés) obtenus dans le liquide InSe. Pour une meilleure visualisation, un terme linéaire en énergie a été soustrait. Les flèches indiquent la position approximative des seuils des excitations multi-électroniques 1s3d ($KM_{4,5}$) et 1s3p ($KM_{2,3}$). E_0 est l'énergie du seuil Se-K.

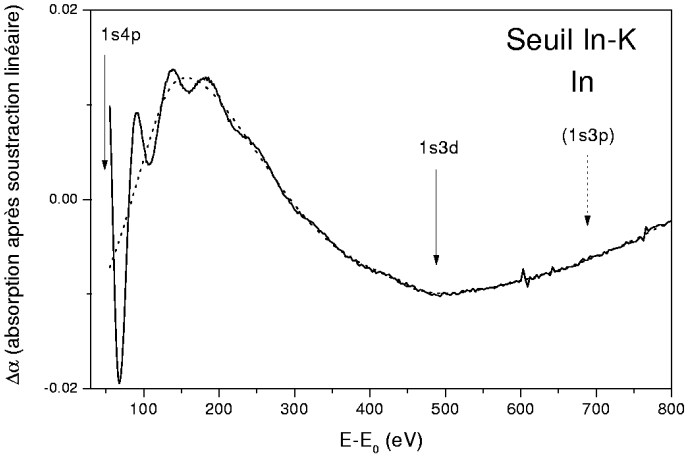

FIG. 3.7 – Exemple d'extraction réalisée au seuil K de l'Indium : absorption après seuil (trait plein) et fond atomique (pointillés) obtenus dans l'Indium liquide. Pour une meilleure visualisation, un terme linéaire en énergie a été soustrait. Les flèches indiquent la position approximative des seuils des excitations multi-électroniques 1s4p ($KN_{2,3}$) et 1s3d ($KM_{4,5}$). La flèche en pointillé indique la position théorique de l'excitation 1s3p ($KM_{2,3}$), dont l'effet n'est pas visible. E_0 est l'énergie du seuil In-K.

de constater que l'extraction réalisée par une méthode de type *filtre de Fourier* (code AUTOBK [167]) conduit à des résultats extrêmement similaires (non montrés).

Finalement l'ensemble des spectres extraits est présenté figure 3.8.

On remarque, au seuil Se-K, une distinction nette entre l'ensemble des spectres obtenus dans les

un point d'interférence des différentes contributions structurales.

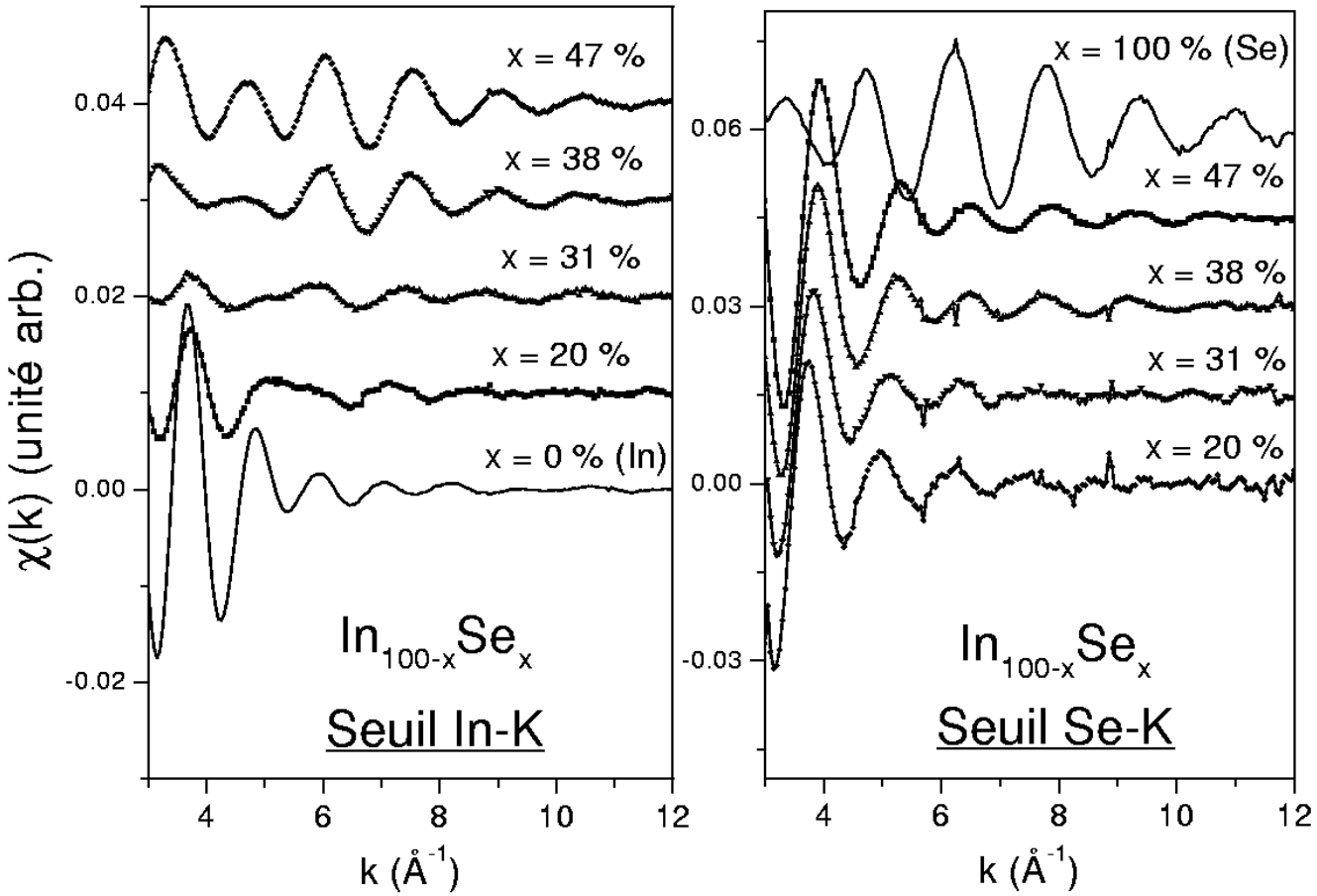

FIG. 3.8 – Dépendance en concentration des spectres EXAFS $\chi_{In}(k)$ obtenus au seuil In-K (à gauche) et $\chi_{Se}(k)$ obtenus au seuil Se-K (à doite) dans les liquides $In_{100-x}Se_x$.

alliages liquides et ceux obtenus dans le Sélenium liquide : l'amplitude et les fréquences des oscillations EXAFS sont très différentes. L'évolution des spectres est en revanche très continue, dans la gamme de concentration étudiée, au sein des composés $In_{100-x}Se_x$: la période des oscillations EXAFS tend à augmenter avec la concentration x en Sélénium.

Au seuil In-K, on observe une évolution régulière des signaux dans toute la gamme de concentrations étudiée, depuis l'Indium liquide jusqu'à $In_{50}Se_{50}$. A ces deux concentrations limites, les signaux se caractérisent néanmoins par des oscillations très différentes, qui, du fait d'un battement, donnent lieu à un signal presque plat à la concentration intermédiaire $x = 31$ % (Notez, figure 3.8 à gauche, la disparition progressive à bas-k ($k \lesssim 5$ Å^{-1}) de la fréquence caractéristique présente dans l'Indium pur et l'apparition d'une fréquence dans le domaine $k \gtrsim 6$ Å^{-1} avec l'augmentation de concentration en Sélénium).

On peut comprendre ces évolutions très qualitativement (les simulations confirmeront ces interprétations) : au seuil Se-K, le signal observé résulte de la contribution Se-Se (contribution unique dans le Sélénium liquide) à laquelle s'ajoute, dans les alliages, la contribution Se-In. Cette dernière, Se-In, est dominante dans les alliages (la distance Se-In moyenne étant plus courte que la distance moyenne Se-Se). L'augmentation de la période des oscillations avec la concentration de Sélénium, observée dans les composés, résulte d'une diminution de la distance moyenne Se-In. Au seuil In-K, s'ajoute à la contribution In-In (unique dans l'Indium liquide) la contribution In-Se. Cette dernière devient dominante aux concentrations les plus faibles en Indium (du fait, là-aussi, d'une distance moyenne In-Se plus petite que la distance In-In).

3.3 Calculs : simulations de Dynamique Moléculaire *ab-initio*

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'utilisation de fonctions de distributions radiales modèles est importante, sinon essentielle, dans l'interprétation des signaux EXAFS obtenus en phase liquide. D'autre part, les problématiques abordées en Introduction (propriétés électroniques et structurales des semiconducteurs à la fusion, évolution de celles-ci en fonction de la concentration ou sous l'effet de l'application de hautes pressions) nécessitent une description de la structure électronique du système et de son lien à la structure locale. Cette description doit pouvoir rendre compte de changements dans les liaisons chimiques en fonction des conditions d'étude. Ces aspects nous ont conduit naturellement à nous tourner vers les techniques de dynamique moléculaire *ab-initio* (AIMD).

3.3.1 Principe des simulations : le code SIESTA

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations of Thousands of Atoms) [168] est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et fait usage de pseudo-potentiels. Le code permet des calculs *statiques* (calculs d'énergie totale, relaxation de structure) ou *dynamiques* (AIMD). La base utilisée pour la projection des orbitales de Kohn-Sham, est une base *localisée*[27], construite par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les atomes. Cette caractéristique permet une description rapide et efficace de la représentation matricielle de l'Hamiltonien de Kohn-Sham et place le code SIESTA parmi les plus performants pour la mise en oeuvre de simulations AIMD. La résolution des équations de Kohn-Sham est possible dans deux cadres d'approximation très différents : par une diagonalisation stricte de l'Hamiltonien (méthode *standard* auto-consistante (SCF)), ou par une approche *locale* beaucoup plus rapide (méthode dite *d'ordre N)*[28]. Nous avons utilisé la méthode *standard* (diagonalisation), plus rigoureuse et plus robuste dans le cas de nos systèmes. Les forces et le tenseur de contraintes sont obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman.

Construction de la base LCAO

Dans le cadre de calculs réalisés avec SIESTA, la construction de la base LCAO est un paramètre essentiel. L'utilisation de pseudo-potentiels impose que les orbitales de la base leur soient adaptées ; des orbitales pseudo-atomiques (PAO) sont donc utilisées (*i.e.* les fonctions propres de l'atome isolé en utilisant le pseudo-potentiel). L'étendue, la taille et l'allure de ces PAO ont été choisis selon les prescriptions de la référence [169].

La *localisation* des différentes PAO est imposée à l'aide d'un seul paramètre qui définit leur rayon de confinement : ce paramètre, ΔE_{PAO}, a la dimension d'une énergie[29] (plus ΔE_{PAO} est petit, plus

[27] *i.e.* les fonctions décrivant la base sont strictement nulles au-delà d'une limite fixée.

[28] Le projet SIESTA, démarré en 1995, s'inscrit dans le cadre des initiatives visant à la mise en oeuvre de méthodes dites *d'ordre N*, c'est à dire de simulations électroniques de type *ab-initio* dont le temps de calcul croît essentiellement comme la taille du système, ceci dans le but d'augmenter considérablement les tailles de systèmes étudiées aujourd'hui. Pour ce faire, il est nécessaire de s'affranchir du caractère non-local de la mécanique quantique, en négligeant les interactions impliquant des parties du système suffisamment éloignées les unes des autres. Ceci est réalisé, dans le cadre du projet SIESTA, par l'emploi d'algorithmes d'ordre N utilisant des fonctions d'onde localisées de type Wannier.

[29] Cette énergie correspond à l'augmentation d'énergie que ressent chaque orbitale lorsque celle-ci est confinée dans une sphère de rayon finie.

le rayon de localisation des orbitales PAO est grand et les calculs rigoureux).

La taille de la base (nombre de pseudo-orbitales par atome), est fixée, en s'inspirant de la nomenclature utilisée en Chimie Quantique, par une hiérarchie d'ensembles de bases appelée ζ-multiple : une base ζ-simple (SZ) a une seule fonction radiale par moment angulaire, une base ζ-double (DZ) deux fonctions radiales, etc.

Pour les bases autres que SZ, les différentes fonctions radiales sont construites selon le concept de *décomposition de la norme de valence* : une orbitale numérique reproduit la *queue* de la PAO de départ à partir d'un certain rayon, fixé par un pourcentage de la norme totale. Cette orbitale est prolongée continuement jusqu'à l'origine par une fonction polynômiale ; la seconde orbitale est obtenue par la différence entre cette fonction et la PAO de départ. Il est ainsi obtenu une base strictement confinée, et de flexibilité radiale importante. La base ζ-multiple est obtenue par répétition de cette procédure.

La flexibilité angulaire de la base peut être augmentée en ajoutant des orbitales de moment angulaire l+1 obtenues par polarisation[30] des orbitales de valence l les plus étendues (l= 1 pour Se et In) : on construit ainsi une base SZP à partir de SZ, DZP à partir de DZ, etc.

Autres paramètres de calculs

Dans SIESTA, les termes de l'équation de Kohn-Sham dépendant de r (terme de Hartree, terme d'échange-corrélation et partie locale de l'interaction ion-électron) sont calculés dans l'espace réel à l'aide d'une grille à trois dimensions. La maille de la grille est contrôlée par un paramètre E_{max} : il correspond à l'énergie cinétique maximale des ondes planes qui peuvent être représentées sur cette grille (plus E_{max} est grand, plus la maille est fine et les calculs précis[31]).

3.3.2 Construction des pseudopotentiels

Construction : généralités

Le pseudopotentiel (PP) est créé à partir d'une configuration électronique de l'élément. Le plus souvent, il s'agit de la configuration de l'état fondamental, mais ce n'est pas une nécessité : des orbitales sont parfois artificiellement peuplées afin que le moment angulaire de cette orbitale soit représenté dans le pseudopotentiel. Dans le cas de l'Indium, on pourrait, par exemple, utiliser une configuration du type $[Kr]5s^2 5p^{0.5} 5d^{0.5}$. Le choix des charges fractionnaires est plus ou moins arbitraire (bien que l'on cherche parfois à se rapprocher de l'environnement rencontré dans les calculs de la phase condensée) : les électrons ne sont considérés qu'au travers de leur densité de charge ; quelque soit la configuration initiale, le pseudopotentiel doit être, par définition et par construction, essentiellement le même.

Les ingrédients les plus importants de la construction sont les rayons de coeur, r_c^l, rayons au-delà

[30] SIESTA utilise les orbitales numériques résultant de la polarisation du pseudo-atome en présence d'un faible champ électrique. La résolution exacte (dans le cadre de la DFT) fournit les orbitales l+1 grâce à une comparaison avec la théorie de perturbation du premier ordre.

[31] Pour des vecteurs unitaires orthogonaux, l'espacement Δx de la grille est donné, en unité atomique, par : $E_{max} = (\pi/\Delta x)^2/2$.

desquels les *vraies* fonctions d'onde atomiques sont strictement identiques aux pseudo-fonctions d'onde construites. Il faut définir un rayon de coeur pour chaque moment angulaire l considéré. Ce rayon ne doit pas être considéré, à priori, comme un paramètre ajustable pour reproduire les propriétés du système condensé étudié : le critère de transférabilité du PP construit doit au contraire permettre d'obtenir de bons résultats, même lorsque les valeurs propres sont changées du fait d'une évolution des liaisons chimiques (hybridation, développement d'une structure de bandes, ...). On vérifie aisément, empiriquement, que plus le rayon de coeur est grand, moins est transférable le pseudo-potentiel. Cette lapalissade mise de côté, il faut reconnaître qu'il existe une part d'arbitraire dans la définition des limites acceptables (un rayon de coeur trop petit conduit à un pseudo-potentiel coûteux en temps de calculs[32]). En conséquence, différentes façons de construire les pseudo-fonctions d'onde sont apparues (Hamann-Schluter-Chiang, Kerker, Troullier-Martins, Vanderbilt, Bachelet-Hamman-Schluter,...), cherchant à rendre, pour une transférabilité donnée, la description du PP moins coûteuse.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode prescrite par Troullier-Martins, qui permet l'obtention de rayons de coeurs relativement grands (parfois au-delà de la position du maximum de la fonction d'onde) pour une transférabilité donnée.

Pour obtenir le pseudopotentiel *brut* qui sera utilisé dans les calculs, il faut retirer (de la densité de charge utilisée dans la configuration de départ) la charge qui écrante le potentiel total ressenti par un électron de valence. Dans l'approche *standard*, cette densité de charge est celle des électrons de valence ; les effets de recouvrement des densités de charges de *coeur* et de *valence* sont négligés. Or la séparation de la charge atomique en électrons de *coeur* et de *valence* peut s'avérer dans certains cas délicate, la proximité des niveaux atomiques ne permettant pas de séparation nette. Cette approximation ne pose pas de problèmes sérieux au niveau du terme de Hartree (qui dépend linéairement de la densité de charge) mais peut s'avérer problématique au niveau du terme d'échange-corrélation (qui dépend de la puissance 1/3 de la densité de charge totale). Une correction à cette approche, corrections dites de *coeur*, a été proposée dans la référence [170].

Construction : détails techniques

Les pseudopotentiels utilisés ont été générés par le code ATOM[33]. Ils sont de type *Troullier-Martins* et les corrections relativistes sont incluses. Les configurations atomiques utilisées sont $[Ar]4s^2 4p^4 4d^0$ pour le Sélénium et $[Kr]5s^2 5p^1 5d^0$ pour l'Indium.

Dans l'optique de réaliser des calculs en conditions de hautes pressions, les rayons de *coeur* utilisés sont fixés à des valeurs relativement petites afin d'augmenter la transférabilité des PP dans ces conditions. Pour ce faire, la démarche fut la suivante : pour chaque orbitale, le rayon de *coeur* fut diminué jusqu'à ce que l'accord entre la partie *ionique* du potentiel atomique (*i.e.* potentiel total moins la contribution de la charge de valence) et le pseudo-potentiel non-écranté ne puisse plus être amélioré. Il est alors vérifié que la pseudo-fonction d'onde obtenue est régulière et *douce* (*i.e.* ne

[32] Ceci est particulièrement vrai pour les codes utilisant un formalisme d'ondes planes puisqu'un grand nombre de composantes de Fourier seront nécessaires pour la description du PP dans l'espace de Fourier.

[33] La version utilisée est celle inclue dans la distribution de SIESTA (version maintenue par A. García du code développé par S. Froyen puis par N. Troullier et J.L. Martins).

présente pas d'oscillations dans la région $r < r_c^l$)[34]. Les rayons obtenus sont 1.7, 2.4, et 2.8 u.a. pour les orbitales s, p et d, respectivement, de l'Indium ; 2.2, 2.7, et 3.4 u.a. pour celles du Sélénium. Dans le cas de l'Indium, la proximité de l'orbitale $4d$ des orbitales de valence $5s$ et $5p$ rend nécessaire leur prise en compte (partielle), au moyen de corrections de coeur : un rayon de raccord de 1.9 u.a. a été utilisé (*i.e.* toute la charge électronique située au-delà de ce rayon est incluse dans le terme d'échange-corrélation).

Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) en utilisant la fonctionnelle de Perdew-Zunger [171], paramétrisation des résultats obtenus par Ceperley et Alder pour un gaz homogène d'électrons par Monte-Carlo Quantique [172]. Les défauts typiques de cette fonctionnelle sont connues (*e.g.* tendance à sous-estimer les paramètres d'équilibre de la structure cristalline). L'emploi de corrections dites de *gradients généralisés* (GGA) est possible mais l'amélioration des résultats n'est pas systématique, ces fonctionnelles tendant parfois à surestimer les corrections nécessaires [173]. Les quelques tests effectués sur la phase solide de InSe en utilisant la fonctionnelle PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof [174]) montrent une surestimation importante du volume d'équilibre (plus importante que la sous-estimation obtenue avec LDA). Nous avons donc préféré nous en tenir à l'approximation locale (LDA).

Les pseudo-potentiels sont rendus non-locaux au moyen d'une transformation de Kleinman-Bylander [175] ; l'absence d'états *fantômes* dans le spectre des valeurs propres [176], artefact possible de la transformation, est vérifiée par SIESTA.

Parallèlement à ce travail, une étude s'intéressant au même système, InSe solide, en conditions de hautes pressions et utilisant également l'approche SIESTA (pour le calcul de structures de bandes) est apparue [177]. Les paramétrisations des pseudo-potentiels de cette étude sont très similaires aux nôtres.

3.3.3 Tests des pseudo-potentiels et des paramètres de simulations : InSe solide sous pression

Nous avons décidé de tester les pseudo-potentiels construits et l'influence de la base choisie en réalisant des calculs de la structure et des propriétés électroniques de la phase solide γ-InSe, à pression nulle et en condition de haute pression (7 et 8 GPa). Pour cela, nous avons confrontés les résultats obtenus avec SIESTA à ceux obtenus avec d'autres méthodes *ab-initio*, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux lorsque cela était possible. Les méthodes *ab-initio* mises en oeuvre (PW, FLAPW et GW) et les résultats de ces confrontations sont présentés dans l'annexe C.

Il ressort de cette confrontation que les pseudo-potentiels construits fournissent une description très satisfaisante de la structure de la phase solide, et de son évolution sous pression. Concernant les paramètres définissant la base LCAO, l'étude à pression nulle a permis de définir une base jugée satisfaisante (SZP) ainsi qu'une base de qualité comparable à une base d'ondes planes (DZP).

[34] L'utilisation dans le code SIESTA d'une base constituée d'orbitales atomiques, permettant d'effectuer le calcul dans l'espace réel d'une majeure partie des termes de l'équation 1.36, rend moins cruciale la minimisation du nombre de composantes de Fourier de la pseudo-fonction d'onde et du pseudo-potentiel. Néanmoins, il est préférable que les oscillations de la transformée de Fourier du pseudo-potentiel soient atténuées avant, typiquement, 20 $Å^{-1}$.

3.3.4 Simulations des liquides $In_{80}Se_{20}$ et $In_{50}Se_{50}$ près du point de fusion

Nous avons décidé d'étudier les liquides $In_{100-x}Se_x$ dans la région riche en Indium ($x \leqslant 50\%$), afin de couvrir au mieux le domaine étudié expérimentalement. Il existe par ailleurs dans la littérature des simulations *ab-initio* des liquides purs In [154] et Se (*e.g.* [178]). Nous nous sommes donc attardé sur deux concentrations, l'une très riche en Indium ($In_{80}Se_{20}$), l'autre correspondant à l'équiconcentration ($In_{50}Se_{50}$). Nous appelons ces systèmes dans la suite $In_{80}Se_{20}$ et InSe.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux systèmes liquides dans des conditions peu éloignées de la fusion (et proches de celles étudiées expérimentalement).

Les températures de fusion sont $T_f = 920 \pm 10$ K et $T_f = 793$ K, respectivement pour InSe et $In_{80}Se_{20}$. Une température de travail comprise entre 1100 et 1500 K a été choisie pour les deux systèmes.

Mise en oeuvre des simulations : détails techniques

Le système est constitué par un ensemble de 64 atomes (32 atomes de chaque espèce pour $x = 50$; 13 Sélénium et 51 Indium pour $x = 20.3$), disposés dans une boîte cubique, en appliquant les conditions aux limites périodiques. Pour InSe, l'arrête de la boîte a été choisie de manière à reproduire la densité du liquide déduite par expériences de diffusion de neutrons [160] ($\rho = 0.0312$ Å^{-3} à la fusion). Pour $In_{80}Se_{20}$, une extrapolation des densités de l'Indium liquide et du Sélénium liquide à la température voulue a été utilisée ($\rho = 0.0344$ Å^{-3}).

Les systèmes ainsi obtenus sont, à la température choisie, en légère *sous-pression* (environ -1 GPa), du fait de la tendance des calculs LDA à sous-estimer les valeurs des paramètres d'équilibre. Une correction du volume de boîte, de l'ordre de 2-3 %, est nécessaire pour obtenir une pression nulle. Il a été vérifié sur une simulation test que les résultats obtenus (au niveau des g(r)) à pression nulle sont indiscernables de ceux présentés.

Dans le cas de InSe, la configuration initiale a été préparée de deux façons différentes :
- en *taillant* dans la phase solide une boîte cubique de dimension appropriée
- en disposant de manière *quasi-aléatoire* les atomes dans la boîte cubique (en utilisant un générateur de nombres aléatoires et en imposant comme seule contrainte que les distances interatomiques ne soient pas inférieures à 90 % des valeurs de ces mêmes distances dans le cristal).

Dans le cas de $In_{80}Se_{20}$, le deuxième type de configuration initiale (*quasi-aléatoire*) a été utilisée.

Après équilibration du système, l'évolution temporelle du liquide (et au final sa structure) s'est avérée indépendante de la configuration de départ utilisée. La convergence vers l'équilibre est légèrement plus rapide en partant de la configuration *aléatoire*.

Partant de la configuration initiale, le système est porté à haute température (*e.g.* 4000 K) pendant un temps suffisamment long pour que la mémoire de l'état initial soit perdue (ce temps correspond typiquement au temps nécessaire pour que les particules aient en moyenne parcourues une distance de l'ordre de la taille de boîte) ; le système est ensuite refroidi à la température voulue, et s'ensuit une période d'équilibration avant l'acquisition des statistiques.

L'algorithme de Verlet (version *vitesse*) [23] a été utilisé pour l'intégration des trajectoires, avec un pas de temps de 1 fs. L'équilibration a été réalisée dans le cadre de l'ensemble NVT en utilisant l'algorithme de Nosé [179] (ou dans un ensemble *pseudo* NVT par simple renormalisation des vitesses). L'ensemble NVE a été utilisé pour l'acquisition des statistiques[35].

L'équilibration, visualisée en suivant l'évolution de quelques propriétés (température et pression, énergie du système électronique, énergie totale) a été réalisée sur des temps typiques de 1-2 ps. Les trajectoires ont été échantillonnées sur des temps variant de 3 à 6 ps, suivant les conditions thermodynamiques.

L'évolution du déplacement quadratique moyen des particules (et donc du coefficient de diffusion) a été suivie dans le but de s'assurer du caractère liquide du système étudié.

Quelques tests supplémentaires en phase liquide

Les paramètres définissant la base LCAO ont été maintenus aux valeurs utilisées dans l'étude de la phase solide ($\Delta E_{PAO} = 150$ meV), ainsi que le pas de la grille dans l'espace réel ($E_{max} = 80$ Ry)[36].

Les bases SZP et DZP ont été testées simultanément (à 1500 K et 1100 K pour InSe et à 1500 K pour $In_{80}Se_{20}$). La base SZP fournit des résultats extrêmement proches de ceux obtenus en utilisant la base DZP. Une comparaison, au niveau de la G(r) totale[37] , est donnée figure 3.9 dans le cas de InSe (à 1500 K). Les différences se situent essentiellement au niveau du premier pic de la partielle $g_{InSe}(r)$ (décalage de l'ordre de 0.05 Å).

Les tailles de boîte utilisées limitent les g(r) partielles à leur premier pic (le deuxième est coupé). Il a néanmoins été vérifié par une simulation (de très courte durée, 1.4 ps) du système InSe utilisant 128 atomes qu'aucun effet de taille finie n'est observable dans les résultats présentés (voir figure 3.9).

Enfin, des simulations utilisant des pseudo-potentiels (apparus dans une étude récente d'InSe solide [177]) différents des nôtres ont été réalisées en quelques points. Une comparaison des résultats obtenus pour InSe à 1500 K est donnée, figure 3.10. Là-aussi, la différence sur le premier pic de la G(r) totale provient de la partielle $g_{InSe}(r)$, décalée d'environ 0.1 Å aux plus grands r dans les calculs utilisant les pseudo-potentiels de Manjón *et al.*. Cette figure est quelque peu décevante dans la mesure où elle illustre une sensibilité des résultats aux pseudo-potentiels utilisés.

[35] En fait, les g(r) s'étant avérées largement insensibles à l'ensemble utilisé (une fois le système équilibré), une partie du temps d'équilibration a parfois été inclus dans le temps d'échantillonnage.

[36] Ce dernier paramètre est important pour la convergence des calculs : plus la grille est fine, plus la résultante des forces atomiques est proche de zéro. Cette résultante ne sera néanmoins jamais strictement nulle dans le cadre de la méthodologie employée par SIESTA. Les forces ont donc été corrigées de ce résiduel (afin de fixer le barycentre des systèmes). Des simulations utilisant une grille plus fine ($E_{max} = 200$ Ry) montrent que les g(r) obtenues sont indiscernables.

[37] Pour la comparaison des calculs entre eux (effectués sur différents systèmes ou dans différentes conditions), nous définissons la G(r) totale par une sommation pondérée des g(r) partielles, normalisée à 1 :

$$G_{tot}(r) = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta g_{\alpha\beta}(r)}{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta}, \tag{3.4}$$

où c_α désigne la concentration de l'espèce α.

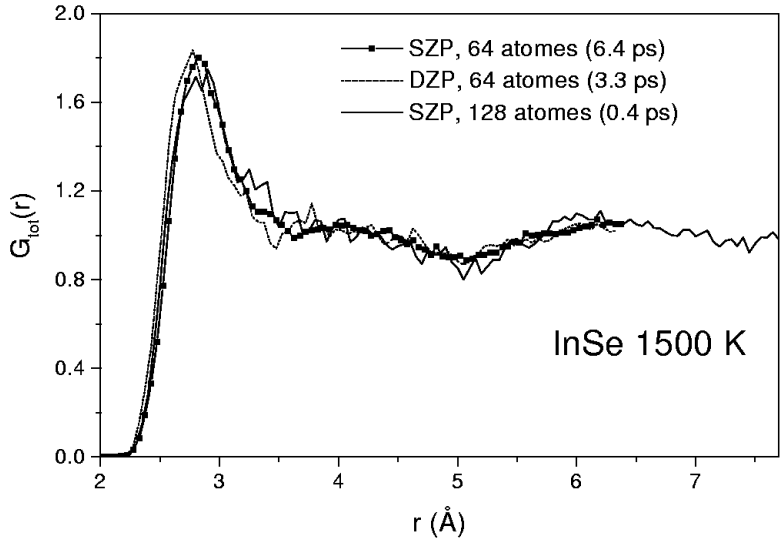

FIG. 3.9 – G(r) totales obtenues par la simulation du liquide InSe à 1500 K en utilisant différentes bases (SZP, DZP) et tailles de boîte (64 ou 128 atomes). Le temps indiqué entre parenthèses correspond à la durée de l'échantillonage (hors thermalisation).

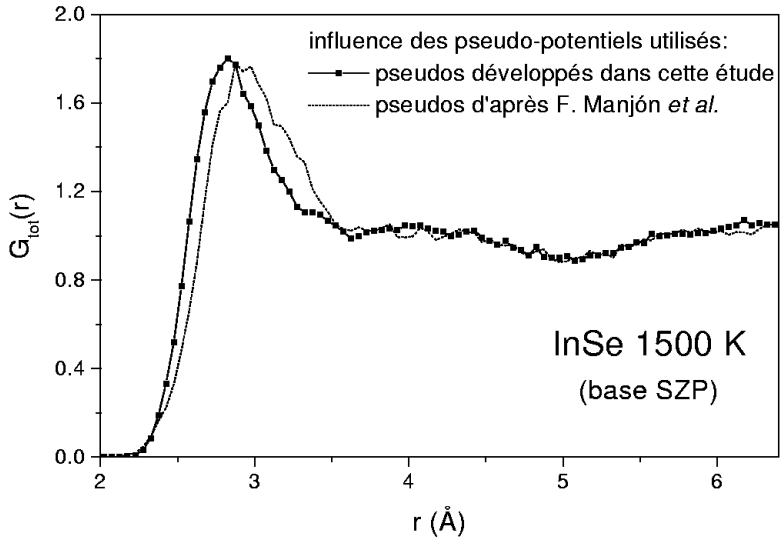

FIG. 3.10 – G(r) totales obtenues par la simulation du liquide InSe à 1500 K en utilisant différents pseudo-potentiels pour le Sélénium et l'Indium : trait + symbole : pseudo-potentiels développés dans cette étude [180], pointillés : pseudo-potentiels d'après Manjón *et al.* [177].

Comparaisons aux données expérimentales de diffusion de neutrons (InSe)

Dans une expérience de diffusion (neutrons ou rayons X), l'observable est le facteur de structure, dans l'espace réciproque, duquel une fonction de distribution totale peut être obtenue par transformation de Fourier. A l'inverse, dans les techniques de simulations numériques, les résultats sont

naturellement obtenus dans l'espace réel. Un facteur de structure total peut être calculé à partir de :

$$S(k) = \sum_{\alpha\beta} \sqrt{c_\alpha c_\beta} S_{\alpha\beta}(k), \tag{3.5}$$

où c_α désigne la concentration de l'espèce α ; les $S_{\alpha\beta}(k)$ mesurent l'intensité des fluctuations de densité et sont définis par :

$$S_{\alpha\beta}(k) = \langle \hat{\rho}_\alpha(\mathbf{k}) \hat{\rho}^*_\beta(\mathbf{k}) \rangle. \tag{3.6}$$

Dans cette dernière expression, les $\hat{\rho}_\alpha(\mathbf{k})$ représentent les composantes de Fourier de la densité atomique d'atomes de type α (fluctuations de vecteur d'onde $\mathbf{k}$) :

$$\hat{\rho}_\alpha(\mathbf{k}) = N_\alpha^{-1/2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r_i}) \tag{3.7}$$

où $\mathbf{r_i}$ est la position de l'atome i et N_α le nombre d'atomes de type α dans le système. Dans l'équation 3.6, les parenthèses représentent une moyenne d'ensemble, évaluée en pratique sur la durée de simulation.

On peut également définir un facteur de structure *neutronique*, obtenu par sommation pondérée des $S_{\alpha\beta}(k)$ par les longueurs de diffusion neutronique b_α :

$$S_n(k) = \frac{\sum_{\alpha\beta} \sqrt{c_\alpha c_\beta} b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(k)}{\sum_\alpha c_\alpha b_\alpha^2}. \tag{3.8}$$

C'est cette dernière quantité, calculée pour le liquide InSe à 1100 K, qui est comparée avec les résultats expérimentaux obtenus à 1013 K par le groupe de Lague *et al.* [160] dans la figure 3.11. L'accord est raisonnablement bon : toutes les caractéristiques[38] du signal expérimental sont reproduites. Cependant, un léger désaccord concernant la fréquence des pics pour $k > 4$ Å^{-1} est perceptible. L'observation des différentes contributions $S_{\alpha\beta}(k)$ (non-montrées) fait apparaître que cette fréquence provient de $S_{InSe}(k)$. Le désaccord observé traduit donc vraisemblablement une description imparfaite de la position du premier pic de $g_{InSe}(r)$. Ceci est confirmé dans la partie 3.4.

La g(r) totale obtenue par transformation de Fourier du signal expérimental [160] est comparée à la sommation des g(r) partielles pondérées par les longueurs de diffusion[39] dans la figure 3.12. La position du premier pic de la g(r) totale calculée est trop éloignée (d'environ 0.09 Å) ; ce pic

[38]Une règle empirique montre qu'une indication sur la coordinence du système peut être obtenue par le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ de la position des deux premiers pics du facteur de structure [140]. Pour les composés de coordinence 6, ce rapport est égal ou supérieur à 2. Pour une structure amorphe d'ordre local tétraédrique dans laquelle les anions et cations sont alternées (modèle de Connel-Temkin [181]), ce rapport vaut 1.74. Dans le cas présent, le rapport expérimental vaut 1.65, suggérant une persistance dans le liquide d'une structure de coordinence faible.

[39]Pour la comparaison à la fonction obtenue par expérience de diffusion de neutrons, nous introduisons $G_n(r)$:

$$G_n(r) = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta g_{\alpha\beta}(r)}{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta}, \tag{3.9}$$

où b_α est la longueur de diffusion de l'espèce α. Les valeurs $b_{Se} = 7.97$ fm et $b_{In} = 4.07$ fm ont été utilisées.

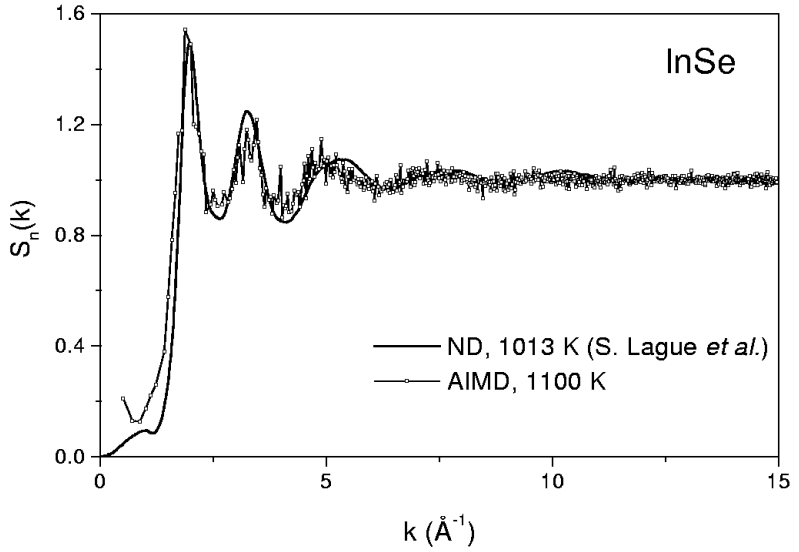

FIG. 3.11 – Facteurs de structures *neutroniques* obtenus par la simulation du liquide InSe à 1100 K (base DZP, pendant 3.5 ps) et expérimentalement à 1053 K (d'après [160]).

est complètement dominé par la contribution $g_{InSe}(r)$ (voir figure 3.13). Ce défaut des calculs sera confirmé par les résultats expérimentaux EXAFS de la partie 3.4. Le second pic de la g(r) calculée semble sous-estimé ; ce pic est composé des contributions $g_{SeSe}(r)$ et $g_{InIn}(r)$ (dans un rapport de l'ordre de $b_{Se}^2/b_{In}^2 = 3.8$). Ce désaccord est plus surprenant compte-tenu du bon accord observé au niveau du facteur de structure (figure 3.11).

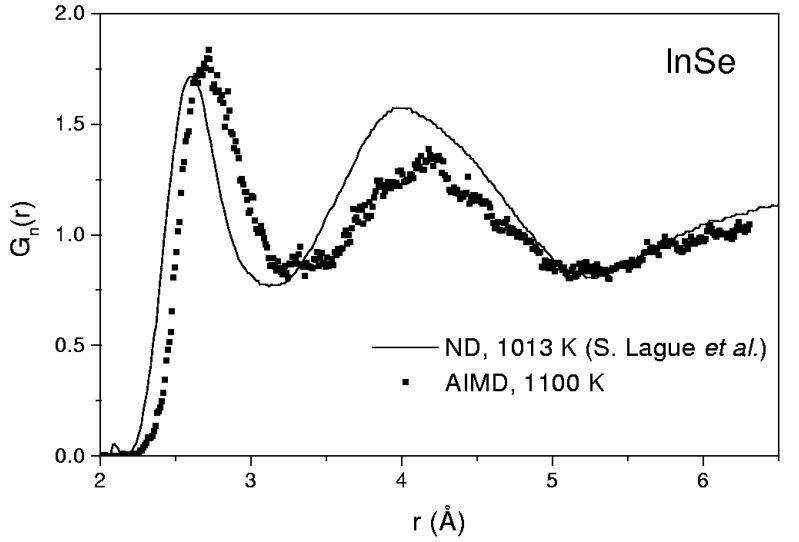

FIG. 3.12 – G(r) totales *neutroniques* obtenues par la simulation du liquide InSe à 1100 K (base DZP, pendant 3.5 ps) et expérimentalement à 1053 K (d'après [160]).

Résultats : structure d'InSe liquide près de la fusion

La figure 3.13 présente les g(r) partielles obtenues pour InSe à 1100 K, ainsi que les nombres de coordination *courant* correspondant. La contribution In-Se est dominante, les g(r) cation-cation (In-In) et anion-anion sont relativement peu structurées (*i.e.* proches de 1 sur l'intervalle présenté).

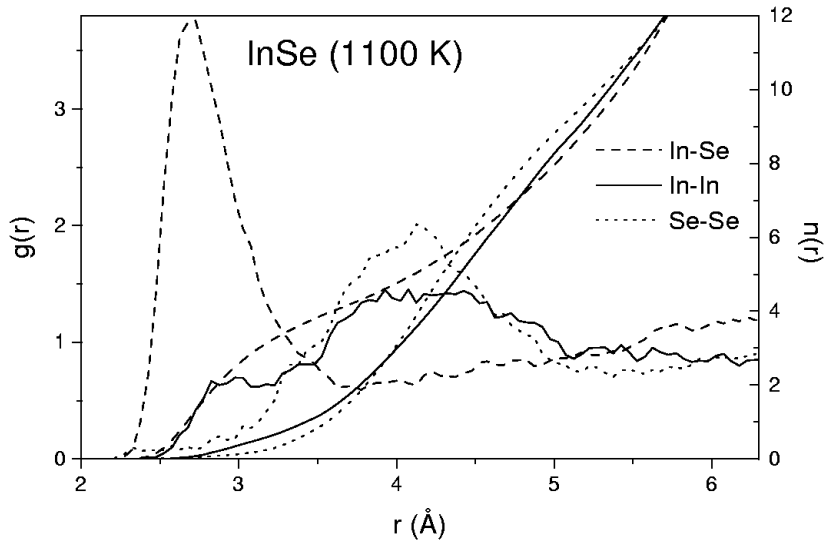

FIG. 3.13 – g(r) partielles et nombres de coordination *courant* obtenus par la simulation du liquide InSe à 1100 K (base DZP, pendant 3.5 ps).

Ces g(r) sont comparées dans la figure 3.14 aux distances inter-atomiques dans la phase solide (la structure, lamellaire, du solide en condition ambiante est visible dans la figure C.1 dans l'annexe C).

La similitude de l'ordre local dans le liquide et le solide est notable : l'allure des g(r) ressemble qualitativement à une superposition des pics, très élargis, du solide. Cependant, les corrélations anion-anion (Se-Se) et cation-cation (In-In) englobent dans un continuum sans minima clairement définis les contributions des premiers pics du solide[40]. Un maximum, plus prononcé dans Se-Se que dans In-In, est observé approximativement vers 4 Å.

On peut noter un épaulement vers 3.0 Å de la contribution In-In, qui semble être une réminiscence de la liaison covalente In-In intra-lamelle (à 2.8 Å). L'intégration de cette contribution (jusqu'à environ 3.3 Å) fournit une valeur de coordination sensiblement inférieure à 1 (voir tableau 3.2). Compte-tenu de l'incertitude dans le choix de la limite d'intégration, cette valeur (0.6) est affectée d'une barre d'erreur non négligeable (~ 0.3).

Les valeurs non-nulles de la g(r) Se-Se dans la région $2-3$ Å traduisent une (très) faible réminiscence d'un pic à courte distance plus prononcé à hautes températures (voir les figures 3.17 et 3.39), également observé dans le Sélénium liquide [178].

[40]Les pics In-In de la phase solide correspondent dans l'ordre d'apparition aux premières distances intra-lamelle (2.8 Å), intra-plan atomiques (4.0 Å) et inter-lamelle (4.8 Å). Les pics Se-Se correspondent aux premières distances inter-lamelle (3.8 Å) et intra-plan atomiques (4.0 Å).

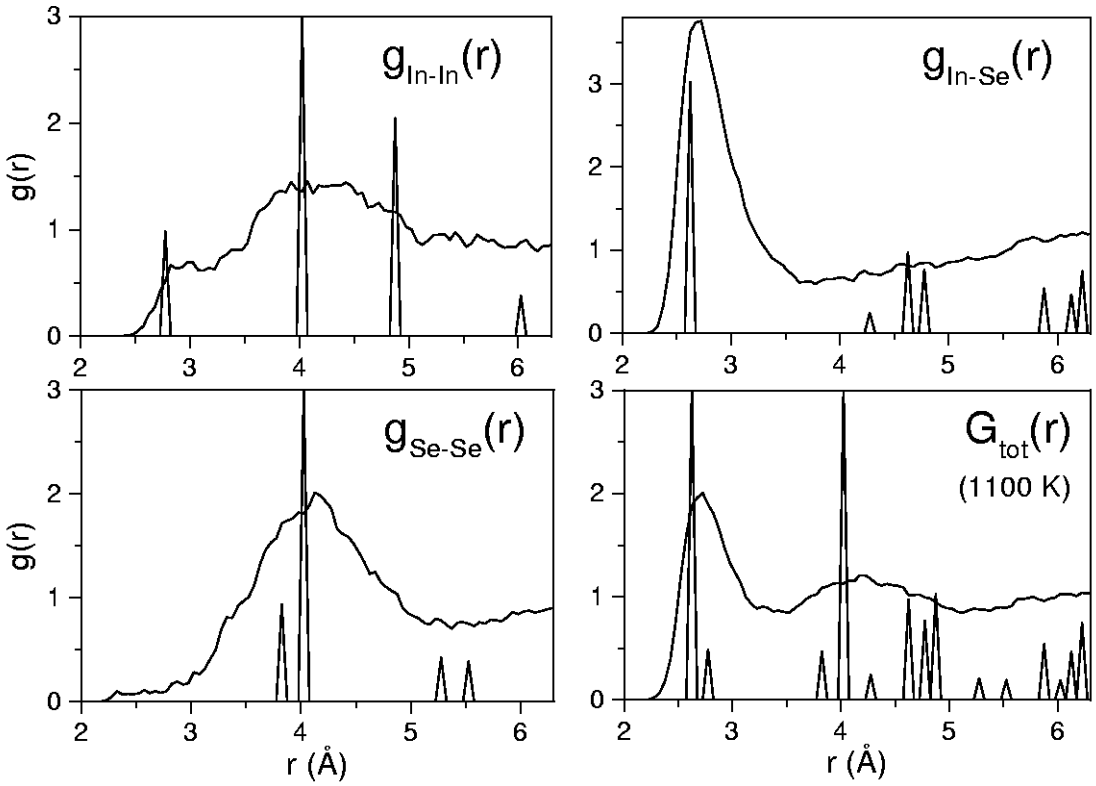

FIG. 3.14 – g(r) partielles et totale obtenues par la simulation du liquide InSe à 1100 K (base DZP, pendant 3.5 ps). Les barres verticales correspondent aux distances inter-atomiques dans le solide.

TAB. 3.2 – Positions des premiers pics (r_{XX}) des fonctions de distribution radiale partielle $g_{XX}(r)(X = In, Se)$ et nombres de coordination moyen N_{XX} dans le liquide InSe. L'unité de longueur est l'Angström ; les nombres de coordination N_{XX} sont définis par la formule 1.46.

	r_{InIn}	N_{InIn}	r_{InSe}	N_{InSe}	r_{SeSe}	N_{SeSe}
InSe (1100 K)	3.0	0.6	2.7	4.2	$\sim 4.$	10.
InSe (solide)	2.77	1	2.63	3	4.00	9

En résumé, il ressort des figures 3.13 et 3.14 que le liquide InSe présente un fort caractère *quasi-moléculaire* : une réminiscence importante des unités tétraédriques In-Se du solide est perceptible ; ces unités tendent, de temps à autre, à se combiner entre elles, via la liaison In-In, pour reformer des unités proches de celles qui constituent les lamelles dans la phase solide (voir la figure C.1, annexe C).

Le tableau 3.2 récapitule quelques valeurs caractéristiques des g(r) (maxima et nombres de coordination), en appuyant la similarité avec la structure du solide (le premier *pic* In-In est défini par l'épaulement à 3.0 Å, contrairement au premier pic Se-Se pour lequel l'ensemble de la contribution à 4 Å est considéré). On voit que, dans le liquide, l'environnement local de l'Indium s'enrichit en Sélenium, et vice-versa (N_{InSe} et $N_{SeIn} \sim 4.$ contre 3.0 dans le solide). L'environnement local tétraèdrique du solide semble donc contrarié dans le liquide.

En comparaison au système GaSe [159], les g(r) obtenues ici sont qualitativement similaires (voir figure 3.15). Néanmoins, la g(r) Ga-Ga fait apparaître plus distinctement les deux premier pics (Ga

étant plus petit que In), et l'amplitude du premier pic est sensiblement plus élevée. La g(r) Ga-Se est moins asymétrique que la g(r) InSe. Les nombres de coordination obtenus dans GaSe sont beaucoup plus proches des valeurs de la phase solide (*i.e.* $N_{GaSe} \sim 2.7$, $N_{GaGa} \sim 1.1$).

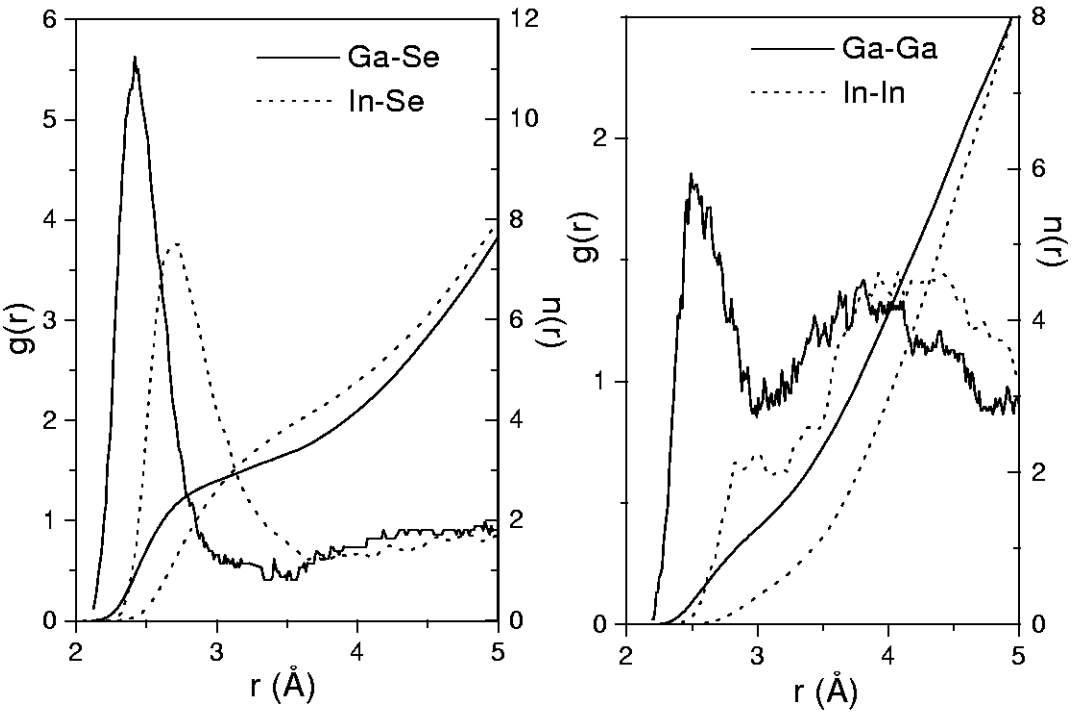

FIG. 3.15 – Comparaison des g(r) partielles métal-Se (à gauche) et métal-métal (à droite) obtenues dans le système GaSe (référence [159]) et dans le système InSe (ce travail). La g(r) partielle SeSe, non montrée, est très similaire dans les deux systèmes.

La question se pose alors de savoir si ces différences structurales entre GaSe et InSe sont réelles ou le résultat d'artefacts de l'une ou l'autre série de calculs. In étant plus gros que Ga, il est possible qu'à la fusion, le liquide InSe adopte une structure moins ordonnée, moins *ouverte* que GaSe. Ces différences structurales n'auraient néanmoins que peu d'influences sur les propriétés électroniques du système puisque la conductivité électrique d'InSe est comparable à celle de GaSe, d'après [161] ($\sigma \sim 150$ pour InSe contre $\sigma \sim 20\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ pour GaSe, à 1273 K). De l'autre côté, les comparaisons au niveau du facteur de structure d'InSe dans le paragraphe précédent a fait apparaître des défauts dans la description de la partielle $g_{InSe}(r)$. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 3.4.

Résultats : comparaison de la structure des liquides InSe et $In_{80}Se_{20}$

La figure 3.16 présente les g(r) partielles et nombres de coordination *courant* pour le liquide $In_{80}Se_{20}$ à 1500 K. Ces partielles sont comparées à celles obtenues pour InSe à la même température dans la figure 3.17.

On note que la partielle In-In donne lieu à un important premier pic dans $In_{80}Se_{20}$. La position de ce pic est proche de celle observée dans l'Indium liquide [154]. A l'inverse, dans le liquide InSe, la partielle In-In ne présente pas de structuration notable (l'épaulement observé vers 3.0 Å à 1100 K n'est

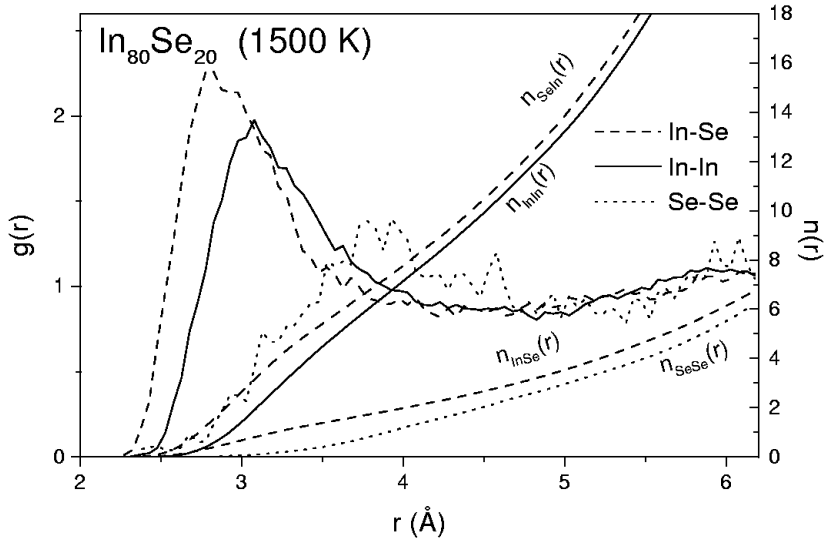

FIG. 3.16 – g(r) partielles et nombres de coordination *courant* obtenus par la simulation du liquide $In_{80}Se_{20}$ à 1500 K (base DZP, pendant 4.5 ps).

plus discernable compte-tenu du bruit statistique). Le nombre de coordination In-In est typiquement le double dans $In_{80}Se_{20}$ (voir tableau 3.3), et très comparable à la valeur dans l'Indium liquide.

La partielle In-Se s'est en revanche amoindrie dans $In_{80}Se_{20}$: le premier pic apparaît plus loin (0.05-0.1 Å) et est plus faible.

La partielle Se-Se est peu différente dans les deux liquides (compte-tenu du bruit statistique). Un faible premier pic (vers 2.5 Å) est observable dans InSe (ce pic est présent dans le Sélénium liquide [178]). Du fait des différences de concentration, le nombre de coordination Se-Se est très nettement plus faible dans $In_{80}Se_{20}$.

TAB. 3.3 – Positions des principaux pics (r_{XX}) des fonctions de distribution radiale partielle $g_{XX}(r)(X = In, Se)$ et nombres de coordination moyen N_{XX} dans les liquides $In_{80}Se_{20}$ et InSe à 1500 K. Les nombres de coordination sont obtenus en utilisant comme limite d'intégration le minimum des g(r) partielles de $In_{80}Se_{20}$.

	r_{InIn}	N_{InIn}	r_{InSe}	N_{InSe}	N_{SeIn}	r_{SeSe}	N_{SeSe}
$In_{80}Se_{20}$ (1500 K)	3.1	9.	2.8	2.	8.	$\sim$ 4.	3.0
InSe (1500 K)	-	4.6	2.75	4.9	4.9	$\sim$ 4.	8.7

Résultats : propriétés électroniques

Les valeurs propres de l'Hamiltonien étant calculées à chaque pas de temps de la simulation, il est possible d'obtenir une densité d'états électroniques *moyenne* en échantillonnant cette quantité sur les configurations du liquide. En fait, la convergence est rapidement atteinte, et seules quelques configurations (5-10) sont traditionnellement utilisées [182].

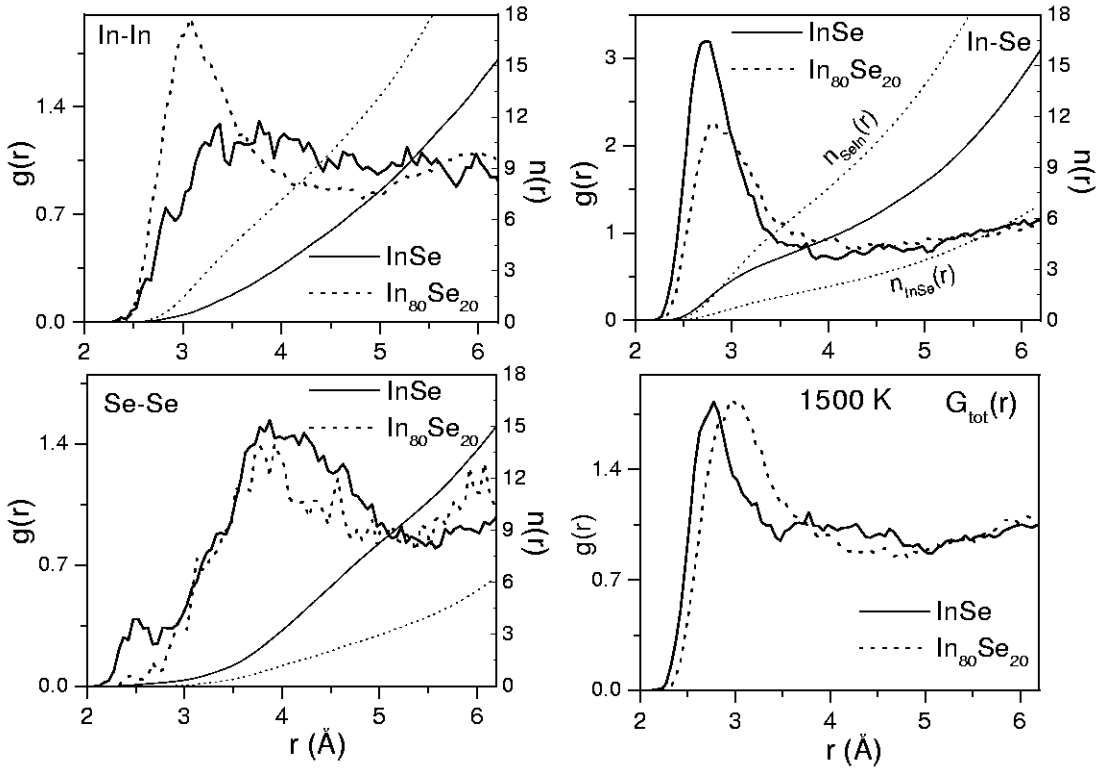

FIG. 3.17 – g(r) partielles et nombres de coordination *courant* obtenus par les simulation des liquides InSe et $In_{80}Se_{20}$ à 1500 K (base DZP, pendant 3.5 et 4.5 ps, respectivement).

La densité d'états électroniques (eDOS), calculée dans le cadre d'un calcul limité au point Γ (centre de l'espace réciproque) et moyennée sur 6 configurations régulièrement espacées, est donnée figure 3.18 pour les liquides InSe et $In_{80}Se_{20}$ à 1500 K. L'origine des énergies, E_f correspond à la position moyenne du niveau de Fermi.

Le calcul eDOS de InSe solide a été effectué dans l'annexe C. La figure 3.19 compare l'eDOS obtenue en phase solide[41] avec celle obtenue en phase liquide à 1500 K. L'allure de l'eDOS en phase liquide présente des réminiscences importantes avec son homologue en phase solide. Les bandes de valence et de conduction se sont adoucies et la région du gap s'est considérablement remplie ; néanmoins le maintient d'un minimum local dans l'eDOS au niveau de Fermi (appelé *pseudo-gap*) est significatif du caractère semi-conducteur du liquide. L'information fournie par l'eDOS ne peut être que très qualitative, les limitations de la DFT aux calculs d'états excités étant connues et importantes dans ces systèmes. Il est clair que nos calculs DFT-LDA n'échappent pas au problème dit de la *largeur de bande interdite* [183] (voir aussi l'annexe C), à savoir la sur-estimation du caractère métallique du système. Ceci se traduit, comme dans l'ensemble des autres systèmes liquides semi-conducteurs étudiés dans le cadre de la DFT, par une sur-estimation du nombre d'états électroniques au niveau de Fermi. Ainsi, un pseudo-gap très peu prononcé est observé pour InSe (figures 3.19 et 3.18), alors que celui-ci est supposé être un bon semi-conducteur [161]. La figure 3.18 permet néanmoins de comparer qualitativement les liquides entre eux. Le *pseudo-gap* a complètement disparu dans $In_{80}Se_{20}$; l'eDOS a une allure plus ou moins parabolique, proche de celle donnée par le modèle d'électrons libres.

[41] obtenue avec le code SIESTA, en utilisant la base DZP et un échantillonage de points $\vec{k}$ donné par une grille de Monkhorst-Pack 6x6x2.

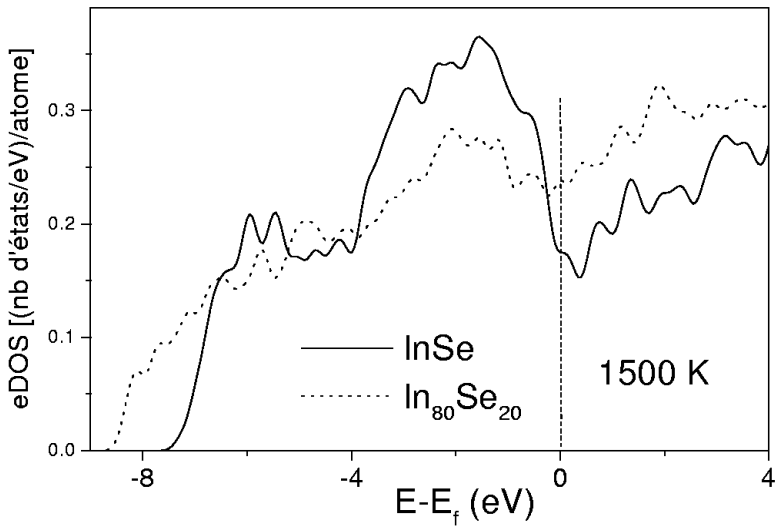

FIG. 3.18 – Densité d'états électroniques *moyenne* obtenue pour les liquides InSe et $In_{80}Se_{20}$ à 1500 K. L'origine des énergies, E_f, est la position moyenne du niveau de Fermi (indiquée par la ligne verticale).

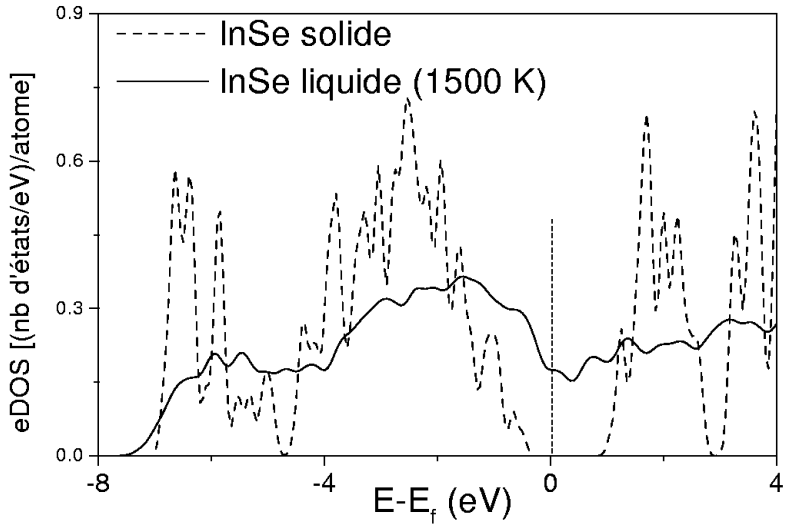

FIG. 3.19 – Densité d'états électroniques obtenues pour InSe en phase liquide (1500 K) et en phase solide (voir annexe C). L'origine des énergies, E_f, est la position moyenne du niveau de Fermi (indiquée par la ligne verticale).

Pour InSe, la projection de la densité d'états sur les orbitales atomiques (non montrée) fait apparaître que la bande de valence (entre $-8\text{eV} \lesssim \text{E} - \text{E}_\text{f} < 0$ est composée majoritairement par des états de type Se-p (et dans une moindre mesure par des états de type In-s et In-p), la bande de conduction ($\text{E} - \text{E}_\text{f} > 0$) par des états de type In-p (et dans une moindre mesure In-d, Se-d).

Il serait intéressant de quantifier plus précisément ces évolutions, par exemple par le calcul de la

conductivité électronique.

3.4 Combinaison MD-EXAFS

3.4.1 Confrontation calculs-expériences

Les g(r) partielles obtenues des simulations MD ont été utilisées pour calculer des spectres EXAFS, de la même manière que dans le chapitre 2, c'est à dire à partir de l'équation 1.12, page 7, en utilisant le code GRXAS [9].

Rappelons qu'un signal total est obtenu au seuil In-K à partir des contributions In-Se et In-In :

$$\chi_{\mathrm{In}}(\mathrm{k}) = \chi_{\mathrm{InSe}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{InIn}}(\mathrm{k}), \tag{3.10}$$

et un signal au seuil Se-K à partir des contributions Se-In et Se-Se :

$$\chi_{\mathrm{Se}}(\mathrm{k}) = \chi_{\mathrm{SeIn}}(\mathrm{k}) + \chi_{\mathrm{SeSe}}(\mathrm{k}). \tag{3.11}$$

On a la relation $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$; en conséquence les signaux $\chi_{\mathrm{InSe}}(k)$ et $\chi_{\mathrm{SeIn}}(k)$ sont obtenus à partir de la même g(r) partielle, $g_{\mathrm{InSe}}(r)$.

Les simulations réalisées (en base DZP) à 1500 K pour le liquide $In_{80}Se_{20}$ et à 1100 K pour le liquide InSe ont été utilisées. Les signaux calculés sont comparés aux spectres obtenus pour $In_{80}Se_{20}$ à 900 K et $In_{53}Se_{47}$ à 1000 K (ce dernier sera appelé InSe dans la suite, par simplicité).

Ces comparaisons sont présentées dans les figures 3.20 et 3.21. Dans toutes ces comparaisons, l'accord entre spectres calculés et expérimentaux n'est clairement pas satisfaisant[42]. Pour autant, comme il l'est dit dans la référence [166] (dans le cas du système AgBr), ce désaccord n'implique pas nécessairement une défaillance dramatique au niveau des simulations, mais illustre plutôt l'extrême sensibilité de l'EXAFS à la structure locale. Quoi qu'il en soit, un raffinement des contributions obtenues par les simulations est nécessaire, et celui-ci est réalisé dans la partie suivante.

On peut néanmoins d'ores et déjà faire quelques remarques d'intérêts pour la suite.

Au seuil K du Sélénium, le signal est complètement dominé par la contribution Se-In, et ce dans les deux systèmes (figure de droite des figures 3.20 et 3.21). La contribution Se-Se est totalement négligeable du fait de l'éloignement et de l'allure peu structurée de la distribution $g_{\mathrm{SeSe}}(r)$ (figure 3.13 et 3.16, pages 97 et 100). La contribution Se-In semble reproduire qualitativement l'allure du spectre expérimental à un *décalage* près (vers les grands k)[43].

Au seuil K de l'Indium (figure de gauche des figures 3.20 et 3.21), le signal total résulte de deux contributions significatives : l'une (In-In) est dominante aux basses valeurs de k ($k \lesssim 6$ Å^{-1}), l'autre (In-Se) à grand k. Dans le liquide InSe comme dans $In_{80}Se_{20}$, la contribution In-Se est clairement insatisfaisante (amplitude et position des oscillations à grand k).

[42] Ce désaccord n'est vraisemblablement que peu dépendant des différences de conditions de température, d'après la variation observée sur la gamme 1000-1500K avec les calculs effectués en base SZP

[43] Ce décalage correspond dans l'espace des énergie à une valeur de l'ordre de 10 eV.

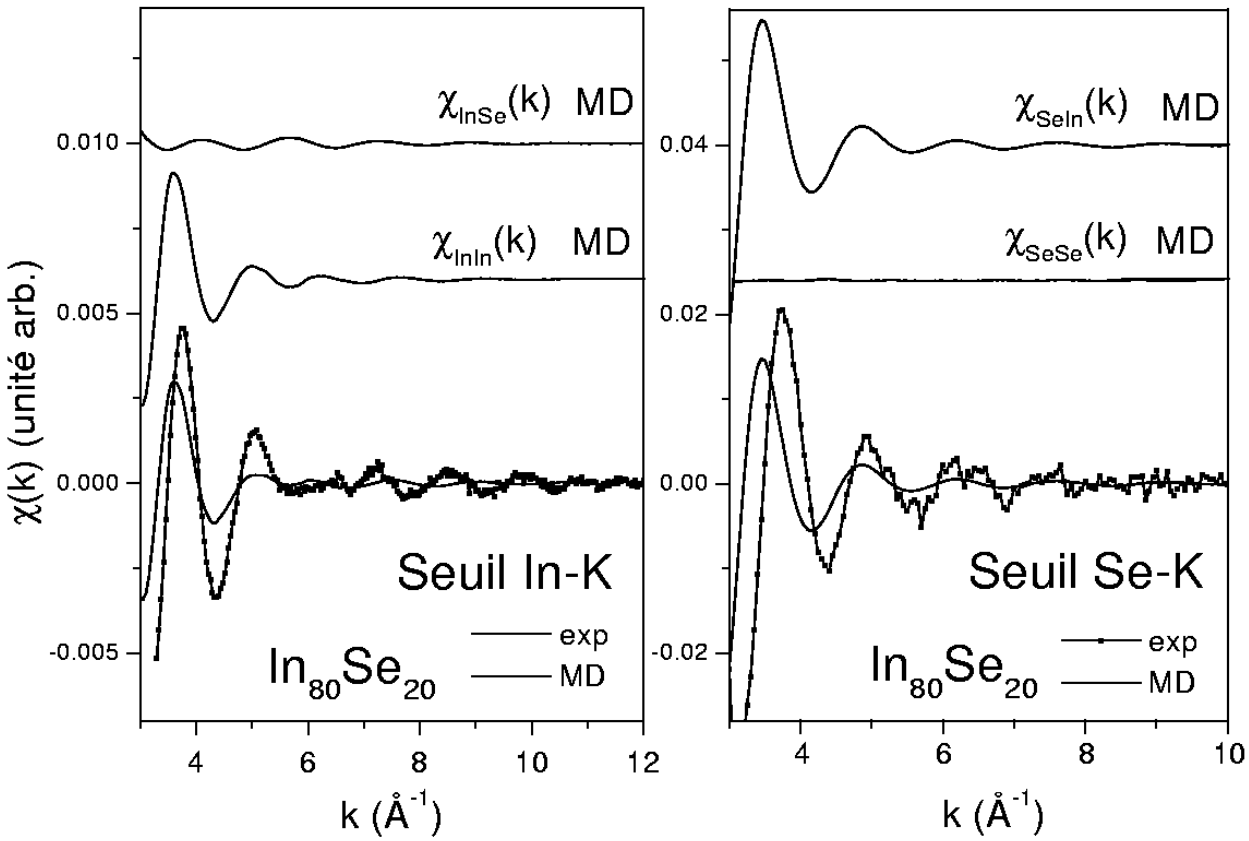

FIG. 3.20 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des g(r) de la simulation du liquide $In_{80}Se_{20}$, comparés aux spectres expérimentaux : à gauche seuil K de l'Indium, à droite seuil K du Sélénium. Dans chaque figure, les courbes du haut correspondent aux différentes contributions utilisées ($g_{InSe}(r)$ et $g_{InIn}(r)$ au seuil K de l'Indium ; $g_{InSe}(r)$ et $g_{SeSe}(r)$ au seuil K du Sélénium).

3.4.2 Exploitation combinée calculs-expériences

Méthodologie

Les g(r) obtenues des simulations vont maintenant jouer le rôle de modèle de départ dans un processus d'affinement du résiduel entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Pour cela, la méthode d'ajustement contraint, décrite dans la partie du chapitre 1, est utilisée : la partie bas-r des g(r) partielles est modélisée par un ou plusieurs pics (le reste constitue la *queue* de la g(r), voir la figure 3.22) ; le signal EXAFS *théorique* correspondant à l'ensemble de ces contributions (pics et queue) est généré ; le résiduel entre ce signal et le signal expérimental est minimisé en libérant les paramètres décrivant les pics bas-r tout en maintenant fixe la contribution de la *queue* et en contraignant l'ajustement par les relations décrites page 9 (contraintes sur le nombre de coordination total et le second moment de la distribution ainsi construite).

Un exemple typique de la décomposition effectuée des g(r) partielles est présentée dans la figure 3.22.

Les spectres acquis au seuil K du Sélénium ont été analysés en introduisant l'unique contribution

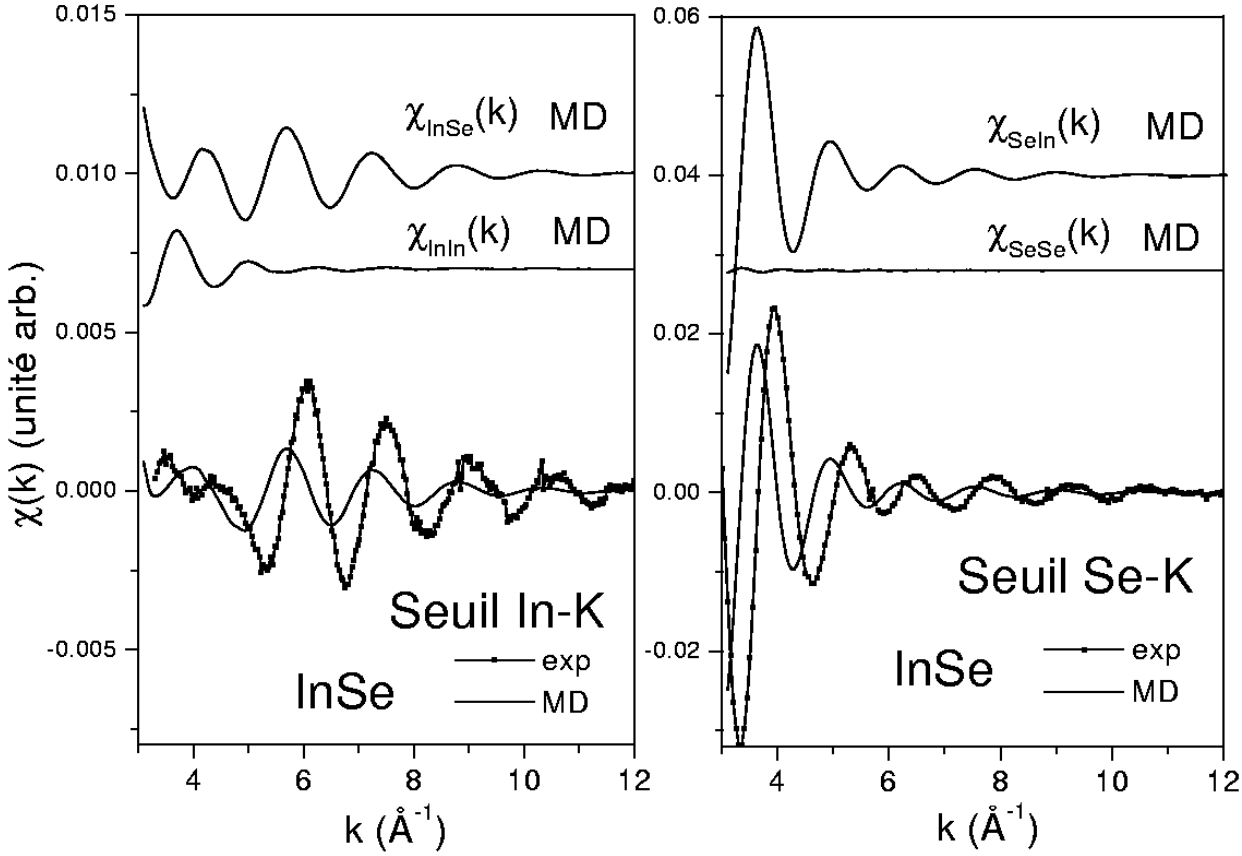

FIG. 3.21 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des g(r) de la simulation du liquide InSe, comparés aux spectres expérimentaux : à gauche seuil K de l'Indium, à droite seuil K du Sélénium. Dans chaque figure, les courbes du haut correspondent aux différentes contributions utilisées ($g_{InSe}(r)$ et $g_{InIn}(r)$ au seuil K de l'Indium ; $g_{InSe}(r)$ et $g_{SeSe}(r)$ au seuil K du Sélénium).

Se-In (l'introduction dans l'ajustement de l'éventuelle contribution Se-Se n'apporte aucune amélioration, cette contribution n'étant pas détectable dans les signaux). Les spectres acquis au seuil K de l'Indium ont été analysés en introduisant les contributions In-Se et In-In.

Une analyse *simultanée* des spectres acquis au seuil de l'Indium et du Sélénium a été mise en oeuvre : dans cette analyse *multi-seuils* [184, 10], la partielle $g_{InSe}(r)$ est affinée par la prise en compte simultanée des signaux aux deux seuils. L'intérêt est la prise en compte explicite de la contrainte $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$, mais aussi d'utiliser une échelle de signal plus étendue[44].

Autres paramètres d'ajustement

Aux paramètres structuraux décrivant la g(r) partielle ajustée, s'ajoutent deux autres paramètres non-structuraux, propres au formalisme EXAFS : le facteur de réduction d'amplitude S_0^2, et la position du seuil E_0 (voir 1.1.6 page 12).

Il est nécessaire d'introduire un couple S_0^2, E_0 de paramètres pour chaque seuil considéré. Nous

[44] Cette méthodologie *multi-seuils* a été utilisée dans un certain nombre de systèmes binaires, en particulier dans les sels fondus [131, 10], mais aussi dans des liquides simples (par exemple dans [184] en utilisant les seuils L_I, L_{II} et L_{III} de l'élément).

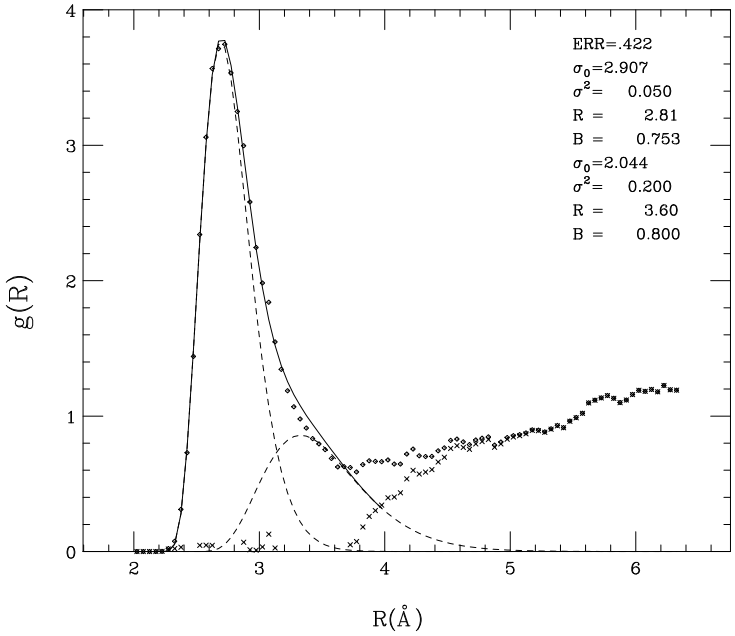

FIG. 3.22 – Exemple de modélisation des g(r) utilisée dans la méthode d'ajustement contraint. La $g_{InSe}(r)$ (représentée en losanges) est ici décomposée en une somme de deux pics (pointillés) et d'une *queue* (croix). Les paramètres décrivant les pics sont ensuite *relâchés* dans un processus d'ajustement minimisant le résiduel entre le spectre EXAFS théorique (obtenu par l'ensemble de ces contributions, pics et *queue*) et le spectre expérimental. Les pics n'ont pas de signification physique particulière, la décomposition a pour objectif un ajustement s'appuyant sur une ligne de base non nulle (la *queue*) et vérifiant les contraintes décrites page 9.

avons fixé S_0^2 à 0.7 au seuil Se-K et à 0.9 au seuil In-K, valeurs proches de celles utilisées dans l'analyse du système AgBr [166] (Br étant proche de Se, et Ag de In dans le tableau périodique, des valeurs comparables de ce paramètre sont attendues).

Aux deux seuils (In-K, Se-K), les meilleurs ajustements ont été obtenus pour un décalage de l'ordre de 6 eV des seuils théoriques (par rapport au point d'inflexion)[45]. Typiquement, l'incertitude associée à ce décalage (6 eV) sur les positions des pics des g(r) affinées est inférieure à 0.05 Å.

Il convient de noter que, dans l'ensemble des g(r) présentées, l'ajustement au-delà de $\sim$ 3.5 Å n'est pas (ou peu) significatif, car en limite de sensibilité.

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : $In_{80}Se_{20}$

La figure 3.23 présente les signaux EXAFS obtenus[46] après ajustements (figure de gauche : seuil In-K ; figure de droite, seuil Se-K) pour le liquide $In_{80}Se_{20}$.

[45] Dans le cas du seuil K de l'Indium, cette valeur du décalage (6 eV) n'est pas surprenante, compte-tenu de la largeur du trou profond de ce seuil (7.9 eV) ; cette largeur définit en effet la résolution maximale en énergie que l'on peut espérer (hors résolution expérimentale propre à l'appareillage expérimental). Elle est plus étonnante dans le cas du seuil K du Sélénium (largeur du trou profond de 2.3 eV) ; cette valeur de 6 eV a néanmoins été utilisée dans d'autres études (Sélénium pur [185, 140]), et reflète sans doutes des défauts dans le calcul des phases et amplitudes atomiques utilisées (vraisemblablement dans la phase).

[46] Pour la simplicité de la figure, les contributions des pics (et de la queue) d'une même g(r) sont regroupées en un seul signal.

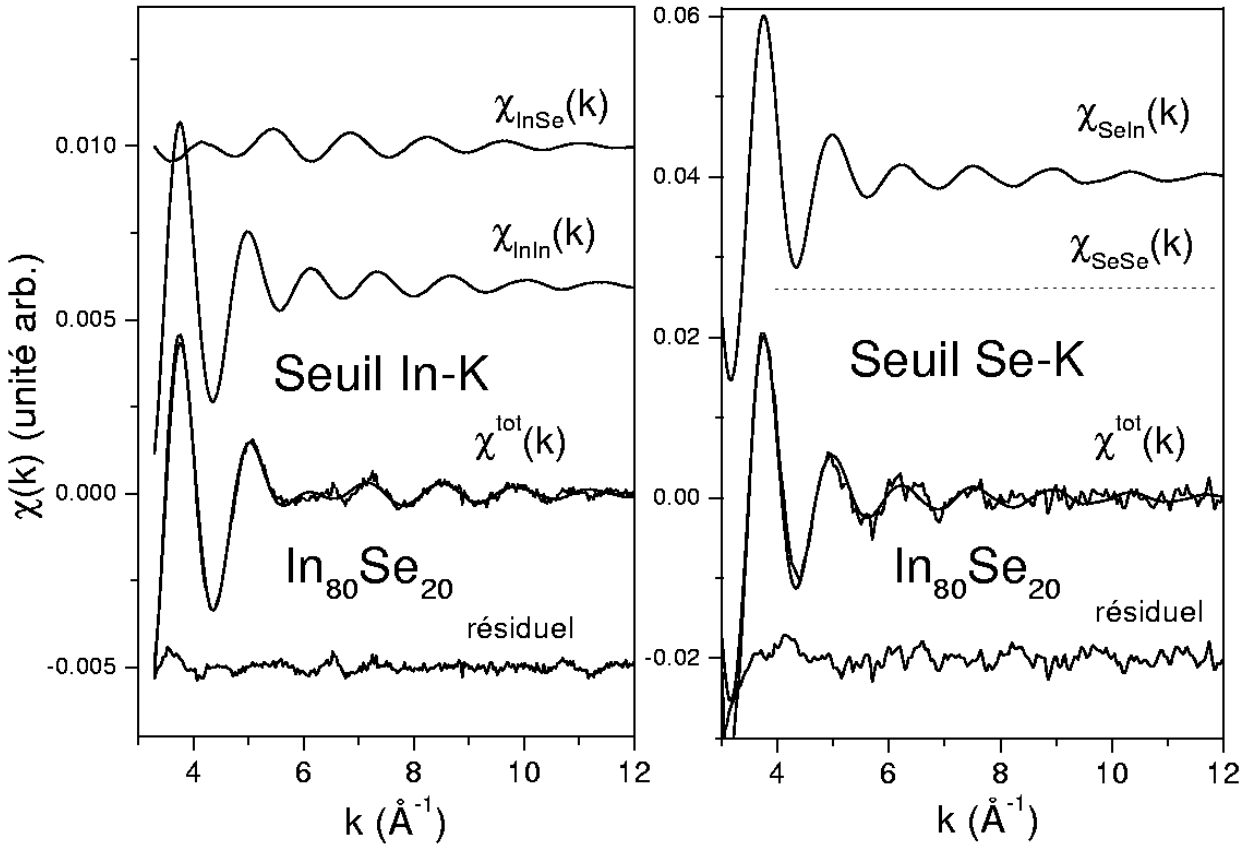

FIG. 3.23 – Spectres EXAFS obtenus à partir de l'ajustement des g(r) de la simulation du liquide $In_{80}Se_{20}$, comparés aux spectres expérimentaux : à gauche seuil K de l'Indium, à droite seuil K du Sélénium. Dans chaque figure, les courbes du haut correspondent aux différentes contributions utilisées (la contribution SeSe au seuil K du Sélénium n'est pas incluse dans l'ajustement). La courbe du bas (résiduel) correspond à la différence du spectre expérimental et du spectre théorique total.

Bien que non optimal (résiduel très légèrement supérieur à la variance des données expérimentales), l'accord entre le signal total et le signal expérimental est, aux deux seuils, raisonnablement bon compte-tenu des barres d'erreur affectant l'extraction du signal et des approximations intrinsèques aux calculs des phases et amplitudes atomiques utilisées[47].

Les partielles $g_{InSe}(r)$ et $g_{InIn}(r)$ obtenues de cet affinement sont présentées, respectivement, dans les figures 3.24 et 3.25 avec la g(r) modèle de départ. L'ajustement conduit à un affinement de la largeur du premier pic de ces fonctions. Ceci n'est pas étonnant compte-tenu de la différence de température dans le modèle de départ (1500 K) et la température expérimentale (900 K). Un très léger décalage du premier pic vers les bas-r est perceptible dans la partielle $g_{InSe}(r)$.

On peut donc dire que les g(r) obtenues des simulations fournissent des modèles capables de rendre compte des spectres expérimentaux de ce système.

[47]Par exemple, l'approximation de Muffin-Tin n'est pas robuste pour $k < 4$ Å^{-1}.

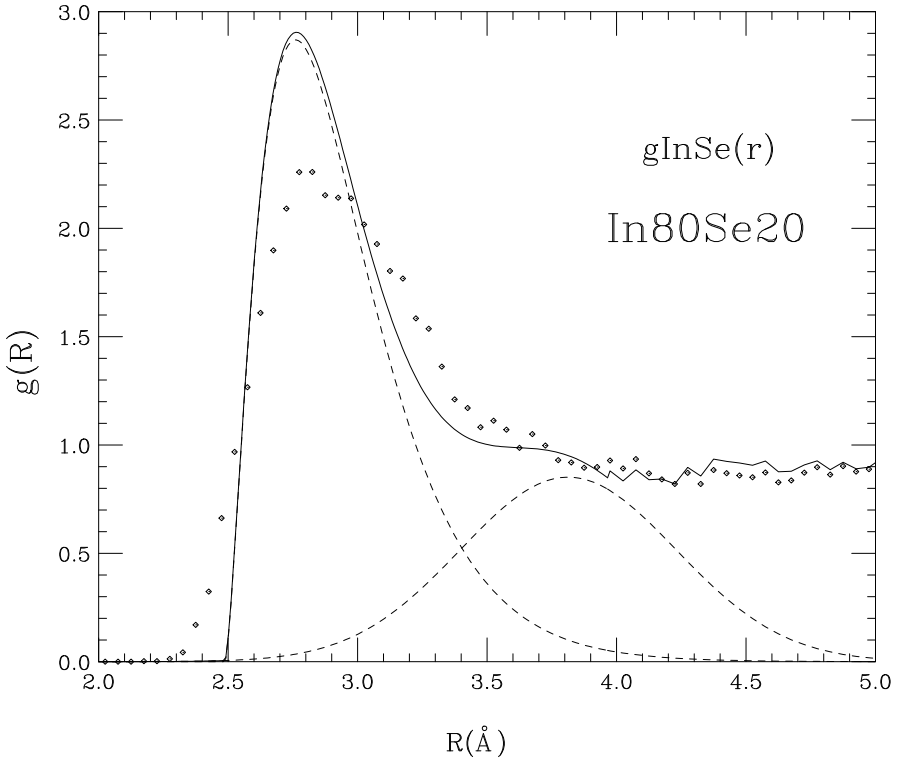

FIG. 3.24 – Ajustement obtenu par EXAFS de $g_{InSe}(r)$ (trait plein) dans le liquide $In_{80}Se_{20}$. Le modèle de départ (simulations AIMD) est représentée en losanges.

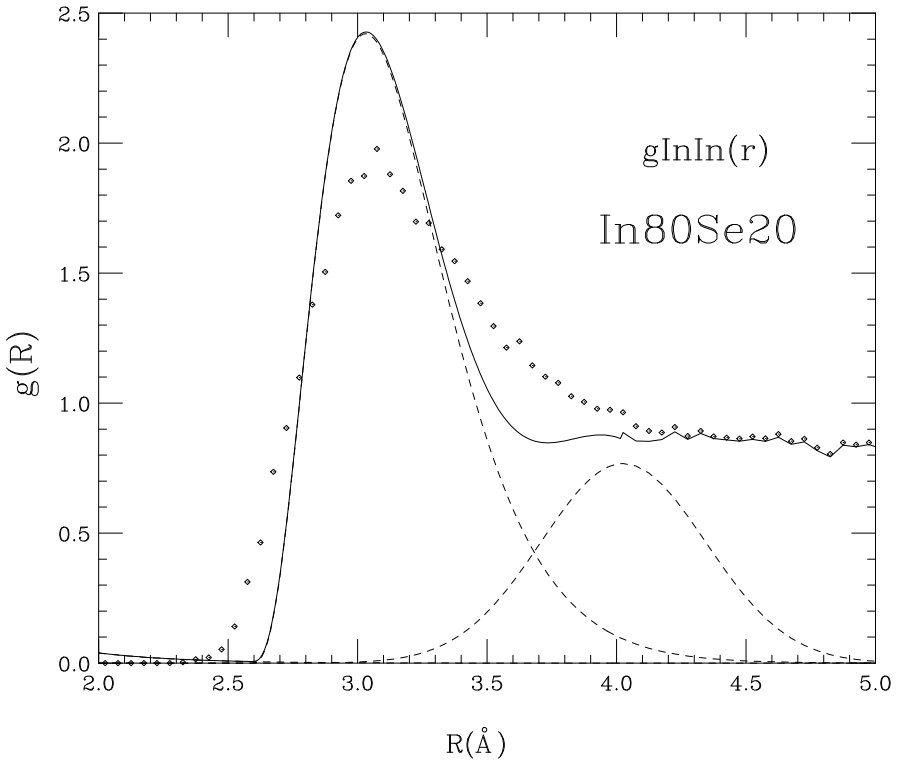

FIG. 3.25 – Ajustement obtenu par EXAFS de $g_{InIn}(r)$ (trait plein) dans le liquide $In_{80}Se_{20}$. Le modèle de départ (simulations AIMD) est représentée en losanges.

Affinement du modèle structural obtenu des simulations : InSe

La figure 3.26 présente les signaux EXAFS obtenus, après ajustement, pour le liquide InSe. La contribution InSe est primordiale dans cet ajustement.

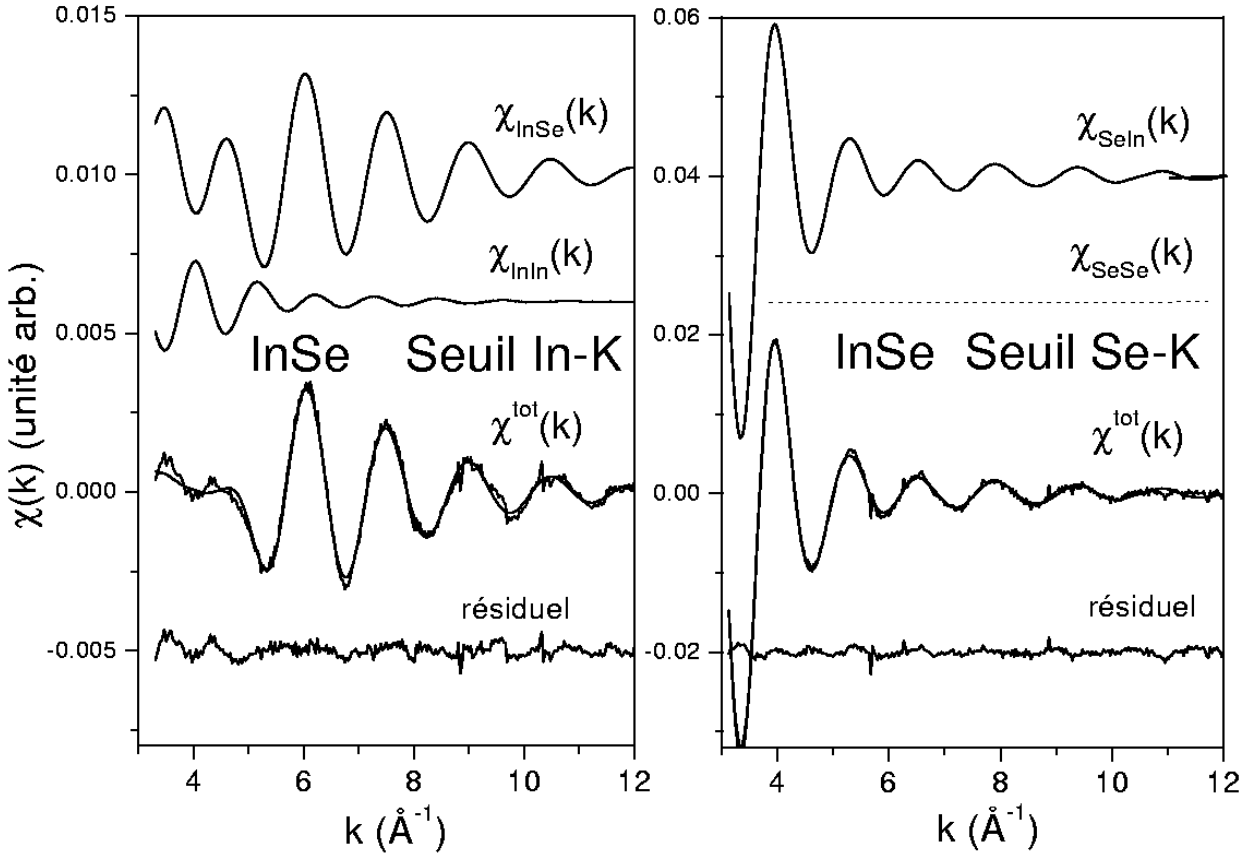

FIG. 3.26 – Spectres EXAFS obtenus à partir de l'ajustement des g(r) de la simulation du liquide InSe, comparés aux spectres expérimentaux : à gauche seuil K de l'Indium, à droite seuil K du Sélénium. Dans chaque figure, les courbes du haut correspondent aux différentes contributions utilisées (la contribution SeSe au seuil K du Sélénium n'est pas incluse dans l'ajustement). La courbe du bas (résiduel) correspond à la différence du spectre expérimental et du spectre théorique total.

La partielle $g_{InSe}(r)$ obtenue est présentée dans la figure 3.27 avec le modèle de départ. De l'affinement réalisé, les caractéristiques les plus significatives sont le déplacement du premier maximum (de l'ordre de 0.1 Å) et la redistribution du front de montée de ce pic (pic plus *raide* et dont le premier maximum est plus élevé). Une tendance à la diminution de la largeur du pic fut observée du fait de de la contrainte du maintien du nombre total de coordination.

Il est notable que la position du premier pic de la $g_{InSe}(r)$ ainsi obtenue coïncide parfaitement avec le premier pic de la G(r) totale *neutronique* de la figure 3.12. En reconstruisant une G(r) totale *neutronique* à partir de la g(r) InSe partielle obtenue, on obtient un premier pic à la même position, légèrement plus fin et plus prononcé que le pic obtenu par l'expérience de diffusion de neutrons. Ceci est également visible au niveau des facteurs de structure. Comme il l'a été dit auparavant, un désaccord est perceptible entre le facteur de structure total issu des simulations *brutes* et celui obtenu

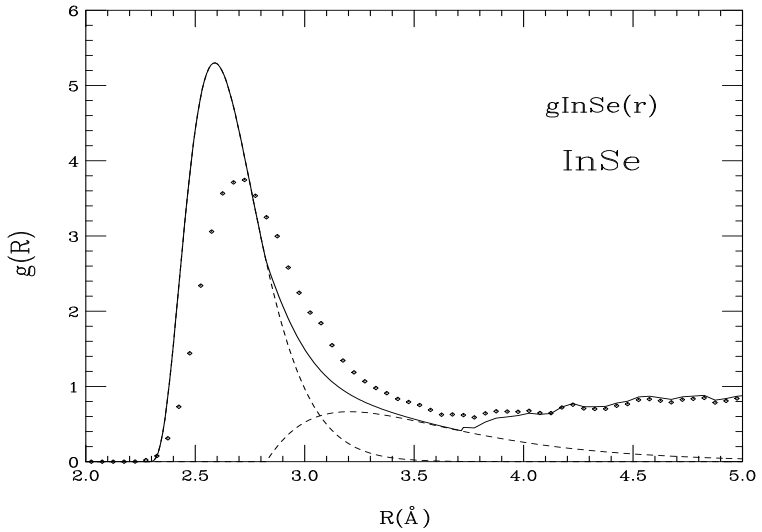

FIG. 3.27 – Ajustement obtenu par EXAFS de $g_{InSe}(r)$ (trait plein) dans le liquide InSe. Le modèle de départ (simulations AIMD) est représentée en losanges.

expérimentalement, entre $4 \lesssim k \lesssim 10$ Å, région dans laquelle la contribution du facteur de structure partiel $S_{InSe}(k)$ est dominante (voir figure 3.11, page 96). Il est remarquable, dans la figure 3.28, que le facteur de structure partiel $S_{InSe}(k)$, obtenu par transformation de Fourier de la $g_{InSe}(r)$ ajustée par EXAFS, reproduise à présent presque parfaitement la fréquence du facteur de structure total expérimental. L'ajustement effectué de la g(r) modèle est donc consistant avec les données EXAFS et les données neutroniques.

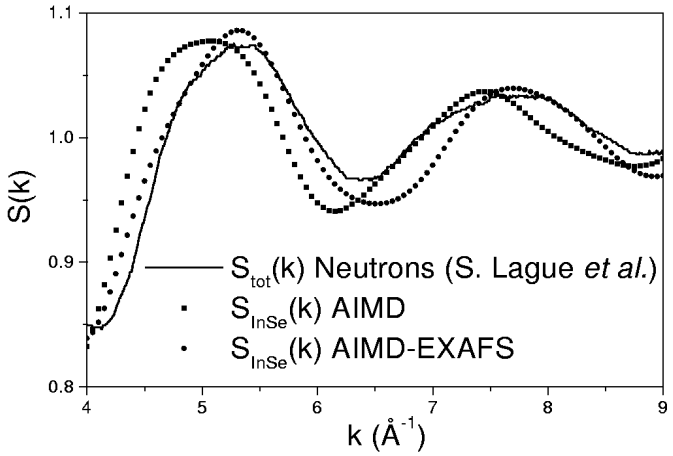

FIG. 3.28 – Trait plein : facteur de structure total $S_{tot}(k)$ obtenu par diffusion de neutrons (Lague *et al.* [160]) ; carrés pleins : facteur de structure partiel $S_{InSe}(k)$ obtenu par transformée de Fourier de la $g_{InSe}(r)$ issue des simulations AIMD ; cercles pleins : facteur de structure partiel $S_{InSe}(k)$ obtenu par transformée de Fourier de la $g_{InSe}(r)$ issue de l'ajustement AIMD-EXAFS.

On notera, par ailleurs, que l'amplitude du premier pic $g_{InSe}(r)$ est plus proche, après ajustement, de celle de $g_{GaSe}(r)$ (figure 3.15, page 99). La question de savoir si la différence concernant le nombre de coordination, plus important dans InSe que dans GaSe (du fait de l'allure plus asymétrique du premier

pic dans InSe), est réelle ou non ne peut malheureusement pas être tranchée : la partie asymétrique du pic de InSe (entre $\sim$ 3.2 et 3.6 Å) ne contribue pas significativement au signal EXAFS.

En ce qui concerne la partielle $g_{InIn}(r)$, seul le pic correspondant à l'épaulement vers 2.8 Å(figure 3.13) contribue au signal EXAFS. L'affinement de ce *pic* par rapport au modèle de départ est marginal, non significatif (et donc non montré). En conséquence, les simulations réalisées fournissent un modèle de cette contribution compatible avec le signal expérimental. En fait, cette contribution étant relativement faible, son ajustement est très dépendant du modèle de départ, notamment en ce qui concerne la hauteur du pic (et le nombre de coordination qui en découle).

En particulier, il n'est pas possible de discuter de manière critique de la différence observée au niveau de la hauteur du premier pic de la partielle métal-métal (figure 3.15, à droite) dans les simulations réalisées sur GaSe [159], et sur InSe, dans ce travail[48].

Finalement, pour les deux systèmes étudiés ($In_{80}Se_{20}$ et InSe), il a été nécessaire d'effectuer des *corrections* de la g(r) partielle InSe fournie par les simulations ($g_{InIn}(r)$ est raisonnablement bien décrite dans $In_{80}Se_{20}$ et InSe, bien que, peu puisse être dit pour ce dernier ; $g_{SeSe}(r)$ ne peut être testée). Dans les deux systèmes, une liaison In-Se trop grande est obtenue, ce défaut étant plus important dans le cas de InSe que de $In_{80}Se_{20}$. Des différentes sources d'erreurs possibles dans les simulations mises en jeux (utilisation de pseudo-potentiels, de la LDA, d'une base d'orbitales localisées, ...), il est à priori très difficile de déterminer la ou les origines du problème. On pourrait invoquer la LDA dont il est connu que les performances sont dépendantes du type de système étudié. Il a été montré, par exemple, dans le cas des systèmes liquides VI (Se [178], Te [186]) que la description fournie par la LDA est insatisfaisante. Cependant, les simulations de Holender et Gillan [159] sur le système GaSe ont été réalisées dans ce cadre (LDA) et un bon accord fut obtenu, au niveau du facteur de structure total, avec les expériences de diffusion de neutrons réalisées sur ce système [160]. Ces simulations utilisent, par ailleurs, une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels (de type Kerker) *paramétrisés* de façon peu habituelle[49]. Or, comme il l'a été vu, le défaut dont nous discutons (distance moyenne In-Se) semble très dépendant du pseudo-potentiel utilisé (figure 3.10, page 94). Quoi qu'il en soit, on remarquera que l'erreur (0.1 Å) sur la position obtenue du premier pic In-Se (2.6 Å) est de $\sim$ 4 % ; cette valeur n'est guère supérieure aux barres d'erreurs typiques obtenues avec la LDA.

Comparaison des systèmes

Les spectres EXAFS de l'Indium liquide ont été analysés par la même méthode (ajustement contraint de g(r)) en prenant comme modèle de départ la fonction de distribution radiale obtenue d'une expérience de diffusion de rayons X [188].

L'étude des concentrations intermédiaires entre $x = 20$ et 50 % de Sélénium est en cours (en utilisant les g(r) obtenues pour l'une ou l'autre de ces concentrations).

Les figures 3.29 et 3.30 présentent une comparaison des g(r) partielles obtenues dans les systèmes

[48] Pour tester cette différence, nous avons réalisé un ajustement utilisant comme contribution $g_{InIn}(r)$ de départ la partielle $g_{GaGa}(r)$, décalée de la différence des distances inter-atomiques Ga-Ga et In-In (0.25 Å). Une tendance à très légèrement diminuer le nombre de coordination (en le laissant libre) fut observée. Cependant, le résiduel obtenu en fixant cette contribution est marginalement supérieur à celui présenté dans la figure 3.26.

[49] Ils utilisent pour le Galllium une configuration *excitée* [187].

étudiés (In, $In_{80}Se_{20}$ et InSe).

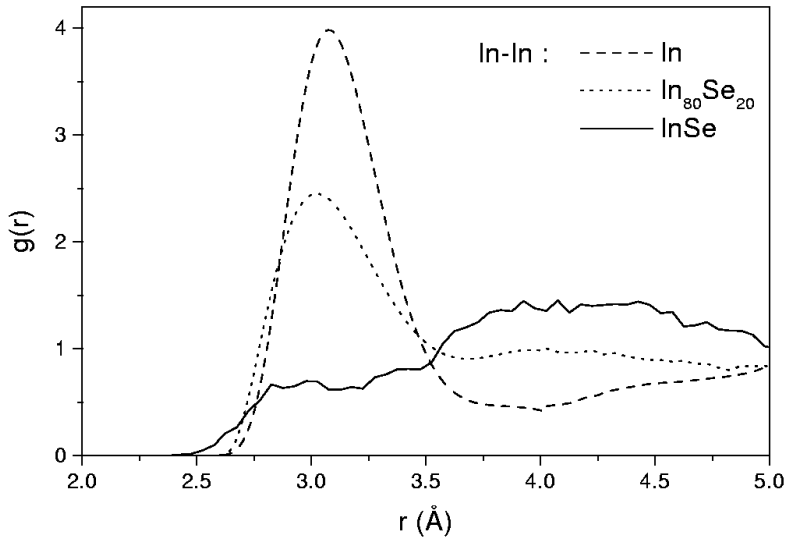

FIG. 3.29 – Comparaison de $g_{InIn}(r)$ dans l'Indium, $In_{80}Se_{20}$ et InSe liquides.

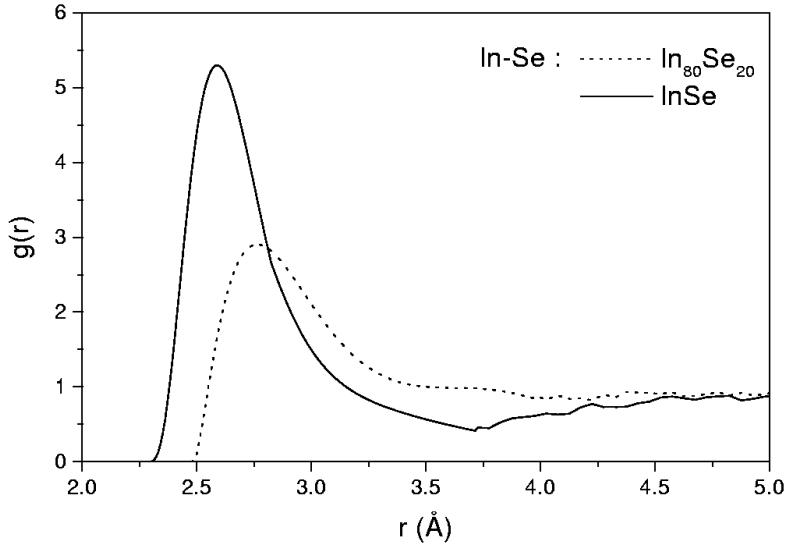

FIG. 3.30 – Comparaison de $g_{InSe}(r)$ dans $In_{80}Se_{20}$ et InSe liquides.

On voit, dans la figure 3.29, que la distribution In-In est sensiblement plus désordonnée dans l'alliage liquide $In_{80}Se_{20}$ que dans l'Indium liquide pur (premier pic plus large) ; la position du premier maximum est cependant très comparable. A cette position, seul un faible pic est perceptible dans le liquide InSe. Dans ce dernier cas, la quasi-disparition du premier pic In-In s'est accompagnée d'une redistribution dans la région r $\sim$ 4 Å. Vraisemblablement, on peut supposer que le premier pic (à $\sim$ 2.8 Å) disparaît complètement aux plus hautes concentrations en Sélénium (comme dans le solide In_2Se_3). Cette affaiblissement des corrélations In-In s'accompagne par ailleurs d'un très fort renforcement des

corrélations In-Se : le premier pic de $g_{InSe}(r)$ s'est considérablement affiné et son maximum s'est rapproché d'environ 0.15 Å de la concentration x = 20 à x = 50 % en Sélénium (figure 3.30). Dans InSe liquide, la position de ce maximum ($\sim$ 2.6 Å) est très proche de la distance InSe des phase solides (2.64 Å), laissant penser que la liaison InSe reste de nature très covalente dans le liquide. L'évolution de la conductivité électrique dans ces systèmes (figure 3.1 page 75) est de toute évidence très corrélée aux évolutions de ces pics.

L'étude des concentrations intermédiaires entre x = 20 et 50 % en Sélénium est en cours. Il est apparu dans les résultats présentés (position du seuil d'absorption, spectres EXAFS, g(r)) un certain nombre d'indications d'une structuration importante dans le liquide InSe, qui résulte (d'après l'importante diminution de la conductivité électrique dans ce domaine) d'une localisation forte des électrons. Il sera intéressant de voir si l'allure discontinue de la conductivité à l'approche de la concentration 50 % (diminution s'accentuant à partir d'environ 30 % et jusqu'à environ 60 % en Sélénium) est corroborée par une accentuation de l'évolution du premier pic de $g_{InSe}(r)$ ou de la diminution du premier pic In-In (*i.e.* de voir dans quelle mesure un écart à la linéarité est décelable dans l'évolution de ces pics en fonction de x).

Étude à haute pression et haute température du liquide InSe

Nous nous tournons maintenant vers une étude du liquide InSe en conditions de haute pression et haute température (HP-HT). L'application de conditions extrêmes est supposée conduire à une métallisation du système. Les conditions requises et la possibilité de détecter expérimentalement ses effets sont des questions auxquelles s'intéressent cette étude.

3.5 Étude HP-HT expérimentale

Préparation des échantillons

Les échantillon liquides ont été obtenus par fusion de l'échantillon solide InSe. **Les échantillons solides ont été préparés par le professeur V. Muñoz-Sanjose et D. Martinez-Garcia (Departament de Física Aplicada i Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, Espagne).**

3.5.1 Dispositif expérimental utilisé pour les études à hautes pressions

La presse *gros volume* Paris-Edimbourg

La presse *gros-volume*, type Paris-Edimbourg [189], est un dispositif haute pression-haute température qui a été développé[50] par l'équipe du Département des Hautes Pressions de Paris VI, en collaboration avec l'université d'Edimbourg (U.K.). Cette presse permet d'étudier des volumes d'échantillon relativement importants ($0.1 - 10$ mm^3) par rapport à d'autres dispositifs comme les cellules à enclumes de diamant ($\sim 10^{-3}$ mm^3). Le principe de fonctionnement est illustré figure 3.5.1. Une pompe à huile permet, de générer à la base du piston une surpression hydraulique. La partie haute pression est située entre deux enclumes en carbure de tungstène (CW) positionnées en vis à vis. Elles reposent sur des sièges, également en carbure de tungstène, dont le rôle est de transmettre la force générée par le piston sur les faces arrières des deux enclumes. Une surpression de fluide hydraulique de l'ordre de 1000 bar (0.1 GPa) transmise aux enclumes, permet de générer une pression statique entre les enclumes de l'ordre[51] de 10 GPa. Le développement des cellules du type Paris-Edimbourg a ouvert la possibilité d'explorer des régions étendues du diagramme de phase (P,T) (de 0 à $\sim$ 10 GPa et, approximativement 300 à $\sim$ 2000 K).

Dans la cavité haute pression est inséré l'échantillon et son environnement (joint haute pression, *four*, thermocouple, ...Voir la figure 3.32). Tous les matériaux sont constitués d'éléments légers pour limiter l'atténuation des rayons X. Les conditions de hautes températures sont réalisées en faisant passer un courant (de l'ordre de 100 A) dans un petit cylindre en graphite, jouant le rôle de *four*. L'espace échantillon, inférieur à 2 mm^3, est au centre d'une capsule de Nitrure de Bore (BN), elle-même insérée dans le *four*. Le faisceau de rayons X arrive latéralement sur le joint en bore-epoxy.

[50] Il s'agit d'un dispositif développé, à l'origine, pour réaliser des études de diffusion de neutrons ou rayons X.
[51] Cependant, la limite de rupture des enclumes en carbure de tungstène est d'environ 7 GPa.

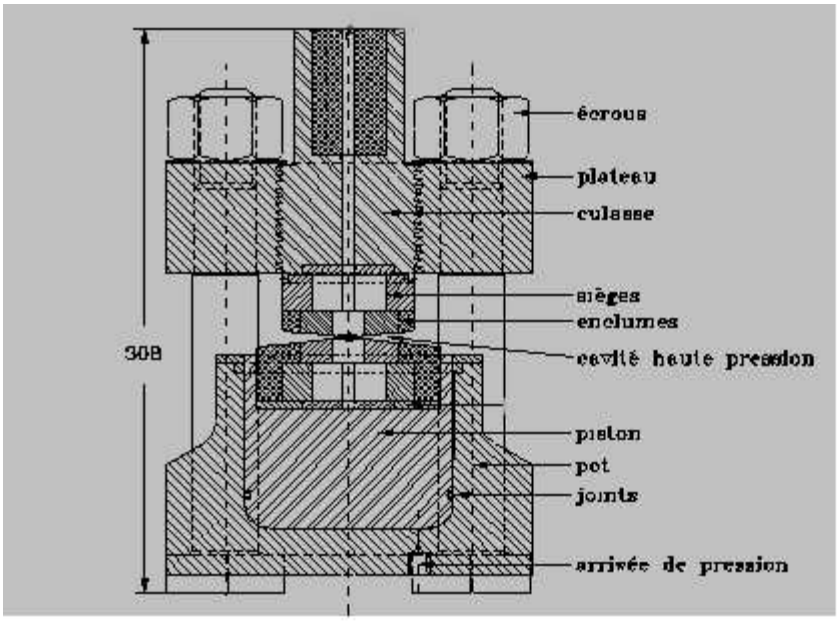

FIG. 3.31 – La presse Paris-Edimbourg (modèle V5). Voir la référence [189].

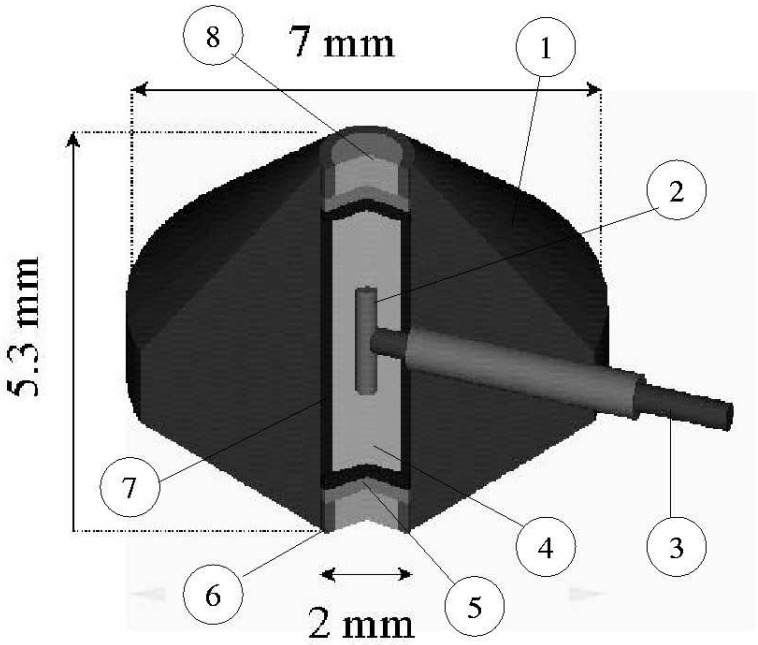

FIG. 3.32 – Détails de l'environnement de l'échantillon dans la presse Paris-Edimbourg (partie insérée dans la cavité haute pression de la figure 3.5.1). 1 : joint (Bore-époxy) ; 2 : échantillon + calibrant pression ; 3 : thermocouple et sa gaine de protection en acier ; 4 : capsule de Nitrure de Bore (BN) ; 5 : disque de Molybdène (Mo) ; 6 : contact électrique ; 7 : four (graphite) ; 8 : céramique isolante. (adapté de *E.S.R.F. Highlights 1997/1998*, p. 65, figure 74.)

Confinement des échantillons : la méthode *sarcophage*

Compte-tenu de l'absorption de l'environnement de l'échantillon et de l'échantillon lui-même, il n'est pas possible de remplir tout l'espace échantillon par le matériau InSe. Deux *échantillons* alternatifs ont été envisagés. Le premier consiste en un mélange d'une poudre d'InSe (obtenue par frittage à froid du solide) et d'une poudre de Nitrure de Bore (BN), afin d'obtenir après fusion d'InSe, un ensemble de gouttelettes du liquide InSe dans la matrice de BN. Le deuxième type d'échantillon tente de mettre à profit le caractère lamellaire d'InSe : une lamelle d'InSe solide (d'épaisseur comprise entre 30 et 100 μm suivant le seuil à étudier, In-K ou Se-K) est introduite entre deux demi-cylindres de BN. Pour ce faire, une encoche de la taille de la lamelle (moins d'un millimètre de largeur, trois-quatre millimètres de longueur ...) est effectuée dans l'un des demi-cylindres de BN, puis les demi-cylindres sont refermés sur la lamelle et le tout introduit dans l'espace échantillon (montage type *sarcophage*).

Malheureusement, certaines séries de mesures réalisées avec le premier type d'échantillon (type *poudre*) ont révélées que la poudre de BN donnait lieu à une réaction avec le liquide InSe[52]. Seuls les spectres acquis avec le montage type *sarcophage* sont donc présentés[53]. Le confinement du liquide entre les demi-cylindres n'a malheureusement pas toujours pu être maintenu, limitant le nombre de séries de mesures fructueuses.

3.5.2 Acquisition des spectres et calibration de la pression

Les spectres ont été enregistrés, comme pour l'étude des alliages $In_{100-x}Se_x$, sur la ligne EXAFS BM29 de l'E.S.R.F. à Grenoble. Nous avons bénéficié d'un montage original permettant l'acquisition simultanée des spectres en absorption avec des spectres de diffraction X [164] (schéma 3.33). Ce montage[54] a été réalisé par l'équipe italienne A. Filipponi, A. Di Cicco et S. De Panfilis (Université de Camerino) avec l'aide de J.P. Itié (Paris VI). Le montage de diffraction X a été utilisé dans un double objectif. D'une part, l'évolution des pics de diffraction du Nitrure de Bore (constituant la capsule de l'échantillon) permet de calibrer la pression. D'autre part, le suivi des pics de diffraction de l'échantillon solide en fonction des conditions thermodynamiques permet la détermination de la courbe de fusion. Dans la suite, les valeurs de la pression sont données à plus ou moins 0.5 GPa, approximativement.

Comme pour l'étude précédente des alliages $In_{100-x}Se_x$, des spectres d'absorption ont été acquis au seuil K de chaque élément. L'évaluation *in-situ* de la composition n'a pas été jugée nécessaire, compte-tenu du confinement imposé à l'échantillon dans la presse *gros-volume*.

[52] Dans les séries de mesures utilisant l'échantillon de type *poudre*, les spectres se sont avérés très différents de ceux acquis avec l'échantillon de type *sarcophage* et de ceux acquis à pression ambiante avec le montage de la section 3.2.2.

[53] dans le cadre de ce montage, la pollution par les demi-cylindres de BN en contact avec InSe est négligeable du fait du rapport volume/surface d'échantillon InSe beaucoup plus favorable que dans le cas du montage *poudre* (dispersion de gouttelettes dans la matrice de BN). Cette affirmation est vérifiée par la très grande similarité entre les spectres obtenus avec la méthode *sarcophage* et ceux obtenus avec la cellule en silice à pression ambiante (partie 3.2.2).

[54] Des photos de ce dispositif sont visibles dans la référence [164] et sur le site du projet : http ://www.aquila.infn.it/PURS008/

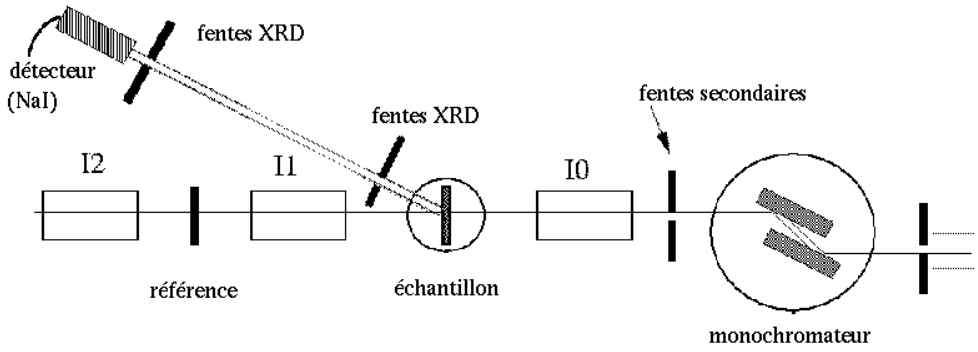

FIG. 3.33 – Schéma de principe du dispositif EXAFS-XRD utilisé sur la ligne BM29 de l'E.S.R.F. (schéma adapté de la figure 1 de la référence [164]). I_0, I_1 et I_2 correspondent aux chambres d'ionisation utilisées pour l'acquisition des spectres EXAFS (échantillon et échantillon-référence). La partie diffractée du faisceau (au niveau de l'échantillon) est collimatée par un système de fentes et est mesurée par un scintillateur. Le spectre de diffraction est obtenu par un balayage en énergie (via le monochromateur) à angle fixe. Un ensemble de 6 détecteurs-collimateurs, placés à différents angles, furent utilisés simultanément (pour augmenter l'échelle en **q** accessible). Voir la référence [164] pour plus de détails.

3.5.3 Conditions thermodynamiques explorées

Les expériences réalisées en phase liquide se sont avérées ardues en raison des problèmes liés au maintient de l'échantillon et à l'évolution de la température de fusion de InSe en fonction de la pression, jusqu'alors complètement inconnue : la pente du liquidus dans la région p-T explorée est de l'ordre de +100 à +150°C par GPa. La figure 3.34 présente les points thermodynamiques explorés dans le diagramme p-T : les températures et pressions les plus élevées étudiées sont de l'ordre de 1250°C, et 3.3 GPa respectivement.

Schématiquement, l'atteinte de la phase liquide a été réalisée en augmentant la pression dans la phase solide jusqu'à une valeur donnée puis en augmentant la température jusqu'à la fusion[55]. Lors de la montée en température, une acquisition régulière de spectres en diffraction X de l'échantillon est réalisée, et la température de fusion déterminée par la disparition des pics de diffraction. Cette acquisition en diffraction a, de plus, permis d'identifier l'apparition d'une transition phase dans le solide (phase I-phase II dans le schéma 3.34).

La phase II (haute température) a été observée (par diffraction X) dans des études précédentes [190, 191] dans un état métastable (*i.e.* en amenant en condition ambiante, par des trempes, la structure obtenue en portant l'échantillon à 250 – 350°C, sous une pression de 4-5 GPa)[56]. La région étudiée dans ces études est représentée (par un rectangle en pointillés) dans la figure 3.34. L'extrapolation du point de transition obtenue dans notre étude à 1 GPa (450°C) et du point à 4 GPa (250°C) des études précédentes [190, 191] par une droite fournit une hypothétique ligne de coexistence dans le

[55]En fait, l'augmentation de la température induit une légère diminution de la pression (relaxation des contraintes) et pour cette raison, la valeur de la pression est régulièrement ré-évaluée par l'acquisition de spectres de diffraction X (pics du BN).

[56]Nous avons vérifié par l'indexation des pics de diffraction les plus intenses que la phase que nous avons rencontré *in-situ* est bien la même phase que celle obtenue par les auteurs [191] de manière métastable.

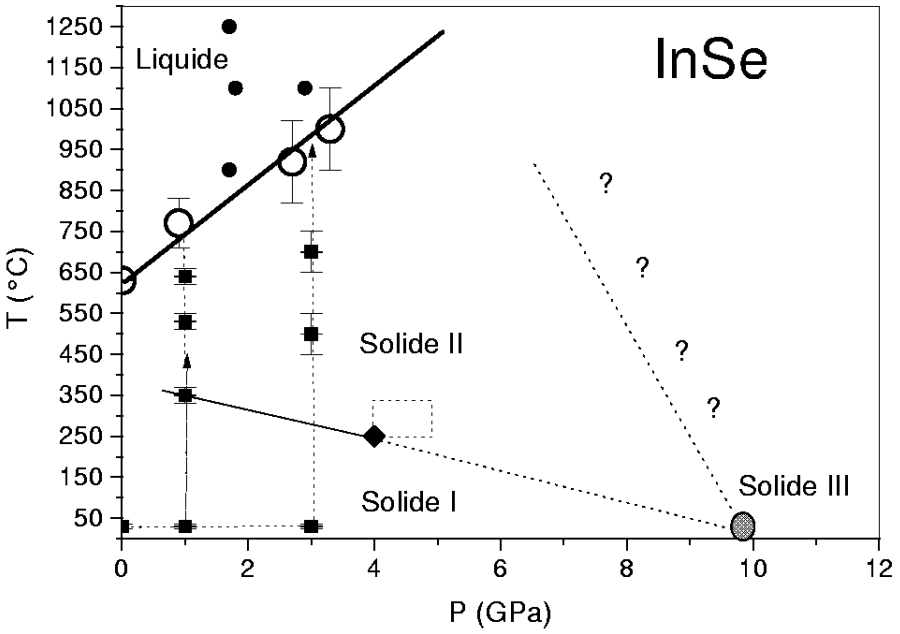

FIG. 3.34 – Représentation schématique des points thermodynamiques p-T explorés dans les phases solides I et II et dans la phase liquide (les pression et température les plus élevées sont de l'ordre de 3.3 GPa, et 1250°C, respectivement.). Les points à la fusion sont indiqués par les cercles vides, le liquidus (interpolation de ces points) est schématiquement représenté par le trait plein. Le rectangle en pointillés (250 – 350°C, 4-5 GPa) représente la région étudiée de la phase II dans les références précédentes [190, 191]. La phase III à environ 10 GPa (température ambiante) est également indiquée ; la transition phase II-phase III est complètement inconnue (de même que l'éventuelle existence d'un point triple entre les trois phases solides).

domaine 1-10 GPa, qui se termine grossièrement à température ambiante à 10 GPa. En ce point, la phase III (de type NaCl) est observée [143].

Notre étude indique que dans le domaine 1-3 GPa, la phase II (haute température) perdure jusqu'à la phase liquide (la courbe de coexistence II-III reste donc complètement inconnue). On note de plus, qu'une extrapolation linéaire de la droite de transition I-II jusqu'à 0 GPa indiquerait que la coexistence solide I-liquide n'existe pas (une montée en température à pression ambiante serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse).

La structure de la phase II (déterminée par diffraction de rayons X dans les études précédentes [190, 191]) est monoclinique[57]. Concrètement, dans la phase II une partie des liaisons In-In n'est pas orientée de la même façon[58] que dans la phase I. Le caractère lamellaire de la phase I est donc partiellement perdu dans la phase II. Quoi qu'il en soit, l'ordre local (limité aux premiers voisins) est très similaire dans les deux phases [191].

3.5.4 Spectres à hautes pressions et hautes températures

Dans l'optique d'une présentation qualitative et comparative, les spectres présentés ont été extraits à l'aide du code AUTOBK [167] (méthode type *filtre de Fourier*)[59].

On notera que le signal sur bruit dans cette série de signaux est sensiblement plus important que dans celle de l'étude précédente des systèmes $In_{100-x}Se_x$ (du fait d'une absorption des rayons X par le dispositif Paris-Edimbourg plus importante que celle du dispositif décrit dans la partie 3.2.2).

Concernant la phase liquide, les spectres se sont avérés très similaires entre eux dans l'ensemble de la région p-T explorée ($1. \leq p \leq 3.$ GPa, $800 \leq T \leq 1250^{o}C$) : une faible réduction d'amplitude des signaux sous l'effet de l'augmentation de la température est perceptible, l'augmentation de pression ne fait pas apparaître d'effets significatifs, dans la barre d'erreur expérimentale. Une comparaison (au seuil de chaque élément) de quelques spectres avec ceux obtenus à pression ambiante est présentée figure 3.35.

La figure 3.36 montre une comparaison du dernier spectre acquis en phase solide (avant la fusion) avec un spectre acquis en phase liquide. La ressemblance de ces spectres est forte, illustrant la similitude de l'ordre local dans ces deux phases. Plus précisément, on peut noter que les spectres au seuil K du Sélénium sont quasiment indiscernables (dans le bruit expérimental), ceux acquis au seuil de l'Indium diffèrent dans la région $k \lesssim 6$ Å^{-1}. D'après les observations de la partie 3.4 sur les régions en k où sont dominantes les différentes contributions au signal EXAFS, on peut conclure de la figure 3.36 que la contribution In-Se est identique dans le solide II et le liquide (dominante au seuil K du

[57] Le groupe d'espace B2/m (C^3_{2h}) lui a été attribuée dans la référence [192].

[58] La structure des lamelles dans la phase II peut être considérée comme intermédiaire entre celle de InSe I et celle de GaTe, la différence essentielle de GaTe par rapport à InSe I résidant dans le fait qu'un tiers des liaisons Ga-Ga sont disposées parallèlement aux plans atomiques [144].

[59] L'extraction du fond atomique dans les phases solides est quasi-indépendante de la méthode utilisée (filtre de Fourier, ensemble de fonctions analytiques), l'importance du signal structural permettant l'obtention de résultats robustes. Dans la phase liquide, le deuxième type de méthode (fonctions analytiques) est à priori préférable pour une meilleure prise en compte des excitations multi-électroniques. Cependant, au niveau d'une comparaison qualitative entre spectres, la première méthode, plus rapide et plus facilement *systématisée*, est suffisante. L'étude précédente des systèmes $In_{100-x}Se_x$ ainsi que l'étude de quelques uns des spectres présentés montre que les différences sont marginales pour $k \geq 5$ Å^{-1}.

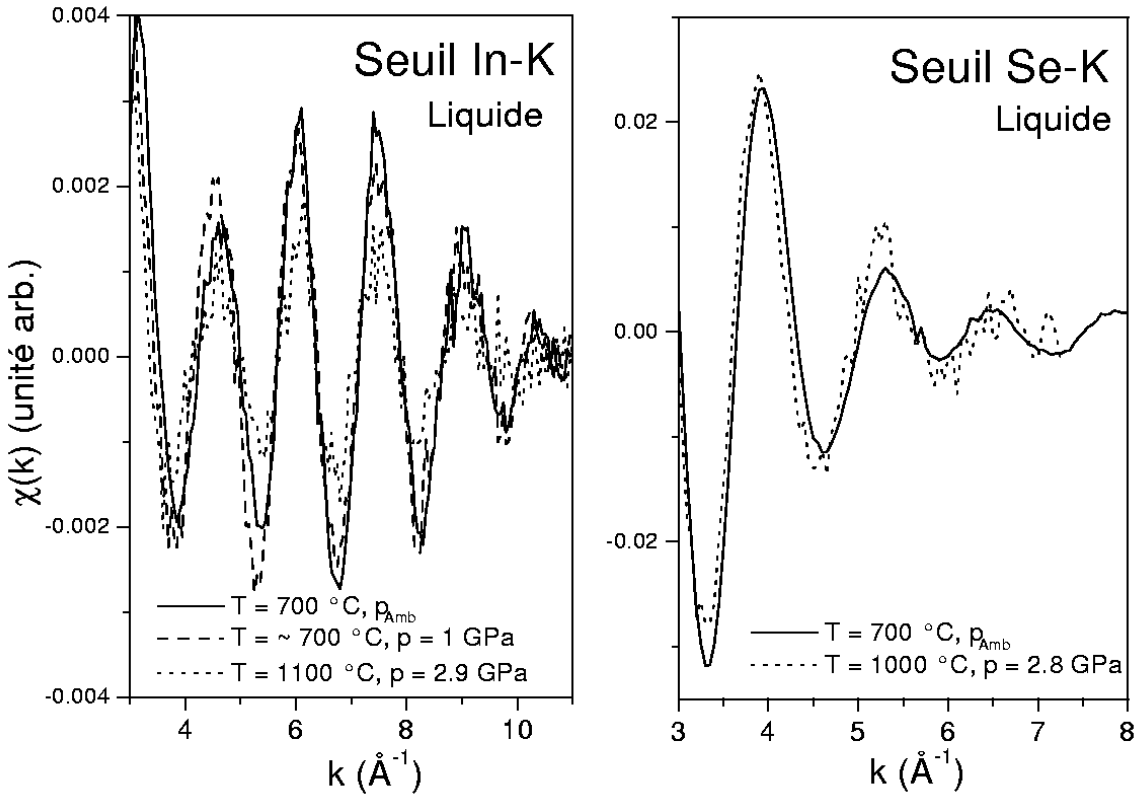

FIG. 3.35 – Exemples de spectres EXAFS obtenus dans la phase liquide de InSe dans des conditions de haute température et pression avec les spectres obtenus à pression ambiante de la partie 3.1.3. Figure de gauche : seuil K de l'Indium ; figure de droite : seuil K du Sélénium.

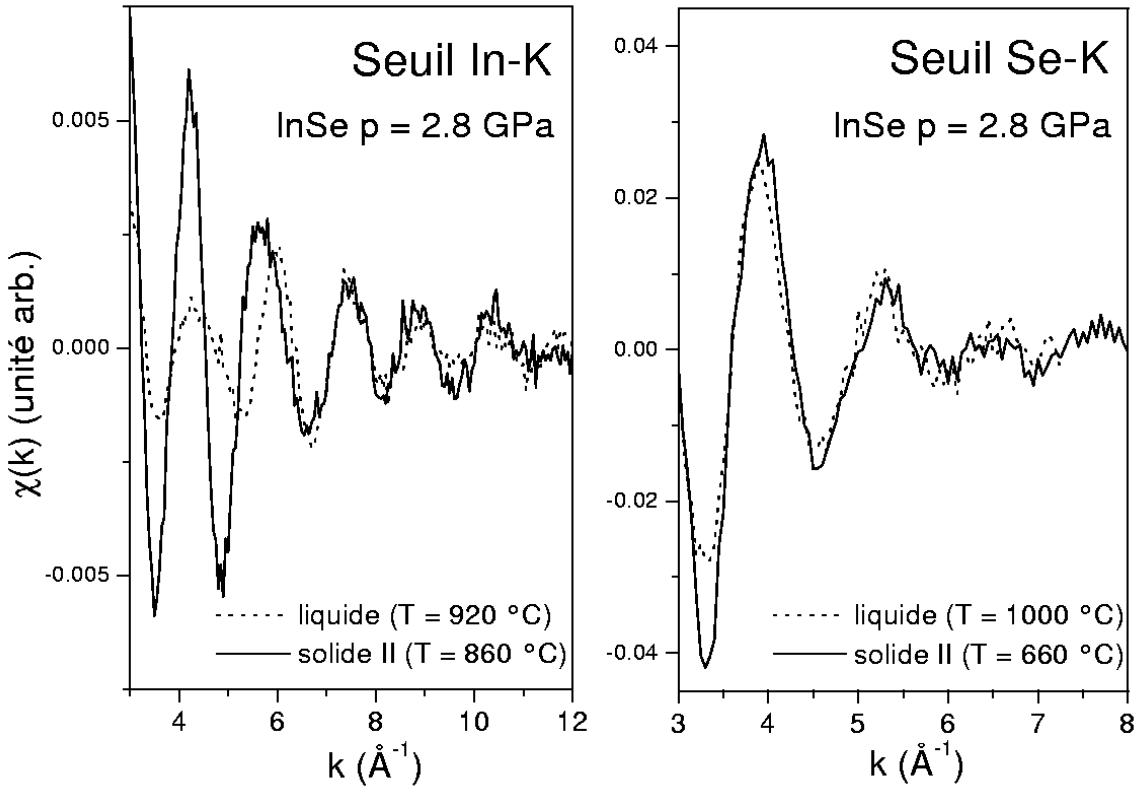

FIG. 3.36 – Comparaison de spectres EXAFS obtenus dans la phase solide II (avant fusion) et dans la phase liquide (près de la fusion) de InSe. Figure de gauche : seuil K de l'Indium ; figure de droite : seuil K du Sélénium.

Sélénium et pour les grandes valeurs de k au seuil de l'Indium) et que la contribution In-In s'atténue fortement en phase liquide (région bas-k du seuil de l'Indium).

Dans la partie 3.1.3, la phase solide évoquée est la phase I. Or comme il l'a été dit auparavant, il est possible qu'il n'existe pas, même à pression ambiante, de coexistence possible entre le solide I et le liquide (mais seulement entre la phase solide II et le liquide). Quoi qu'il en soit, les phases solides I et II ne diffèrent que peu au niveau de l'ordre local, comme il l'est illustré dans la figure 3.37 : l'allure des signaux est très comparable, les différences sur les amplitudes des signaux sont attribuables à l'effet de la température.

Au final, la phase liquide ne montre pas de signes évidents d'une éventuelle évolution vers la métallisation. Nous allons maintenant utiliser les simulations de dynamique moléculaire, pour explorer les évolutions du système dans des conditions plus extrêmes que celles étudiées expérimentalement. Les possibilités de détecter expérimentalement ces évolutions seront discutées (dans la partie 3.6.1).

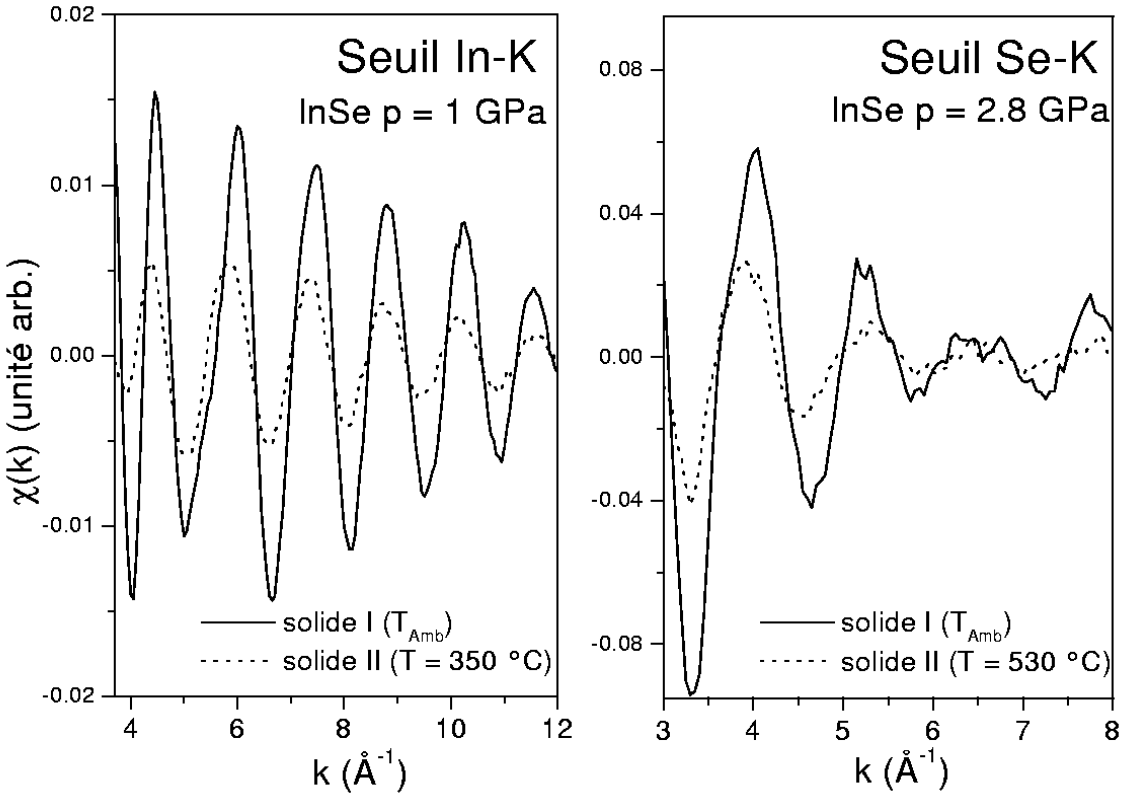

FIG. 3.37 – Comparaison de spectres EXAFS obtenus dans la phase solide I et dans la phase solide II le long d'une même isobare. Figure de gauche : seuil K de l'Indium ; figure de droite : seuil K du Sélénium.

3.6 Simulations du liquide $In_{50}Se_{50}$ en conditions de haute pression et haute température

Nous utilisons maintenant les simulations AIMD pour explorer les effets de la température et de la pression sur la structure et les propriétés électroniques du liquide InSe, et ce dans un domaine p-T plus étendu que celui couvert par les expériences décrites précédemment.

Le but de cette partie est prospectif : si évolution (de la structure) il y a, celle-ci peut-elle donner lieu à des changements détectables expérimentalement ?

Cette étude se veut qualitative : les temps de simulation utilisés aux points thermodynamiques étudiés sont très courts (afin de suivre les possibles évolutions dans une large gamme de température et pression) et l'emploi de conditions aux limites périodiques peut limiter sévèrement les chances d'observation de certains types d'évolutions du système (cet usage exclut, par exemple, une démixion du système). De plus, il n'est pas dit que les conditions de température et pression explorées numériquement correspondent strictement aux conditions expérimentales (cela est même peu vraisemblable)[60].

Détails techniques

Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble canonique (N,V,T). La pression désirée est donc atteinte en re-dimensionnant la boîte de simulation (il s'est avéré que l'évolution de la pression d'équilibre avec la taille de boîte suit très bien une équation d'état de type Murnaghan [193, 194]). L'équilibration du système nécessite typiquement 3 ps. Puis les résultats présentés sont échantillonnés sur 1 ps (4 ps au plus). Du fait du faible nombre de particules dans la boîte, les fluctuations de la pression instantanée sont importantes (de l'ordre de 1 GPa). La pression moyenne est néanmoins stable. Le caractère liquide du système est vérifié en suivant l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen des particules. Compte-tenu du bon accord entre résultats obtenus par la base DZP (13 orbitales par atome) et la base SZP (9 orbitales par atome) dans la gamme 1100-1500 K, toutes les simulations présentées dans cette partie ont été effectuées avec la base SZP, afin de réduire les temps de calculs.

La figure 3.38 indique schématiquement les points du diagramme P-T explorés *numériquement* (l'extrapolation linéaire de la courbe de fusion, déterminée à partir des mesures de diffraction et d'EXAFS dans la gamme 0-4 GPa, est indiquée. Voir la partie 3.5.3, page 118). Partant d'une simulation effectuée à haute température, 4000 K, et à 1 GPa (point A), la pression a été augmentée à température constante jusqu'à 12 GPa (point B). Ces conditions de température et pression sont difficilement accessibles expérimentalement (inaccessibles avec les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés) : le but de cette isotherme est d'étudier qualitativement l'influence de la pression dans un domaine de pression relativement important, tout en maintenant le système liquide. De plus, partant de A, la température à été progressivement diminuée jusqu'à 1000 K (point F). Cette variation de T (à volume constant) induit une variation de la pression moyenne (de environ 1 GPa à 4000 K à -1.5 GPa à 1000 K). Comme il l'a été dit dans la partie précédente, l'influence de la pression dans cette gamme est marginale ; en conséquence, la droite A-F sonde essentiellement les effets de la température. Une augmentation de pression a été réalisée le long de l'isotherme 2000 K en partant

[60] Et quand bien même ce serait le cas, il a été vu que les résultats des simulations réalisées dans la partie 3.1.3 présentent des défauts perceptibles par EXAFS (position du premier pic de $g_{InSe}(r)$).

du point I. Le choix de cette température résulte d'un compromis : les g(r) obtenues en I gardent une réminiscence de la structure près de la fusion (point F) ; néanmoins la température plus élevée en I permet ensuite d'aller plus haut en pression sans rencontrer le liquidus[61]. Les conditions explorées le long de I-J (2000 K, p $\lesssim$ 8 GPa) sont à la limite de ce qui est réalisable expérimentalement avec le dispositif gros volume que nous avons employé.

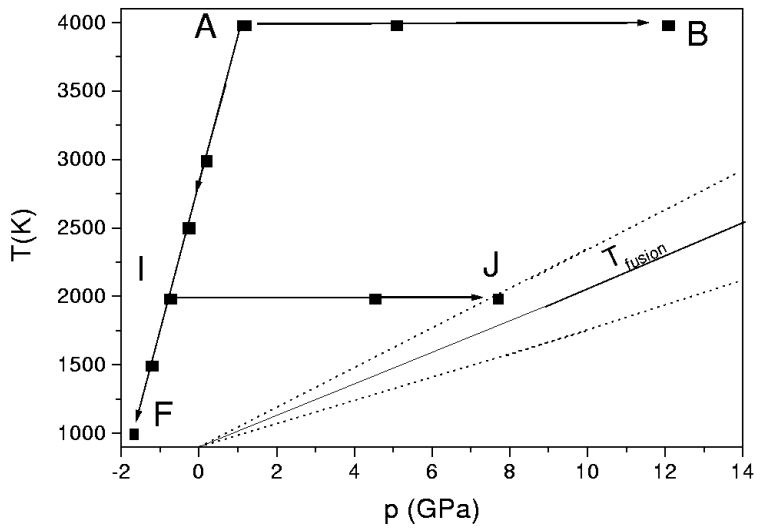

FIG. 3.38 – Points du diagramme p-T explorés par simulations numériques du liquide InSe. La droite T_{fusion} correspond à une extrapolation des points de fusion déterminés expérimentalement dans la gamme 0-4 GPa (les pointillés correspondent aux droites extrêmes passant par les barres d'erreurs).

Le tableau 3.4 résume les valeurs des tailles de boîtes et de densités utilisées aux points thermodynamiques auxquels nous faisons référence.

TAB. 3.4 – Longueur de la boîte de simulation (en Å) et densité (en atome/$Å^{-3}$) pour quelques points T,p étudiés.

	L	ρ
4000 K, 0 GPa	12.61	0.032
4000 K, 5 GPa	12.0	0.037
4000 K, 12 GPa	11.5	0.042
2000 K, -1 GPa	12.61	0.032
2000 K, 4.5 GPa	11.75	0.037
2000 K, 8 GPa	11.5	0.042
1000 K, -1.5 GPa	12.61	0.032

[61] Compte-tenu de l'utilisation de conditions aux limites périodiques de géométrie cubique, la cristallisation du système est très peu vraisemblable (la *surfusion* du système est exacerbée). Le liquide serait dans un état de type surfondu.

Résultats : structure

Les g(r) partielles et totales obtenues aux points A, I et F (T=4000, 2000 et 1000 K à p $\sim$ 0 GPa) sont présentées figure 3.39, avec leur nombre de coordination *courant* correspondant[62]. L'effet le plus notable de la température est la redistribution, à haute température, des corrélations anion-anion et cation-cation (marquée vers 4 Å à 1000 K) aux faibles valeurs de r. Ces corrélations sont uniformément plates à 4000 K ; leur *front* s'est avancé de près de 1 Å. Le premier pic de la partielle $g_{InSe}(r)$ s'élargit sensiblement à hautes températures mais sa position moyenne n'évolue pas. Afin de quantifier les changements avec la température du nombre local de voisins, les nombres de coordination moyen du tableau 3.5 ont été définis en utilisant comme limite d'intégration une valeur fixe (cette valeur, 3.4 Å, correspond au premier minimum de la G(r) totale à 1000 K).

L'augmentation des liaisons homopolaires (In-In et Se-Se) à haute température traduit une augmentation du *désordre chimique*, et vraisemblablement une évolution vers un état plus métallique. La coordinence moyenne Z n'évolue néanmoins que faiblement[63].

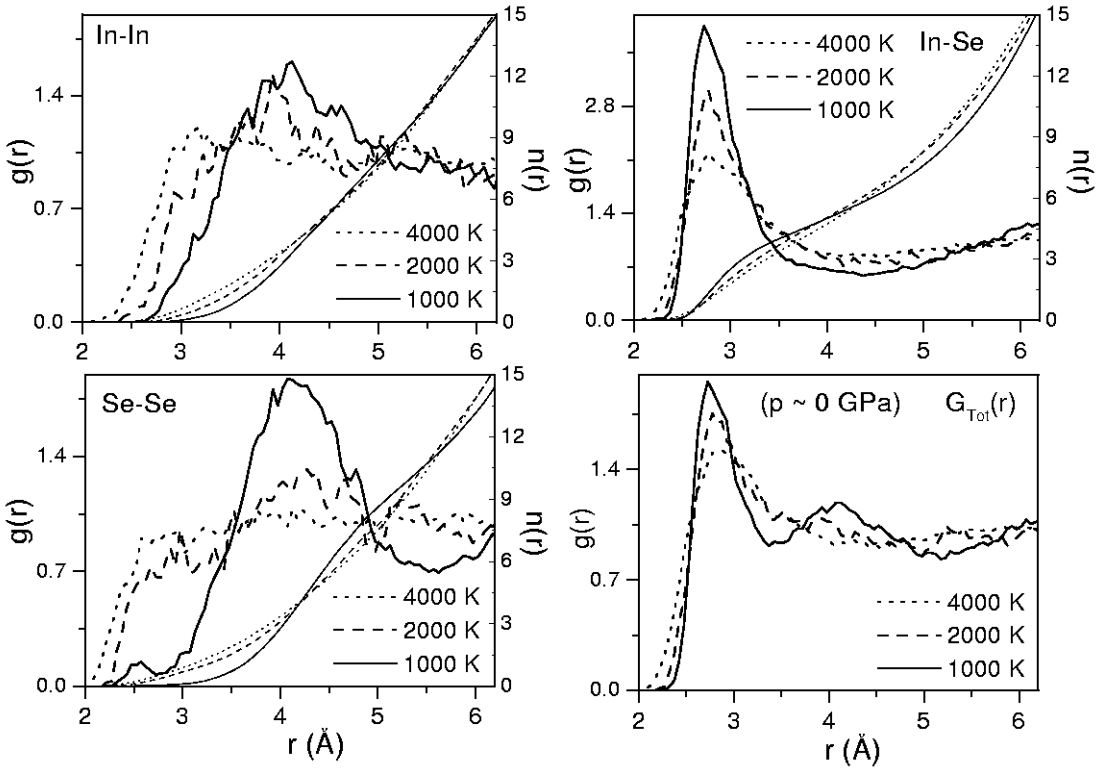

FIG. 3.39 – fonctions de distribution radiale partielles et nombres de coordination moyen obtenus des simulations du liquide InSe à T = 4000, 2000 et 1000 K, à p $\sim$ 0 GPa (échantillonnés sur 4., 1. et 4.5 ps, respectivement).

[62]Dans les $g_{InIn}(r)$, l'épaulement vers 3.0 Å (présenté figure 3.13, page 97) n'est pas visible à 1000 K du fait de l'utilisation, dans ces calculs, d'une base moins précise (SZP). Cet épaulement est ici *noyé* dans un continuum. Quoi qu'il en soit, cette différence (entre les résultats obtenus avec la base SZP ou DZP) est insignifiante (les nombres de coordination courants sont quasiment identiques).

[63]La coordinence moyenne est :

$$Z = (N_{InSe} + N_{InIn} + N_{SeIn} + N_{SeSe})/2., \tag{3.12}$$

où les N_{XX} sont les nombres de premier voisins.

TAB. 3.5 – Nombres de coordination moyen N_{XX}, obtenus par intégration des g(r) partielles jusqu'à r = 3.4 Å, et coordinence moyenne dans le liquide InSe à T = 1000, 2000 et 4000 K (p ∼ 0 GPa).

	N_{InIn}	N_{InSe}	N_{SeSe}	Z
1000 K	0.7	3.7	0.6	4.35
2000 K	1.1	3.4	1.3	4.60
4000 K	1.6	3.1	1.7	4.75

L'application de hautes pressions accentue de manière encore plus forte la présence d'atomes de même type dans le voisinage de chaque espèce : un premier pic se prononce (vers 3 Å) dans les g(r) partielles In-In et Se-Se à haute pression (figure 3.40 à 4000 K). La g(r) partielle InSe reste elle quasiment inchangée[64]. Des effets similaires (non montrés) sont observés le long de l'isotherme 2000 K (dès 4.5 GPa, un deuxième pic devient apparent dans toutes les partielles, vers 5.5 Å). L'augmentation des coordinences moyennes (tableau 3.6) est significative.

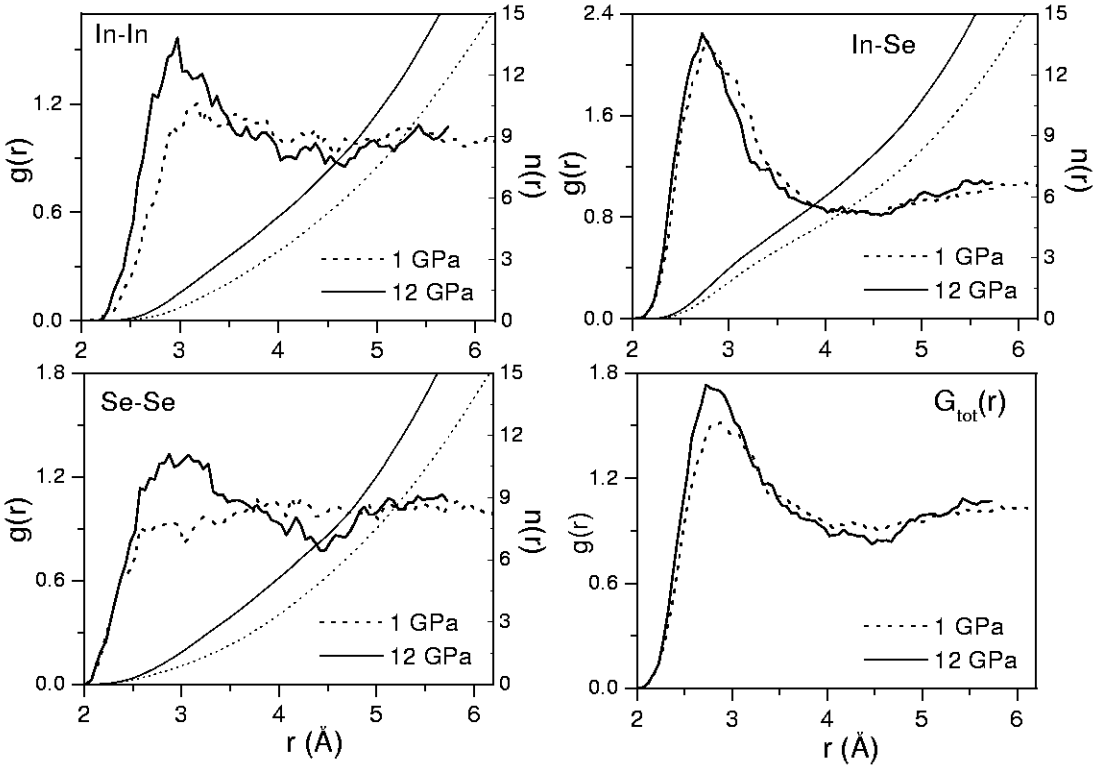

FIG. 3.40 – fonctions de distribution radiale partielles et nombres de coordination moyen obtenus des simulations du liquide InSe à T = 4000 K et p = 1, 12 GPa (échantillonnés sur 4. et 2.5 ps, respectivement).

Finalement, la figure 3.41 compare les résultats à haute pression et haute température (8 GPa, 2000 K ; 12 GPa, 4000 K) aux résultats près de la fusion (p ∼ 0, 1000 K).

Ainsi, on voit que l'application de haute pression et/ou température affecte principalement les partielles In-In et Se-Se, ces distributions donnant lieu, près de la fusion, à des pics assez éloignés et

[64]Notez, que la similitude des g(r) *cache* une évolution non négligeable des nombres de coordination, du fait des différentes densités.

TAB. 3.6 – Nombres de coordination moyen N_{XX}, obtenus par intégration des g(r) partielles jusqu'à r = 3.4 Å, et coordinence moyenne dans le liquide InSe à (T = 4000 K ; p = 1, 5, 12 GPa) et (T = 2000 K ; p = 0, 4.5, 8 GPa).

	N_{InIn}	N_{InSe}	N_{SeSe}	Z
4000 K, 1 GPa	1.6	3.1	1.7	4.75
4000 K, 5 GPa	2.4	3.5	2.3	5.85
4000 K, 12 GPa	2.9	4.0	3.0	6.95
2000 K, 0 GPa	1.1	3.4	1.3	4.60
2000 K, 4.5 GPa	2.1	4.3	2.1	6.40
2000 K, 8 GPa	2.4	4.6	2.5	7.05

à une structure relativement *ouverte*. La différence de comportement de la partielle InSe illustre le caractère très covalent de la liaison In-Se : elle n'évolue pas sous pression (la distance In-Se étant déjà à la fusion proche de la somme des rayons atomiques, 2.7 Å), et persiste significativement sous l'effet de hautes températures. Ces différents aspects (persistance de la liaison In-Se, évolutions importantes des liaisons In-In et Se-Se) confortent le caractère quasi-moléculaire du liquide InSe à la fusion : l'effet des hautes températures et plus particulièrement des hautes pressions tend à *uniformiser* le système en rapprochant les unités tétraèdriques In-Se.

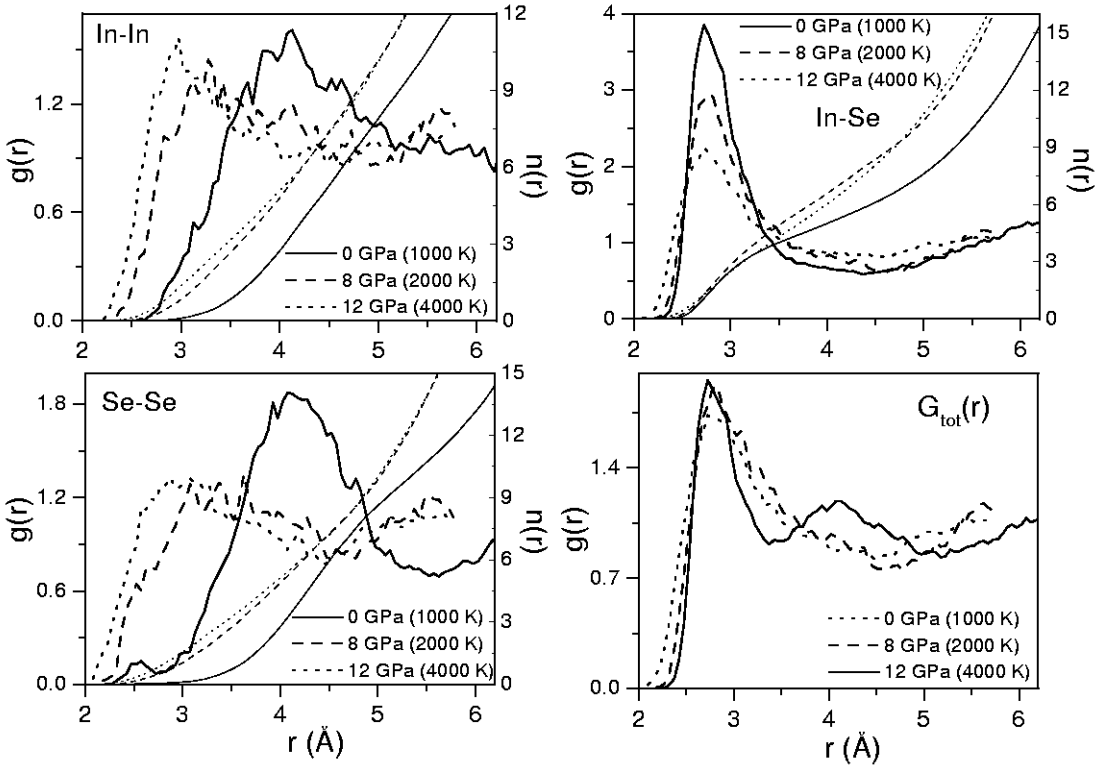

FIG. 3.41 – fonctions de distribution radiale partielles et nombres de coordination moyen obtenus des simulations du liquide InSe en conditions de haute température et haute pression (T = 4000 K, p = 12 GPa et T = 2000 K, p = 8 GPa) comparés aux résultats près de la fusion (T = 1000 K, p ∼ 0 GPa) (échantillonnés sur 4., 1., et 4.5 ps respectivement).

Résultats : propriétés électroniques

L'augmentation de température entre F (1000 K) et I (2000 K) donne lieu à une redistribution progressive des niveaux électroniques situés dans les bandes de valence et conduction, qui a pour effet de remplir le pseudo-gap (au niveau de Fermi). Pour les températures plus élevées, la redistribution est telle que le niveau de Fermi ne se situe plus dans un minimum local de la densité d'états (eDOS) (figure 3.42). La position moyenne du niveau de Fermi ne bouge pas, dans la barre d'erreur, entre 1000 et 4000 K. L'augmentation de pression entre I et J (0 et 8 GPa) ou A et B (1 et 12 GPa) accentue cette redistribution, et lui donne une allure quasi-parabolique. De plus, l'augmentation de pression a pour effet de déplacer la position moyenne du niveau de Fermi aux plus hautes énergies (de l'ordre de + 0.4 eV entre 0 et 12 GPa).

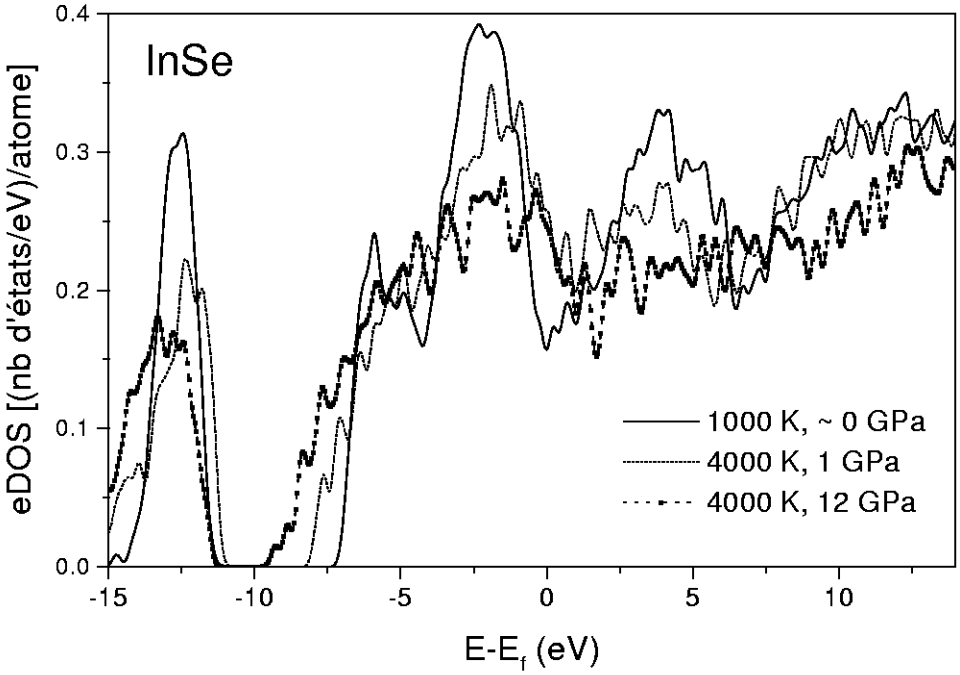

FIG. 3.42 – Densité d'états électroniques moyenne (obtenue à partir de 3 à 5 configurations régulièrement espacées) du liquide InSe à haute température (T = 4000 K, p = 1 GPa) et à haute pression (T = 4000 K, p = 12 GPa) comparés aux résultats près de la fusion (T = 1000 K, p $\sim$ 0 GPa). La référence en énergie, E_f, est la position moyenne du niveau de Fermi.

Il y a donc bien métallisation progressive du système sous l'effet de l'application des hautes températures et/ou pression, dans le domaine étudié.

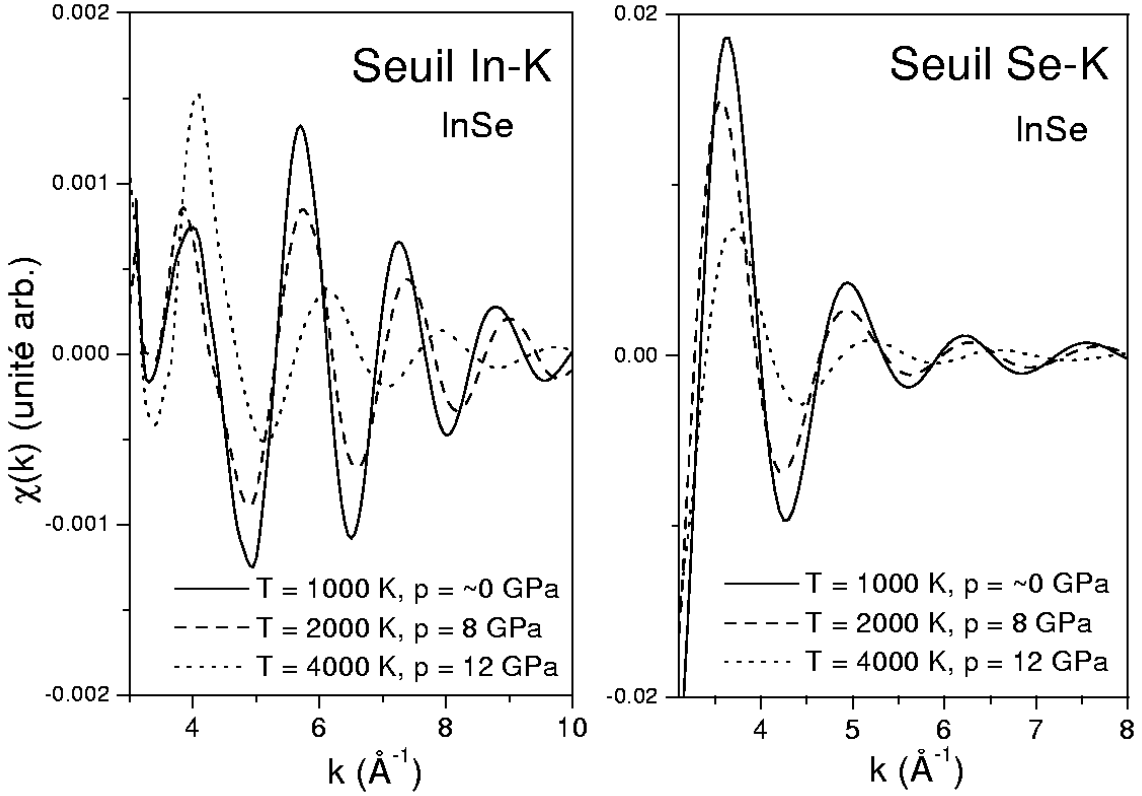

FIG. 3.43 – Spectres MD-EXAFS obtenus à partir des g(r) de la figure 3.41, page 128. Figure de gauche : seuil K de l'Indium ; figure de droite : seuil K du Sélénium.

3.6.1 Combinaison MD-EXAFS

La figure 3.43 présente les spectres MD-EXAFS obtenus aux conditions de plus hautes pressions et températures (4000 K, 12 GPa et 2000 K, 8 GPa ; points B et J de la figure 3.38) et près du point de fusion (1000 K, ~ 0 GPa ; point F) à partir des g(r) de la figure 3.41, page 128.

L'évolution des spectres entre 0 et 8 GPa est relativement modeste, nettement plus importante, aux deux seuils, entre 8 et 12 GPa. On peut noter que les g(r) utilisées pour générer ces signaux présentent une évolution continue (affaiblissement du pic InSe, apparition progressive de liaisons homopolaires In-In et Se-Se) sur l'intervalle 0-12 GPa. La forte différenciation du spectre EXAFS à 12 GPa est propre à des caractéristiques de la technique (sensibilité exponentiellement croissante à la partie bas-r des g(r)).

L'évolution entre 0 et 8 GPa serait sans doutes difficilement détectable expérimentalement. Celle entre 8 et 12 GPa, permet à priori une détection expérimentale.

Les signaux présentés dans la figure 3.43 doivent être considérés à leur juste valeur (qualitative) : ces spectres ne sont pas donnés dans le but d'être confrontés à des résultats expérimentaux (il a été vu dans la partie 3.4 que les simulations fournissent une description imparfaite de la contribution In-Se, dominante dans le signal ; de plus les valeurs T,p de la simulation ne correspondent pas nécessairement aux valeurs de ces paramètres qui seraient mesurées expérimentalement).

Néanmoins, ils permettent de comprendre qualitativement les limites de l'information qui peut

être obtenue par EXAFS sur ce système : dans un domaine relativement important de température et pression, l'évolution du signal EXAFS (aux deux seuils d'absorption) est de l'ordre des incertitudes expérimentales. En ce sens, ces résultats numériques corroborent l'absence d'évolution observée dans les spectres expérimentaux pour la phase liquide (partie 3.5.4) entre 1 et 3.3 GPa.

On peut comprendre cette absence d'évolution en regardant les différentes contributions au signal :

- au seuil K du Sélénium, le signal est, dans toute la gamme de température et pression explorée, complètement dominé par la contribution In-Se (l'apparition progressive des liaisons homopolaires Se-Se ne donne pas lieu à une contribution EXAFS significative, la diffusion par l'Indium, élément plus lourd, étant plus importante). Or la liaison In-Se n'est que peu affectée par les conditions de haute température et l'est encore moins par les conditions de haute pression (voir les résultats des calculs de la partie 3.6) dans les domaines expérimentalement accessibles. Il est donc nécessaire de soumettre le système à des conditions importantes de température et pression pour observer des effets significatifs.
- Au seuil K de l'Indium, la contribution In-In est détectable ; malheureusement elle l'est essentiellement dans une région ($k \lesssim 6$ Å^{-1}) fortement affectée par les incertitudes d'extraction du signal qui rendent difficile une quantification précise.

Il est clair en conséquence qu'un suivi des effets éventuels de la métallisation du système sur sa structure dans des conditions extrêmes nécessite un couplage à d'autres techniques, par exemple aux techniques de diffusion de rayons X.

3.7 Conclusions

Les expériences EXAFS et simulations réalisées ont permis l'obtention de la structure complète des liquides $In_{80}Se_{20}$ et InSe à pression ambiante. Les fonctions de distribution radiale partielles ont été obtenues par l'ajustement du modèle fourni par les simulations aux spectres EXAFS. L'analyse par la même méthodologie des concentrations intermédiaires est en cours.

Il est apparu dans les résultats présentés (position du seuil d'absorption, g(r), densité d'états électroniques) des éléments permettant de corréler les propriétés structurales aux propriétés électroniques des systèmes $In_{100-x}Se_x$, en particulier à l'évolution de la conductivité électrique [161].

Dans le cas de InSe, la structure obtenue après ajustement reproduit parfaitement le facteur de structure obtenu par diffusion de neutrons [160]. En comparaison à GaSe, le liquide InSe présente des signes d'une structuration locale moins importante (premier pic métal-métal moins important, pic métal-Se plus large), ces différences étant cependant en limite de la sensibilité de l'EXAFS à l'ajustement du modèle.

Les spectres EXAFS présentés couvrent le domaine de concentration riche en Indium (limité à x=50 %). Il serait intéressant d'explorer l'autre région en concentration, riche en Sélénium. L'utilisation de l'EXAFS et de la diffusion anomale de rayons X peuvent être envisagées pour cette étude.

Enfin, l'étude prospective haute pression-haute température du liquide InSe (jusqu'à 4000 K et 8 GPa) montre, par simulations numériques, une évolution graduelle avec la température et/ou avec la pression de la structure du système (qui se traduit notamment par un renforcement des liaisons homopolaires) et qui l'amène dans un état métallique (eDOS quasi-parabolique). L'étude expérimentale (jusqu'à 3.3 GPa et 1250°C) ne présente pas d'évolutions notables des spectres EXAFS (dans la barre d'erreur expérimentale). L'utilisation combinée MD-EXAFS révèle que, en effet, les changements prédits par les simulations ne sont pas détectables expérimentalement compte-tenu du bruit affectant les signaux.

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre montre les difficultés sur le plan expérimental et théorique pour rendre compte des évolutions structurales et électroniques des systèmes semiconducteurs liquides.

Conclusion

Nous avons étudié l'ordre local de différents liquides dans des conditions de haute pression et/ou température. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des électrolytes aqueux (KBr, RbBr, CsBr), faiblement concentrés, en conditions dites supercritiques. Les changements de la structure d'hydratation ainsi que le degré d'appariement des ions ont été étudiés en combinant des expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS) et de dynamique moléculaire (MD). Une persistance notable du nombre de molécules d'eau autour des ions a été observée. Une quantification du degré d'appariement des ions en supercritique est proposé. La combinaison MD-EXAFS s'est avérée indispensable pour une exploitation rigoureuse des données EXAFS et a permis de réconcilier des contradictions apparentes dans la littérature entre résultats obtenus expérimentalement et théoriquement.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* sont amenées à jouer un rôle croissant dans la description des solutions aqueuses. Diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été testées dans le cas de l'eau et d'autres systèmes présentant des liaisons hydrogènes [195]. Un niveau de description satisfaisant est maintenant atteint, et les études de la solvatation d'ions en conditions ambiantes sont en train d'exploser. Néanmoins, les problématiques liées à l'appariement/complexation des ions ont été, pour l'instant, laissées de côté. Les temps nécessaires pour obtenir des statistiques satisfaisantes de ces événements sont actuellement hors de portée de l'approche CPMD *standard*. Le développement d'approches alternatives telles que les méthodes *d'ordre N* pourraient changer rapidement cette situation. Il serait alors intéressant d'utiliser ces techniques pour l'étude de l'évolution de l'hydratation et de l'appariement ionique en conditions supercritiques. La transférabilité de ce type de simulation, à priori supérieure à celles des simulations classiques, pourrait alors faire apparaître des résultats quantitativement, sinon qualitativement, nouveaux, notamment dans le cas des ions halogènes, très polarisables.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la structure et les propriétés électroniques des alliages liquides $In_{100-x}Se_x$ en combinant EXAFS et simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*. L'ensemble complet des fonctions de distribution radiale partielle des systèmes $In_{80}Se_{20}$ et InSe est présenté : ces fonctions ont été obtenues par un affinement du modèle structural fourni par les simulations grâce aux spectres expérimentaux EXAFS. Elles sont de plus consistantes, dans le cas de InSe, avec les expériences par diffusion de neutrons réalisées précédemment. Il s'agit de la première étude, du point de vue expérimental, permettant l'obtention des g(r) partielles dans ces systèmes. Les différences structurales entre les liquides $In_{80}Se_{20}$ et InSe ont été discutées et reliées à leur propriétés électroniques. Nous avons de plus discuté de la structure du liquide InSe en comparaison au système

liquide GaSe (étudié précédemment par simulations) et également en comparaison à sa phase solide. Une étude à haute-pression et haute température du système InSe ne montre pas de changements notables (dans les limites de détection expérimentales) de la structure obtenue à la fusion jusqu'aux conditions les plus élevées étudiées (3.3 GPa et 1250 ^{o}C). Les simulations *ab-initio* réalisées indiquent une évolution continue du système vers un état plus métallique sous l'effet des conditions de haute pression ou de haute température. Cette évolution est très graduelle et nécessite, pour être observable expérimentalement, d'aller au-delà des conditions explorées dans ce travail. Cette investigation est vraisemblablement réalisable dans le cadre des dispositifs expérimentaux actuellement disponibles. Au final, les résultats obtenus sur les systèmes étudiés en fonction des paramètres concentration, température et pression corroborent notre connaissance, encore partielle, des liens entre structure et propriétés électroniques. En ce sens, ce travail constitue une contribution, au travers des systèmes III-VI, à l'étude plus générale de ces mécanismes dans l'ensemble des systèmes *iono-covalents*.

Finalement, la méthodologie utilisée (la combinaison MD-EXAFS) tout au long de ce travail a permis l'obtention d'informations sur des effets fins, et ceci dans des conditions d'études *difficiles* (conditions de haute température/pression, systèmes désordonnés). Une force majeure de cette méthodologie réside dans la relative simplicité de mise en oeuvre des expériences EXAFS par rapport aux techniques traditionnellement utilisées (diffusion de neutrons ou de rayons X). L'utilisation des calculs de dynamique moléculaire permet l'exploitation des données EXAFS obtenues dans des systèmes dont on ne connaissait peu ou rien. De manière auto-consistante, les données expérimentales peuvent être utilisées pour affiner les potentiels d'interaction utilisés dans les simulations. Ce dernier point constitue clairement une perspective possible de ce travail, en particulier en ce qui concerne les interactions ioniques en milieu aqueux (chapitre 2).

Annexe A

Électrolytes aqueux : étude MD-EXAFS du désordre structural

Au cours de l'étude MD-EXAFS des solutions aqueuses réalisée dans le chapitre 2, nous avons vu qu'au final le signal EXAFS est, dans les conditions étudiées[1] et pour ces systèmes (ions monovalents), largement dominé par la contribution ion-solvant, les contributions ion-ion restant minoritaires (même dans les conditions supercritiques étudiées). La contribution majoritaire, Br-O, est suffisante pour reproduire le signal expérimental, et semble très bien décrite par le modèle utilisé dans les simulations.

Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du Brome en supercritique obtenue dans le cadre de cette étude ($N_{BrO} \sim 7$) revoit considérablement à la hausse la valeur précédemment publiée (autour de 2-3), obtenue par EXAFS [76]. Les signaux EXAFS obtenus dans la référence [76] sont pourtant très comparables à ceux présentés dans ce travail[2]. Cette partie a pour but de lever cette apparente contradiction.

Nous allons nous intéresser à l'effet du *désordre structural* en conditions ambiantes et supercritiques sur les spectres calculés. Nous verrons que son importance est telle que les méthodes d'analyse EXAFS traditionnellement utilisées[3] ne peuvent être utilisées fiablement dans ces solutions. Il en ressortira des considérations générales sur l'étude des systèmes désordonnés par EXAFS.

A.1 Génération de signaux MD-EXAFS à partir des configurations instantanées

A.1.1 Détails techniques

Les coordonnées atomiques obtenues par les simulations ont été sauvegardées toutes les 0.2 ps. Le temps total de simulation est de 800 ps dans tous les cas, à l'exception de KBr en supercritique pour

[1] $T \lesssim 450°C$, $\rho \gtrsim 0.4\ g.cm^{-3}$

[2] Le signal sur bruit dans [76] est sensiblement moins bon : les spectres ont été enregistrés au National Synchrotron Light Source, Brookhaven ; il s'agit d'un instrument de seconde génération.

[3] Rappelons que nous désignons par *classique* le fait d'ajuster le signal par une équation du type 1.13 ; voir aussi la discussion dans 1.1.5.

lequel ce temps fut doublé (1600 ps). Un ensemble de 4000 configurations (8000 pour KBr en SC) est ainsi obtenu. Chacune de ces configurations est alors utilisée pour extraire un *agrégat* de rayon donné, centré autour de chaque Brome (soit deux *agrégats* par configuration). Chaque *agrégat* ainsi obtenu a ensuite été utilisé pour générer un spectre EXAFS individuel à l'aide d'une automatisation de tâche faisant appel au code Feff6 [196] ou Feff8 [20]. Le premier (Feff6) permet un calcul rapide (dans une approximation dite de *Muffin-tin*[4]) des densités de charge électroniques. Le second (Feff8) calcule ces mêmes densités dans le cadre d'un calcul *ab-initio* auto-consistant. Ce dernier conduit à des temps de calculs très supérieurs (d'un facteur ~ 30) et n'a été utilisé qu'afin de vérifier l'influence des approximations introduites dans le premier cas.

La taille de *l'agrégat* est un paramètre important. Compte-tenu du caractère local de l'EXAFS, un rayon de l'ordre de 5 Å est suffisant pour prendre en compte l'ensemble des chemins de diffusion donnant lieu à une contribution significative. Cependant, il a été observé, dans le cadre des calculs utilisant l'approximation de *Muffin-tin*, qu'un rayon inférieur à 8 Å introduit des irrégularités dans le signal. L'origine de cet effet est attribuable, très vraisemblablement, à la manière dont le code construit les phases et amplitudes atomiques : pour économiser du temps de calcul, la détermination des potentiels atomiques (pour chaque espèce) n'est effectuée qu'une fois, en utilisant les coordonnées d'un atome de la configuration (le premier rencontré) ; pour que ces potentiels soient construits correctement il est essentiel que le voisinage de cet atome soit réaliste, d'où la nécessité d'introduire dans le calcul *les voisins des voisins*. De plus, il est nécessaire dans le cadre de ces calculs de supprimer les hydrogènes des molécules d'eau (les rayons de *Muffin-tin* pour ces petits éléments ne sont pas correctement calculés et induisent une distorsion du signal).

Ces conditions étant remplies, un très bon accord est observé entre les deux types de calculs, un exemple est donné, figure A.1, pour CsBr en conditions ambiantes (un résultat similaire est obtenu en conditions supercritiques).

Les codes Feff permettent facilement l'exploration des contributions faisant intervenir plus de deux chemins de diffusion (du photo-électron). La contribution des diffusions à trois chemins (supposée être la plus importante[5]) s'est avérée quasi-négligeable à l'ambiante comme en supercritique. La contribution Br-O-O équilatérale, suggérée dans la référence [104] à l'ambiante n'a donc pas été observée. Dans la suite, les signaux présentés ont été calculés dans le cadre de diffusions simples.

Enfin, un dernier point concerne le nombre de configurations et le temps d'échantillonnage nécessaires pour obtenir une convergence du spectre moyen obtenu. En conditions ambiantes, il est observé une très bonne reproductibilité de sous-ensembles échantillonnés sur 50 ps (satisfaisante dès 10 ps). En supercritique, ce temps caractéristique s'élève à environ 200 ps pour RbBr et CsBr, et au-dessus de 800 ps pour KBr. Ces temps plus élevés en supercritique sont dues à des fluctuations de période longue et d'amplitude importante liées à l'association-dissociation des ions.

[4]Pour chaque voisin de l'atome central, un potentiel sphérique est construit en imposant des contraintes de recouvrement entre potentiels des atomes voisins. Le potentiel à l'extérieur des sphères de *Muffin-tin* est constant.

[5]Il existe une autre contribution, due à une diffusion à quatre chemins, susceptible d'être non négligeable : celle faisant intervenir un hydrogène entre le Brome et l'Oxygène. Lorsque les trois éléments sont alignés, il est connu que l'hydrogène peut donner à un effet de *loupe*, en amplifiant et en décalant la phase de l'onde électronique rétrodiffusée [197]. Cet effet n'a pu être étudié du fait de calculs s'avérant intractables avec feff8, et du fait de la nécessité de supprimer les hydrogènes dans les calculs utilisant feff6. Néanmoins, dans les solutions aqueuses, cet effet n'a été perçu que dans de très rares cas, faisant intervenir des structures d'hydratation très rigides [198].

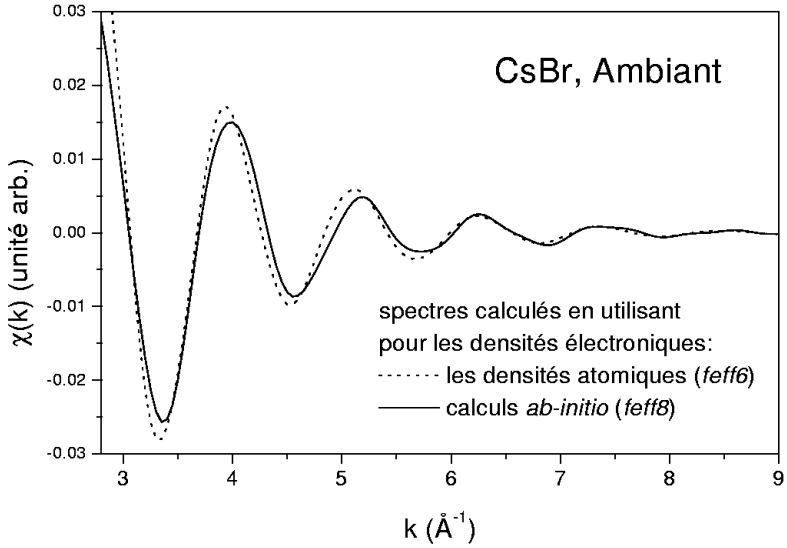

FIG. A.1 – comparaison de spectres MD-EXAFS calculés à partir des configurations (électrolyte CsBr en conditions ambiantes), en utilisant un calcul *ab-initio* des densités de charges électroniques ou un recouvrement standard de charges atomiques.

A.2 Comparaison des méthodes MD-EXAFS

Les signaux obtenus par moyenne des spectres individuels se comparent très bien à ceux obtenus, dans le chapitre 2, par intégration des g(r). Un exemple de cette équivalence est donné en conditions ambiantes et supercritiques pour RbBr dans les figures A.2 et A.3, respectivement. Un accord similaire est obtenu pour les autres électrolytes. Le type de potentiel atomique utilisé est le même dans les deux cas (Hedin-Lundqvist pour l'échange-corrélation). Les faibles différences perceptibles dans la région $k < 5$ Å sont donc, semble-t-il, attribuables à des différences intrinsèques aux méthodes : dans la méthode utilisant les g(r), les phases et amplitudes atomiques (équation 2.3) sont calculées une fois pour toute (par un développement de Taylor autour d'une position moyenne) ; dans la méthode utilisant les configurations, ces paramètres sont recalculés pour chaque configuration. Ces différences sont, quoi qu'il en soit, inférieures aux barres d'erreurs expérimentales.

A.3 Caractérisation du désordre structural

Dans la suite, nous nous intéressons à une comparaison de résultats entre conditions ambiantes et supercritiques. Ces résultats étant qualitativement indépendant de l'électrolyte considéré, nous choisissons de présenter les résultats obtenus avec RbBr (système étudié par EXAFS dans la référence [76]).

L'inspection des spectres individuels obtenus révèle l'existence de signaux très différents les uns des autres, à l'ambiante et en supercritique (voir un exemple, en supercritique, sur la figure A.4). Cette disparité des signaux, liée aux fluctuations de l'environnement local du Brome, est particulièrement importante en supercritique. En conséquence, le spectre *moyen* (obtenu par la moyenne des spectres individuels) est lui-même très différent de l'ensemble de ces spectres individuels.

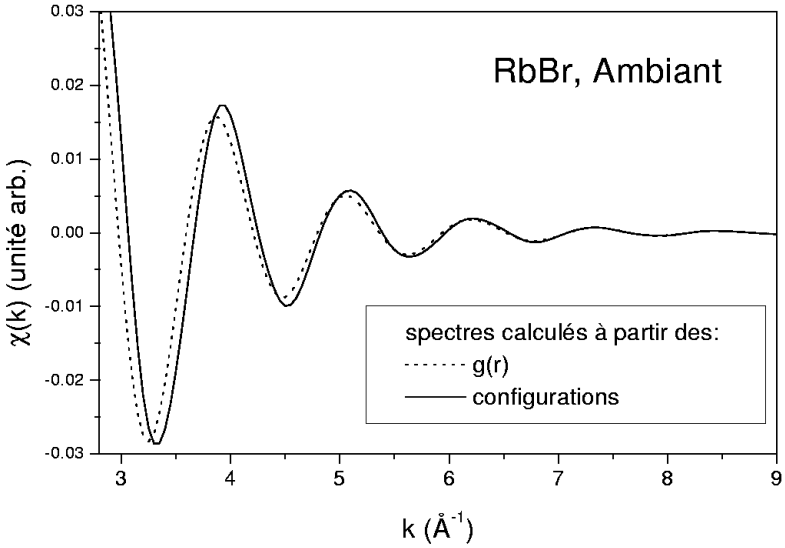

FIG. A.2 – comparaison des spectres MD-EXAFS calculés à partir des fonctions de distribution partielle (contributions $g_{BrO}(r) + g_{Br-cation}(r)$) et à partir des configurations pour l'électrolyte RbBr en conditions ambiantes.

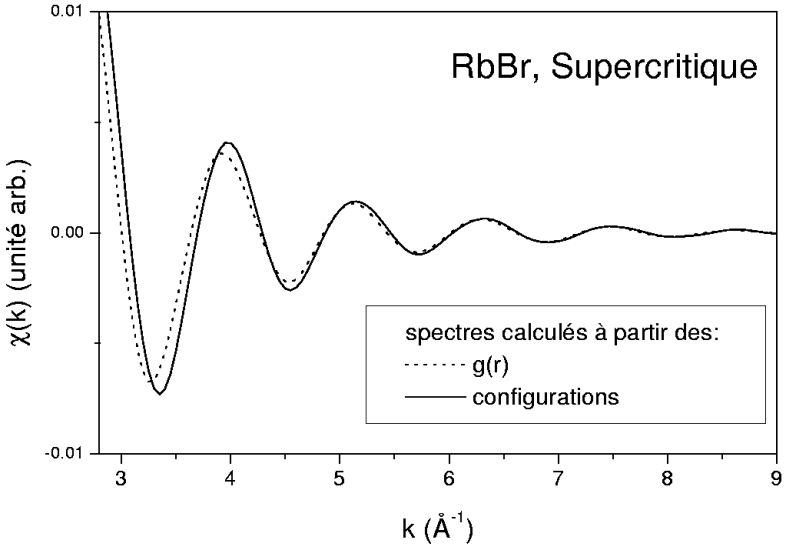

FIG. A.3 – comparaison des spectres MD-EXAFS calculés à partir des fonctions de distribution partielle (contributions $g_{BrO}(r) + g_{Br-cation}(r)$) et à partir des configurations pour l'électrolyte RbBr en conditions supercritiques.

Afin de quantifier cette disparité, un résiduel *normalisé*, R_j, a été calculé entre chaque signal individuel, $\chi_j(k)$, et le signal *moyen*, $\chi_{moyen}(k)$. Ce résiduel *normalisé* est défini par :

$$R_j = \sum_{k_i} \frac{(\chi_{moyen}(k_i) - \chi_j(k_i))^2}{(\chi_{moyen}(k_i))^2} \tag{A.1}$$

La sommation sur les points k a été limitée à l'intervalle dans lequel le signal structural est le plus important (3 Å$\leq$ k $\leq$

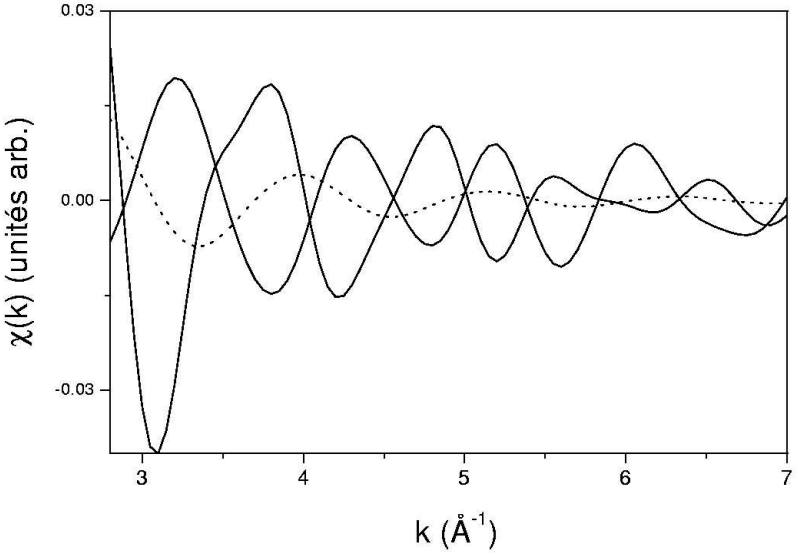

FIG. A.4 – Exemples de signaux individuels obtenus de deux configurations MD en supercritique. Ces configurations sont espacées de 0.6 ps ; le Brome a respectivement huit et dix voisins oxygène ainsi q'un ion Rb^+ dans sa première sphère de coordination (4.8 Å). Le signal total (obtenu par moyenne de 8000 signaux individuels) est également présenté en pointillés.

8 Å). La distribution des R_j obtenue en conditions ambiantes et supercritiques est présentée dans la figure A.5. En supercritique, cette distribution s'élargie considérablement (noter que l'échelle des abscisses est logarithmique), et sa valeur moyenne est significativement augmentée.

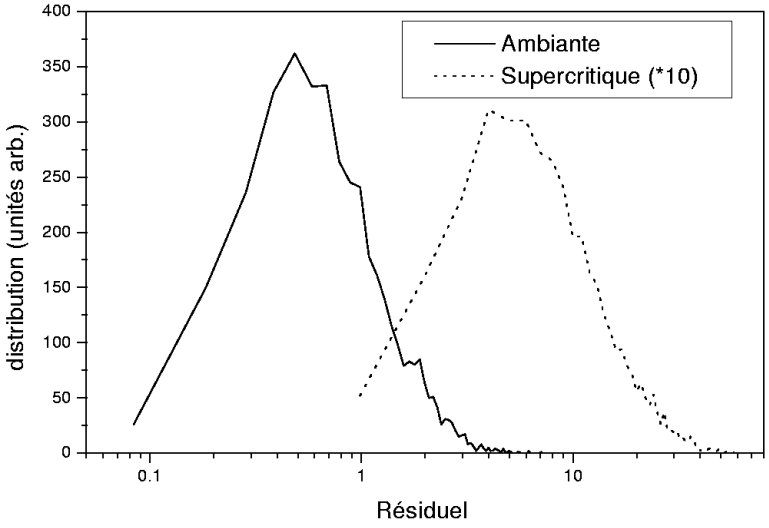

FIG. A.5 – Distribution du résiduel R_j entre le spectre moyen obtenu et chacun des signaux individuels, en conditions ambiantes et supercritique. Une échelle logarithmique est utilisée en abscisse.

Une caractérisation de l'environnement local du Brome a été effectuée en classant les signaux

individuels en sous-ensembles, appelés n-ensembles dans la suite. Ces n-ensembles ont été construits en regroupant les signaux en fonction du nombre n de voisins autour du Brome au sein d'une sphère de rayon donnée, R' (cette sphère est *taillée* dans la configuration dont le spectre individuel est issu).

La figure A.6 présente les signaux moyens obtenus pour chacun de ces n-ensembles, en utilisant un rayon $R' = 3.55$ Å, en conditions ambiantes et supercritiques. La proportion relative de chaque ensemble par rapport au total des configurations utilisées (8000) est indiquée entre parenthèses (le signal *moyen* total est obtenu par la sommation pondérée de ces différentes contributions). Pour la clarté de la figure, les ensembles dont la contribution est inférieure à 5 % ne sont pas montrés. La valeur de R' a été choisie entre le premier maximum de $g_{BrO}(r)$ et une valeur R_{limite} qui sera explicitée plus loin. Les signaux obtenus sont présentés sur le domaine en k expérimentalement exploitable.

Cette figure montre qu'en raison d'importantes fluctuations de l'environnement local du Brome, il existe différents types de coordination, donnant lieu à des signaux très différents les uns des autres. En particulier, on peut observer en supercritique :

- un signal, correspondant à des configurations dans lesquelles l'ion n'a qu'un seul voisin, en opposition de phase avec les autres signaux. Il représente 10 % des configurations.
- un signal d'amplitude quasi-nulle, correspondant à des configurations dans lesquelles l'ion a deux voisins. Il représente 28 % des configurations.

L'amplitude des signaux à l'ambiante est, grossièrement, proportionnelle au nombre de coordination ; cette proportionnalité est rompue en supercritique.

Les fluctuations de l'environnement local du Brome ont donc des effets drastiques sur les signaux obtenus. Compte-tenu de la faible échelle en k accessible expérimentalement, la question de l'unicité entre le signal (expérimental) obtenu et le modèle structural sous-tendant ce signal se pose de manière particulièrement accrue en supercritique. Les méthodes habituelles d'analyse des spectres EXAFS, cherchant à reconstruire le premier pic des distributions atomiques à l'aide pour la plupart de transformées de Fourier du signal, sont fortement susceptibles de conduire à des résultats erronés, du fait d'une convergence dans l'espace des solutions très mal conditionnée. Dans le cas considéré en supercritique, l'application d'une méthode de ce type ne serait très probablement pas en mesure de discerner la *vraie* distribution de voisins ayant donner lieu au signal *moyen* de la figure A.3, d'une distribution hypothétique de laquelle les contributions des n-ensembles $n = 1, 2,$ et 5 de la figure A.6 seraient absentes : en effet, la contribution $n = 1$ donne lieu à un signal *plat*, et les contributions $n = 2$ et $n = 5$ interfèrent destructivement[6].

En augmentant le rayon R' utilisé pour la classification en n-ensembles, les spectres correspondant à ces différents ensembles (n-spectres) apparaissent de plus en plus similaires : la redistribution des 8000 spectres dans les nouveaux sous-ensembles donne lieu à une perte progressive de la sensibilité du signal au nombre n utilisé comme critère de tri[7]. Finalement, les n-spectres apparaissent quasiment superposés, à l'ambiante comme en supercritique pour une valeur de R' de l'ordre de R_{limite}= 4 Å (figure A.7), et n'évoluent plus pour des valeurs supérieures. Les limites de sensibilité du signal à

[6]Le signal $n = 5$ a, très grossièrement, une amplitude double de celle du signal $n = 2$ et contribue pour environ moitié moins (6 % contre 10 %) au signal total. Le trait est un peu forcé, mais le discours se veut *illustratif* ...

[7]Rappelons que les spectres individuels sont toujours strictement les mêmes (ils ont été calculés, *une fois pour toutes*, en utilisant une sphère de rayon R = 9 Å afin d'obtenir un spectre parfaitement convergé), ils sont simplement redistribués différemment, en fonction du nombre d'atomes contenus dans la sphère de rayon R'.

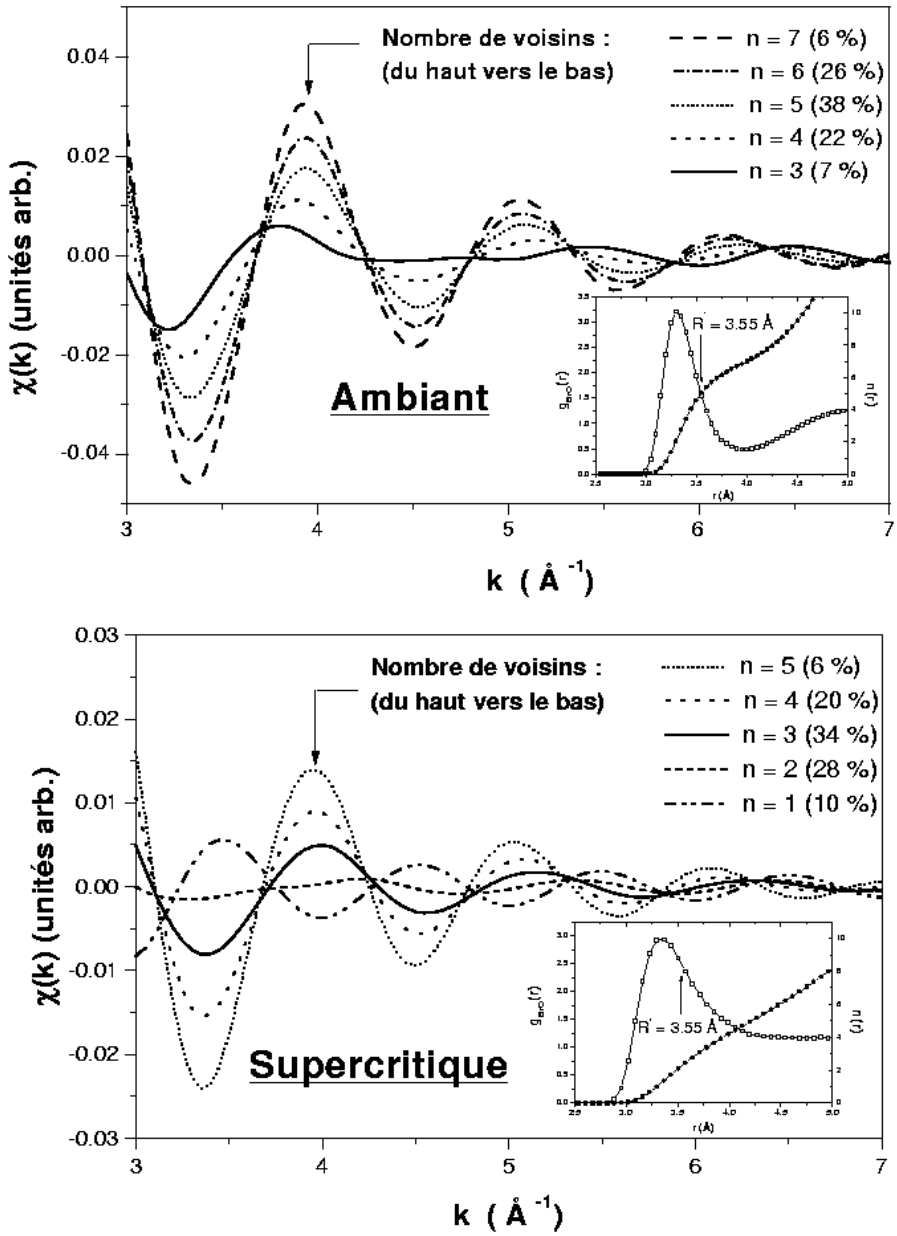

FIG. A.6 – Spectres EXAFS obtenus par moyenne sur des ensembles de configurations dans lesquelles l'ion Br^- a n voisins au sein d'une sphère de rayon R'= 3.55 Å. Le nombre de configurations utilisés pour chaque n-ensemble est donné en pourcentage du nombre total. Panneau du haut : conditions ambiantes ; panneau du bas : conditions supercritiques (La fonction de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ et le nombre de coordination *courant* $n_{BrO}(r)$ sont donnés dans l'insertion. La flèche indique la position de R').

l'information structurale sont donc atteintes[8].

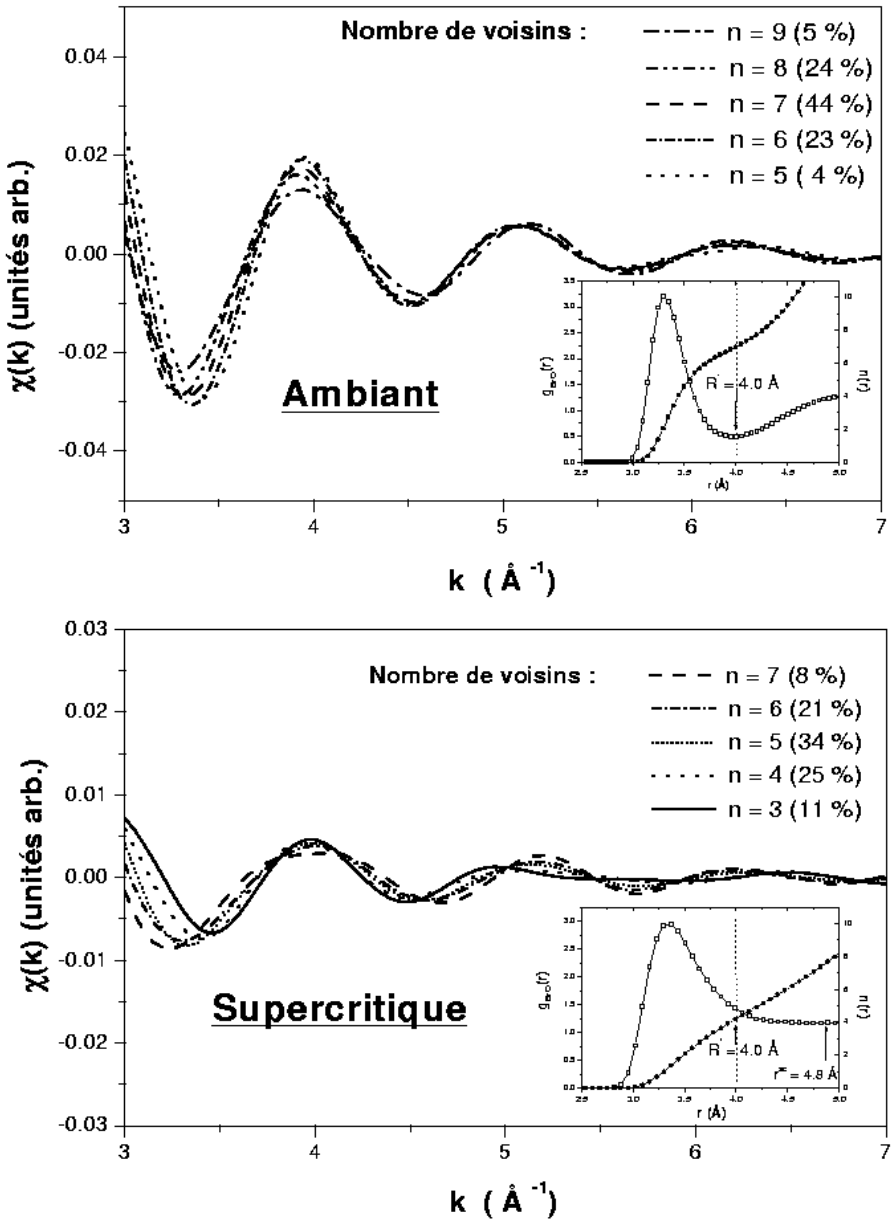

FIG. A.7 – Idem figure A.6 pour $R' = 4$ Å (en supercritique, les flèches dans l'insertion indiquent les positions de R', rayon utilisé pour le tri des signaux, et de r^{sc}_{BrO}, position du premier minimum de $g_{BrO}(r)$).

[8]Les fluctuations des voisins compris entre R'= 3.55 Å et R'= 4 Å ont donné lieu à une perte de sensibilité à la spécificité du n-ensemble.

La valeur R_{limite} correspond typiquement, en conditions ambiantes, au premier minimum de $g_{BrO}(r)$ (3.98 Å). En supercritique, cette valeur est, en revanche, inférieure au minimum de $g_{BrO}(r)$ ($\sim$ 4.8 Å). La contribution du pic comprise entre $\sim$ 4.0 Å et $\sim$ 4.8 Å ne pourra être résolue ; elle représente environ 4 voisins, soit la moitié du nombre total contenu dans ce pic. Ceci est apparent également sur la figure A.8 comparant la distribution des distances interatomiques Br-O au sein de la première sphère de coordination en conditions ambiantes et supercritiques. Du fait d'importantes fluctuations de densité, cette distribution est, en supercritique, quasiment *plate* dans la région 4.0 – 4.8 Å. **En conséquence, les oxygènes au sein de cet intervalle donneront lieu à une contribution *incohérente* au signal EXAFS.**

En définitive, la première sphère de coordination se *dilate* lors de l'évolution ambiante-supercritique, et maintient un nombre de coordination total très similaire (autour de $n = 7 - 8$**). La contribution *effective* au signal EXAFS, provenant elle d'une région plus limitée, diminue.**

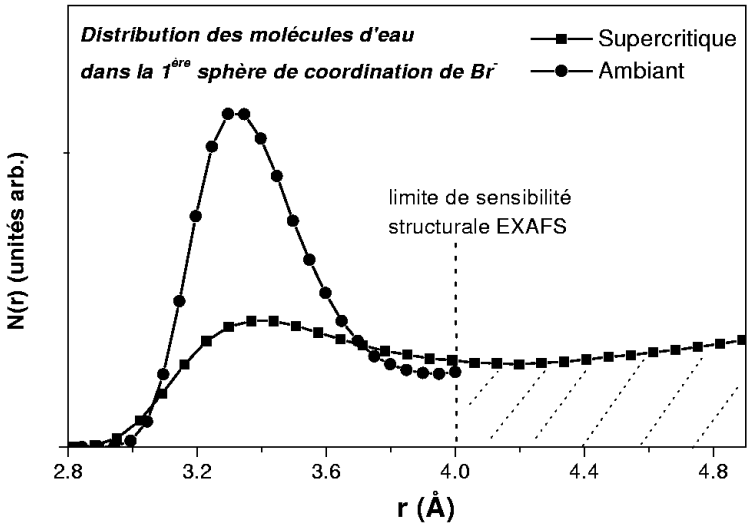

FIG. A.8 – Distribution des distances inter-atomiques Br-O au sein de la première sphère de coordination (définie par le premier minimum de $g_{BrO}(r)$: 3.98 Å à l'ambiante, $\sim$ 4.8 – 4.9 Å en supercritique). En supercritique, la zone hachurée en pointillés correspond à la partie de la première sphère de coordination située au-delà de $R_{limite} = 4.$ Å, limite de sensibilité de l'EXAFS obtenue précédemment (voir texte).

En conclusion, l'analyse EXAFS *classique* de l'hydratation des ions Br^- [76] et Rb^+ [75] apparaît plus que critiquable, et les nombres de coordination obtenus y sont de toute évidence, très sous-estimés. De manière plus générale, la discussion effectuée dans cette partie corrobore les limitations des méthodes d'analyses classiques évoquées dans la partie 1.1.5, pointées (d'abord par Filipponi *et al.*) dans d'autres systèmes liquides ([4] et références qui y sont incluses) ou amorphes [199]. Les systèmes supercritiques ne font qu'exacerber ces limitations, qui valent en fait pour l'ensemble de la matière désordonnée (dès lors que, du fait de fluctuations temporelles et/ou spatiales importantes, le premier pic des fonctions de distribution radiale du système ne présente pas de minimum profond).

Remarque

Dans la référence [76] que nous critiquons, des simulations de dynamique moléculaire (utilisant des champs de forces polarisables) ont été mises en oeuvre (les $g_{BrO}(r)$ obtenues sont très comparables aux nôtres, voir l'annexe B), et ces simulations ont également été utilisées pour générer des signaux EXAFS ! La comparaison en supercritique entre signal calculé et expérimental, dans [76], n'est malheureusement pas montrée. En revanche, la contradiction entre les valeurs du nombre d'hydratation obtenues par l'analyse EXAFS des données expérimentales, d'une part, et par l'intégration de la g(r) simulée, d'autre part, fut notée. Cette contradiction fut attribuée (assez bizarrement compte-tenu de ce qui suit) à d'éventuels défauts des paramètres de simulation. Or, toujours dans la même étude, il fut noté qu'en appliquant la même analyse EXAFS (classique) aux spectres théoriques, le nombre de coordination (ainsi que le paramètre caractérisant la largeur de la distribution, σ) était clairement sous-estimé par rapport à la valeur obtenue par intégration de la g(r). Ces résultats vont exactement dans le sens de la discussion effectuée dans ce paragraphe : une analyse classique EXAFS (dans ces systèmes et compte-tenu de l'échelle en k exploitée) n'est pas capable de remonter à la distribution *mère* (elle tend à renvoyer une distribution trop étroite). Cette contradiction ne fut néanmoins pas interprétée de cette façon dans [76], mais fut attribuée à un échantillonnage de configurations trop limité (du à un temps relativement court de simulation, 50 ps). Cet échantillonnage, d'après notre étude, n'est en effet pas suffisant pour l'obtention d'un signal $\chi(k)$ parfaitement convergé. Néanmoins, il ne s'agit vraisemblablement pas de la raison essentielle. Nous montrons, ici, que c'est la méthode utilisée pour l'analyse des signaux EXAFS qui est en cause.

Annexe B

Électrolytes aqueux : comparaison des résultats obtenus avec d'autres études

Il est étonnant de constater que, encore aujourd'hui, les données structurales concernant des solutions aussi simples et courantes que les électrolytes 1 : 1 aqueux sont très lacunaires, même en conditions ambiantes : expérimentalement, la plupart des études (par diffraction de rayons X ou neutrons) se sont intéressées à LiCl, numériquement (et théoriquement) NaCl est largement dominant. Cette annexe synthétise les résultats expérimentaux connus concernant la structure d'hydratation des ions $K^+, Rb^+, Cs^+,$ et Br^- en conditions ambiantes. De plus, les g(r) partielles ion-oxygène issues de ce travail sont confrontées à une sélection de résultats obtenus dans des cadres d'approximation très différents (simulations CPMD, modèles polarisables, rigides ...), en conditions ambiantes et supercritiques (lorsque cela est possible).

B.1 Conditions ambiantes

Les structures de solvatation des ions dont il est question dans cette étude ont été très inégalement étudiées expérimentalement pour diverses raisons[1]. En se restreignant aux techniques structurales les plus directes (diffusion de rayons X ou neutrons, EXAFS), ont été répertoriées au moment de l'écriture d'une revue sur le sujet en 1993 [63], 14 publications concernant le Brome[2], 10 le Potassium, 3 le Césium et aucune le Rubidium. Ces travaux ne concernent que les conditions ambiantes et pour une grande majorité des concentrations en sel de l'ordre de la molalité. Depuis, les études par EXAFS tendent à augmenter considérablement : nous en avons recensé 5 impliquant le Brome comme absorbeur [95, 104, 76, 86, 89], une le Rubidium [75]. Seule l'une d'entre elles [95] présente une fonction de distribution radiale $g_{BrO}(r)$, obtenue par la méthode présentée au chapitre 1 et discutée plus loin. On notera également l'apparition récente des premières applications de la technique de diffusion de rayons X anomale sur ces systèmes : deux concernent le Brome [202, 203], une le Rubidium [204]. Dans

[1] Dans le cas du Potassium, par exemple, la proximité des distances K-O et O-O ne permet pas d'extraire l'information contenue dans les G(r) totales obtenues par expériences de diffraction sans faire d'hypothèses sur la structure de l'eau. Le Rubidium rend les expériences de diffraction de rayons X (de laboratoire) ardues en raison de sa forte émission fluorescente sous irradiation de rayons X [63].

[2] Parmi elles, figurent des études pionnières de liquides par EXAFS [200, 201].

le cas des études par diffraction, seule la fonction de distribution totale du système est présentée, ne permettant pas de comparaisons fines avec les partielles que nous présentons.

Nous avons synthétisé dans le tableau B.1 l'ensemble de l'information expérimentale accessible (en se limitant aux solutions 1 : 1).

TAB. B.1 – Structures d'hydratation obtenues expérimentalement et par simulations numériques par d'autres groupes : distances ion-oxygène $R_{XO}^{amb}(X = Br^-, K^+, Rb^+, Cs^+)$ et nombres de coordination, N_{XO}, en conditions ambiantes. Le nombre de références considérées est indiqué entre parenthèses ; les références apparues après 1993 (*i.e.* non-incluses dans [63]) sont données. Les résultats obtenus dans ce travail sont également présentés.

	Expérimental			Simulations			Cette étude	
XO	R_{XO}^{amb}	N_{XO}	Références	R_{XO}^{amb}	N_{XO}	Références	R_{XO}^{amb}	N_{XO}
Br^-O	3.21-3.43	5.3-8.9	(9) : [204, 76, 104, 205]	3.27-3.45	5.0-7.8	(4) : [69, 76, 206, 207]	3.33	6.9
K^+O	2.6-2.95	2.2.-8.	(10)	2.65-2.86	5.-8.	(13) : [208, 207, 209, 126]	2.72	6.3
Rb^+O	2.93-3.05	5.-7.4	(2) : [204, 75]	2.87-2.95	5.5-8.9	(3) : [207, 209, 125]	2.86	6.8
Cs^+O	2.95-3.21	6.-8.	(4)	3.03-3.25	5.3-10.	(6) : [207, 209, 125]	3.06	7.5

La comparaison avec d'autres calculs est plus aisée car plus directe. Il existe dans le cas du Brome plusieurs études, différant par le niveau d'approximation de la description des interactions (soluté-solvant et/ou solvant-solvant), le système, la concentration ...Nous comparons dans les figures B.1 à B.3 ces différentes $g_{BrO}(r)$ à nos résultats.

Dans la figure B.1 sont regroupés des résultats issus de calculs employant le même degré d'approximation que les nôtres (modèles rigides, non polarisables : descriptions des interactions ion-solvant et solvant-solvant par des termes de type Coulomb et Lennard-Jones), mais différant dans les jeux de paramètres utilisés. L'eau est décrite par le modèle TIP3P dans l'étude de Tuñón *et al.*[206], et par SPC dans celle de D'Angelo *et al.*[95]. Le système est constitué dans les deux cas d'un ion seul dans un groupe de molécules d'eau (les concentrations molales, très voisines, sont indiquées sur la figure). On note une différence sensible sur la position du premier pic (de l'ordre de 0.1 Å) dans le modèle de d'Angelo *et al.*. Néanmoins, ces modèles conduisent à des valeurs du nombre de coordination très similaires (autour de $n = 7 - 8$).

Très récemment [69, 129], la structure d'hydratation du Brome a été étudiée par dynamique moléculaire *ab-initio*. Il s'agit à notre connaissance de la première (et unique à ce jour) étude d'anion halogène en solution par les méthodes type Car-Parrinello (CPMD). Il est clair que ce type de simulations, incluant explicitement la densité électronique du système, est *à priori* supérieur pour la description d'un ion comme le Brome, gros donc susceptible d'être très polarisable. Malheureusement, les tailles de systèmes et temps de simulations accessibles sont encore très contraignants, et limitent parfois l'aspect quantitatif de certains résultats[3]. Cette étude s'est intéressée à une solution HBr concentrée (31 molécules d'eau et une paire HBr, $m = 1.6$) ainsi qu'à une solution $Br^-(aq)$ de même concentration (ion Br^- seul et 31 molécules d'eau). Les $g_{BrO}(r)$ obtenues apparaissent dans la figure B.2. Nous y avons aussi fait figurer un calcul obtenu par une méthode dite *mixte*, couplant description quantique du soluté et classique du solvant, appelée DFT/MM (ou QM/MM) [206]. Cette

[3]Voir, par exemple, l'influence de la taille du système simulé (32 et 64 molécules) sur les $g_{OO}(r)$ de l'eau ambiante dans la référence [39].

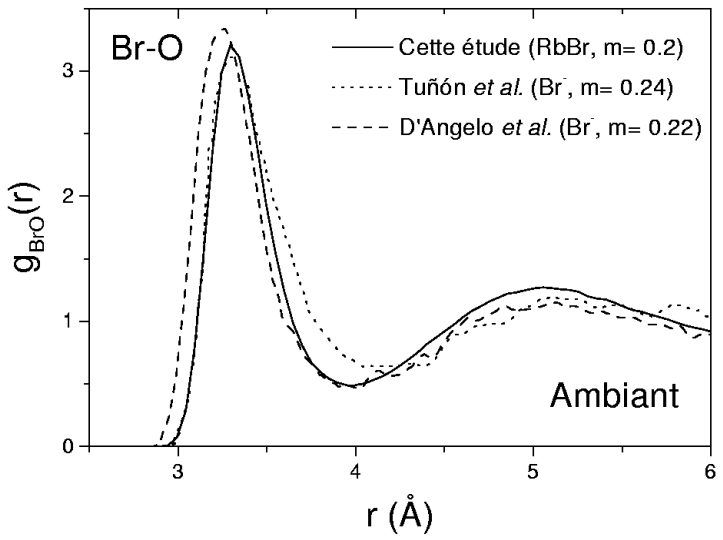

FIG. B.1 – fonctions de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ obtenues en conditions ambiantes par différents modèles rigides. En trait plein, cette étude (RbBr, m = 0.2), pointillés : Tuñón *et al.* (Br^-, m = 0.24) [206], tirets : D'Angelo *et al.*(Br^-, m = 0.22) [95].

méthode, sensée améliorer la description faite par les modèles classiques, nécessite comme eux des paramétrisations, et le résultat, dans le cas présent, est plus éloigné des résultats *ab-initio* que ne le sont ceux des modèles classiques de la figure B.1.

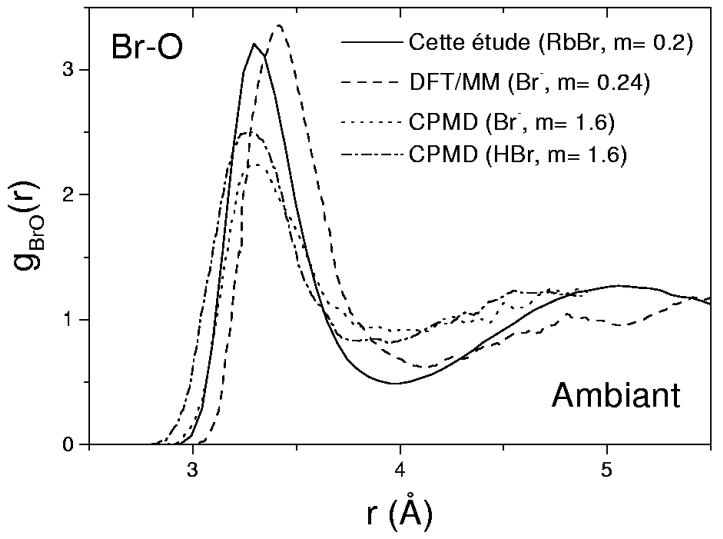

FIG. B.2 – Comparaison de fonctions de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ obtenues en conditions ambiantes par différents niveaux de théories. En trait plein, cette étude (RbBr, m = 0.2, modèle rigide), en tirets : modèle mixte DFT/MM (Br^-, m = 0.24) [206], en pointillés : simulation de type Car-Parrinello (Br^-, m = 1.6) [69], en tiret-pointillés : simulation de type Car-Parrinello (HBr, m = 1.6) [69].

Notons enfin l'existence d'une simulation utilisant un modèle polarisable des interactions intermo-

léculaires (et pour le solvant et pour le soluté) qui reproduit excellement bien les résultats obtenus par CPMD, comme le montre la figure B.3. Les temps de calculs pour ces derniers (CPMD et polarisable) sont courts (inférieur ou égal à 50 ps). Néanmoins, on semble pouvoir dégager de cette figure que le degré de *structuration* (amplitude du premier pic, profondeur du premier minimum) est sensiblement plus faible dans le cas des simulations CPMD et du modèle polarisable que dans notre cas (et dans l'ensemble des modèles rigides). Les nombres de coordination obtenus par intégration du premier pic jusqu'au premier minimum (entre 3.8 et 4.0 Å) diffèrent cependant peu ($n = 6 - 7$ avec les simulations CPMD, polarisable contre $n = 7 - 8$ avec les modèles rigides).

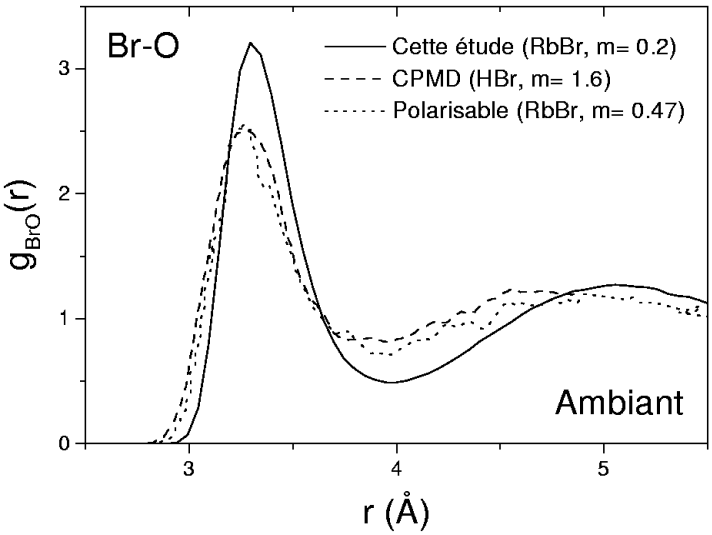

FIG. B.3 – Comparaison de fonctions de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ obtenues en conditions ambiantes par différents niveaux de théories. En trait plein, cette étude (RbBr, $m = 0.2$, modèle rigide), en tirets : simulation de type Car-Parrinello (HBr, $m = 1.6$) [69], en pointillés : modèle polarisable (RbBr, $m = 0.46$) [76].

On notera en revanche que la $g_{BrH}(r)$ montre une sensibilité moins grande (au moins au niveau du premier pic) aux différents niveaux de théorie, comme l'illustre la figure B.4. Les différences observables au niveau du deuxième pic (au-delà de 4 Å) peuvent être en partie dues aux limitations de ces simulations CPMD : comme le reconnaissent les auteurs, des effets de taille finie ne peuvent être exclus[4].

Concernant l'hydratation des cations, nous nous contenterons d'une comparaison avec une étude récente par CPMD de l'hydratation du potassium [208], figure B.5. Le premier pic est plus large et son maximum plus loin (0.1 Å) dans la simulation CPMD. Là-aussi, le temps d'acquisition des statistiques de cette simulation (1.98 ps) est extrêmement court. Quoi qu'il en soit, le nombre de coordination obtenu ($n = 6.75$) est très proche de notre modèle.

[4]Le nombre de molécules d'eau (31) ne permet pas d'avoir plus que les deux premières sphères d'hydratation dans la boîte de simulation ; les interactions avec les sphères successives ne sont donc décrites qu'au travers des images des mêmes molécules dans les boîtes voisines. Voir aussi la note précédente.

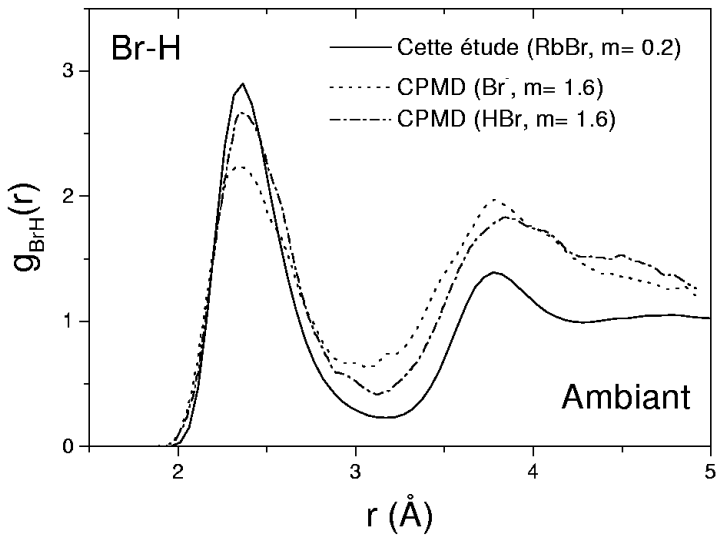

FIG. B.4 – Comparaison de fonctions de distribution radiale $g_{BrH}(r)$ obtenues en conditions ambiantes par différents niveaux de théories. En trait plein, cette étude (RbBr, m = 0.2, modèle rigide), en pointillés : simulation de type Car-Parrinello (Br^-, m = 1.6) [69], en tiret-pointillés : simulation de type Car-Parrinello (HBr, m = 1.6) [69].

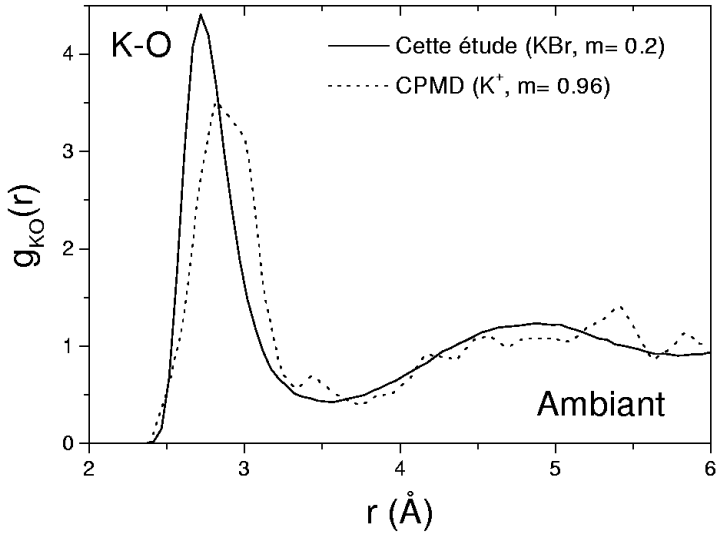

FIG. B.5 – Comparaison de fonctions de distribution radiale $g_{KO}(r)$ obtenues en conditions ambiantes par différents niveaux de théories. En trait plein, cette étude (KBr, m = 0.2, modèle rigide), en pointillés : simulation de type Car-Parrinello (K^+, m = 0.96) [208].

B.2 Conditions supercritiques

L'utilisation de potentiels de paires ne garantit pas la transférabilité du modèle d'interactions. Dans le cas du solvant, on peut supposer que l'évolution vers les conditions supercritiques tend à

diminuer le moment dipolaire des molécules d'eau (et à rapprocher sa valeur de sa limite inférieure en phase gazeuse (1.85 Debye). L'écart entre sa vraie valeur et celle, fixe, du modèle SPC/E (2.35 Debye) tendrait alors à s'accentuer, et conduirait présumablement à une surestimation du degré de structuration du solvant. A l'inverse, on peut invoquer que l'accroissement d'énergie cinétique en conditions de hautes températures tend à diminuer la sensibilité aux détails du potentiel utilisé.

La figure B.6 compare la fonction de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ obtenue en conditions supercritiques par un modèle polarisable [76] avec nos résultats. Il s'agit du même modèle et du même système que ceux ayant donné lieu au signal de la figure B.3. Les conditions explorées ($T = 424^oC, \rho = 0.64$ g.cm^{-3}) sont sensiblement différentes des nôtres ($T = 450^oC, \rho = 0.4$ g.cm^{-3}) ; l'accord entre modèles est meilleur qu'en conditions ambiantes (figure B.3) (ce meilleur accord peut être en partie fortuit, du fait des conditions d'études différentes). Le nombre de coordination obtenu par le modèle polarisable est légèrement supérieur au nôtre, du fait d'une densité de solution plus élevée[5]. Dans le cas du modèle polarisable, le bruit statistique, lié à un temps de simulation court (50 ps), ne permet pas de distinguer clairement la seconde sphère de coordination.

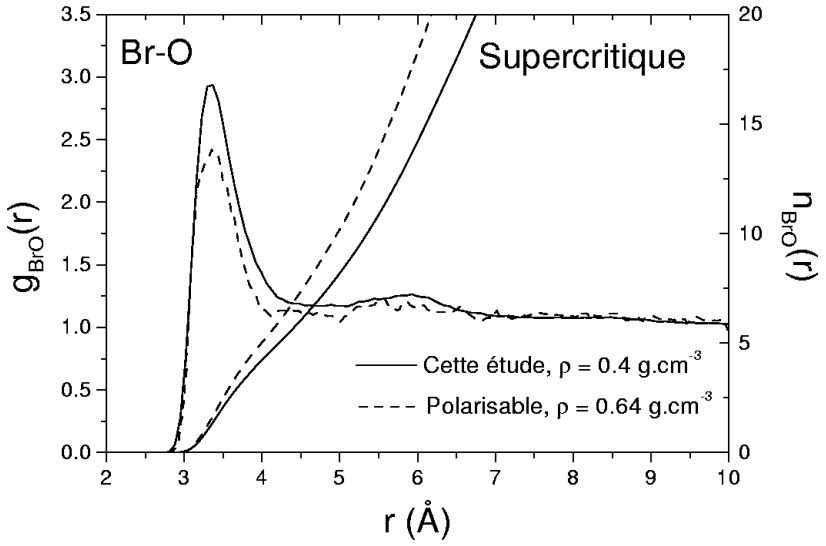

FIG. B.6 – Fonctions de distribution radiale $g_{BrO}(r)$ et nombres de coordination *courant* $n_{BrO}(r)$ obtenus en conditions supercritiques. En trait plein, cette étude (RbBr, $\rho = 0.4$ g.cm^{-3}, m = 0.2), tirets : Wallen *et al.*, modèle polarisable (RbBr, $\rho = 0.64$ g.cm^{-3}, m = 0.47) [76].

Concernant l'hydratation des cations, nous ne connaissons que deux études permettant une comparaison ([127] pour les ions K^+, Rb^+ et [125] pour les ions Rb^+, Cs^+). Les simulations sont effectuées près du point critique ($\rho = 0.29$ g.cm^{-3}, T = 673 K dans [127] ; $\rho = 0.35$ g.cm^{-3}, T = 683 K dans [125]), avec des paramètres différents des nôtres dans le second cas uniquement [125]. Les résultats sont quasi-identiques[6] dans le premier cas, très similaires[7] dans le deuxième et ne sont donc pas montrés.

[5]en les renormalisant par le rapport des densités, les valeurs du nombre de coordination deviennent identiques.
[6]la $g_{RbO}(r)$ est superposable à celle obtenue ici, la $g_{KO}(r)$ très similaire (premier pic plus prononcé).
[7]les $g_{RbO}(r)$ et $g_{CsO}(r)$ différent des nôtres essentiellement sur l'amplitude du premier pic, plus prononcée dans [125].

Concernant l'appariement des ions, nous ne connaissons pas d'études présentant de g(r) ion-ion autres que celles du système NaCl (à l'ambiante comme en supercritique).

Annexe C

Étude comparative par méthodes *ab-initio* de la structure et des propriétés électroniques de InSe solide en condition ambiante et sous pression

C.1 Résumé

Cette partie présente une étude comparative de résultats obtenus par différentes méthodes *ab-initio* sur la structure et les propriétés électroniques de la phase solide γ-InSe, à pression ambiante et en condition de haute pression (7 et 8 GPa). Ces résultats sont confrontés aux résultats expérimentaux connus.

Les méthodes mises en oeuvre font intervenir différents degrés d'approximation. Elles s'inscrivent dans le cadre de la DFT-LDA (voir plus loin pour les détails), à l'exception de la méthode GW, basée sur un formalisme de quasi-particules. L'ensemble de ces méthodes reproduisent de manière satisfaisante l'évolution de la structure sous pression. Concernant les propriétés électroniques, seule la méthode GW, basée sur un formalisme de quasiparticule, est capable de reproduire les valeurs et l'évolution des gaps électroniques observées sous pression, *i.e.* la transition progressive d'un gap de type direct vers un gap indirect. Les points possibles de la zone de Brillouin impliqués dans le gap indirect sont suggérés.

La motivation initiale du travail présenté dans cette partie est liée au chapitre 3 : dans l'optique de réaliser des simulations de dynamique moléculaire du liquide InSe, nous avons voulu tester les pseudo-potentiels construits pour In et Se, et la base LCAO générée pour les calculs SIESTA en confrontant les résultats obtenus à ceux de méthodes plus coûteuses mais supposées *supérieures* dans le degré de traitement des équations de Kohn-Sham (bases d'ondes planes avec ou sans utilisation de pseudo-potentiels).

Les méthodes utilisées seront, par simplicité, appelées dans cette partie LCAO, PW, FLAPW et GW (voir plus loin pour la définition des acronymes).

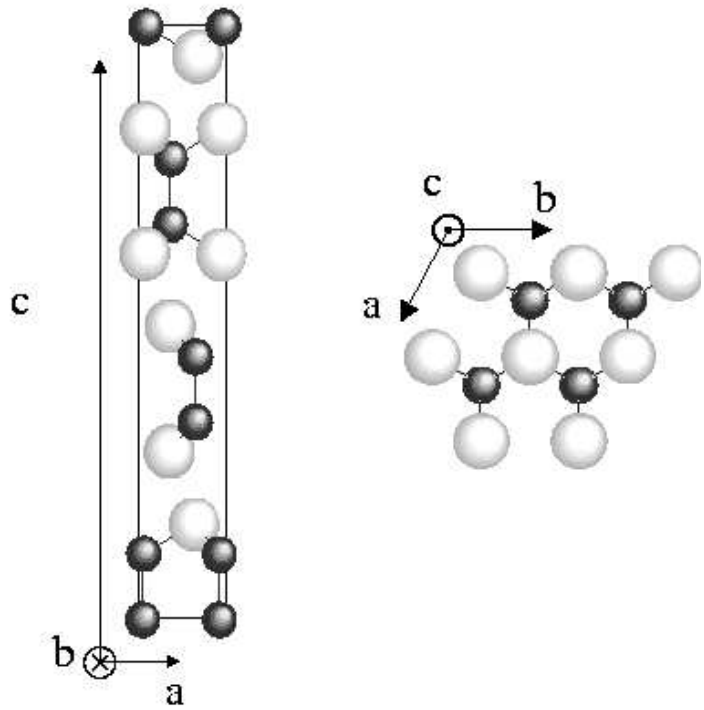

FIG. C.1 – Structure γ-InSe. Les atomes noirs et blancs correspondent à In et Se, respectivement. A gauche, vue latérale de l'empilement ABCA des lamelles (chaque lamelle est constituée de 4 plans atomiques, dans une séquence $Se - In - In - Se$). A droite, plans atomiques vus du dessus. a, b et c sont les paramètres du réseau (description hexagonale).

Les calculs PW ont été réalisés par le Docteur H. Xu, les calculs FLAPW par le Docteur V. Timoshevskii, les calculs GW par le Docteur X. Blase.

C.2 Introduction

Les composés III-VI du type de InSe (GaSe, GaS, GaTe) cristallisent en conditions ambiantes dans une structure lamellaire (figure C.1), caractérisée par des interactions fortes (de type covalente) au sein des lamelles, et faibles (de type Van der Waals) entre les lamelles [210]. Cette mixité des interactions constitue un défi pour une description théorique s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette structure conduit, sous pression, à un comportement très anisotrope de ces composés [163], qui rend le test des calculs théoriques d'autant plus difficile.

Des expériences réalisées par absorption optique indiquent que le gap électronique en conditions ambiantes (1.2 eV pour InSe) est progressivement remplacé par un gap indirect à hautes pressions (1.4 eV à environ 5 GPa). En conditions ambiantes, le gap direct est situé au point Z de la zone rhomboédrique de Brillouin (figure C.2) ; les points $\vec{k}$ impliqués dans le gap indirect n'ont pu être déterminés expérimentalement. Des calculs récents [177] ont mis en évidence un chemin indirect possible (des points Z à B) mais n'ont pu reproduire la transition sous pression gap direct - gap indirect (*i.e.* le gap $Z - B$ diminue avec la pression mais reste dans tout le domaine étudié supérieur au gap direct en Z).

Cet échec n'est pas surprenant dans la mesure où la DFT est un formalisme de l'*état fondamental*; son application à l'étude d'états excités (pour l'obtention d'un gap, d'une structure de bandes ou d'une densité d'états électronique, par exemple) est très discutable. Cette approche est en général

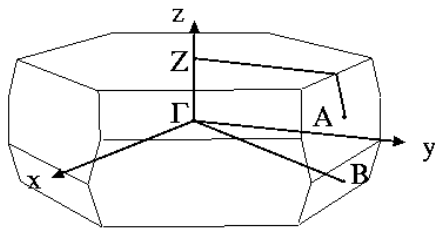

FIG. C.2 – Zone de Brillouin Rhomboédrique de γ-InSe.

justifiée *à posteriori*, à la vue de résultats jugés satisfaisants. Il est cependant bien connu que les gaps électroniques obtenus par la DFT-LDA sont considérablement sous-estimés. Il est couramment admis, en particulier dans la plupart des travaux théoriques s'étant intéressé à InSe, que l'ensemble des niveaux électroniques de la structure de bande réelle peut être obtenu par un déplacement rigide des niveaux calculés, d'une valeur correspondant à la différence entre le vrai gap et le gap calculé (correction par l'opération dite des *ciseaux*). Il sera montré que cette supposition est manifestement fausse dans le cas présent.

C.3 Méthodes *ab-initio* mises en oeuvres

Les calculs réalisés avec SIESTA (voir le chapitre 3 pour une description de la méthode) sont référés LCAO dans la suite. Deux autres types de calculs *ab-initio*, s'inscrivant également dans le cadre de l'approximation DFT-LDA (approximation locale de la densité) ont été mis en oeuvre :

- la méthode appelée PW dans la suite, utilise une démarche très similaire à SIESTA mais la base utilisée est constituée d'ondes planes. En utilisant les mêmes pseudo-potentiels, la comparaison des calculs PW et LCAO permet de tester l'influence de la base.
- la méthode dite FLAPW (*full potential linearized augmented plane-wave*) n'utilise pas l'approximation des pseudo-potentiels (les fonctions d'ondes de l'ensemble des électrons sont considérées, au sein de sphères centrées autour des atomes. A l'extérieur des sphères, les potentiels sont *linéarisés*). La comparaison des calculs PW et FLAPW permet de tester l'influence des pseudo-potentiels.

Finalement, les résultats concernant les gaps électroniques (direct et indirect) obtenus par les calculs LCAO, PW et FLAPW sont confrontés à ceux obtenus par une approche de type *quasiparticule*, appelée GW. Cette approche permet une description beaucoup plus rigoureuse des états excités que la DFT.

C.4 Détails techniques

Pour les calculs FLAPW, le code WIEN97 a été utilisé [211] (version relativiste, sans couplage de spin-orbite). La valeur de l'énergie de coupure des ondes planes est $R_{mt}K_{max}$=8.6, qui correspond à environ 180 ondes planes par atome dans la base. Au sein des sphères atomiques, une fonction d'onde à un-électron est développée en ensembles

d'harmoniques sphériques jusqu'à l_{max}=12. La densité de charge et le potentiel sont décomposés à l'intérieur des sphères en utilisant une base d'harmoniques jusqu'à L_{max}=6. Dans les régions interstitielles, un développement de Fourier limité à G_{max}=12 est utilisé. Les rayons des sphères atomiques ont été fixés à 1.22 Å, pour In and Se. La base standard LAPW est développée en incluant des orbitales locales [212] pour les états $4d$ de In, et les états $3d$ et $4s$ de Se. Les calculs ont été réalisés pour 30 points $\vec{k}$ dans la zone irréductible de Brillouin. La convergence de tous les paramètres a été testée et une précison de 10 meV sur l'énergie totale est obtenue.

Les pseudo-potentiels utilisés dans les méthodes PW et LCAO sont strictement les mêmes (ils sont décrits dans la section 3.3.2). Pour les calculs PW, les orbitales de Kohn-Sham sont développées en ondes planes jusqu'à l'énergie cinétique maximale $E_c = 25$ Ry, en utilisant le code PARATEC[1]. Différents ensembles de point $\vec{k}$ ont été testés pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ). Un grille de Monkhorst-Pack 4x4x2 permet des résultats proches de la convergence. Dans le cadre des calculs LCAO, utilisant le code SIESTA, il est nécessaire de s'assurer des performances de la base (convergence en taille, paramètre de confinement ΔE_{PAO}), ainsi que du paramètre définissant la finesse de grille utilisée pour les calculs dans l'espace réel, E_{max}. Différentes bases ont été testées, les résultats présentés ont été obtenus avec les bases SZP et DZP (SZP contient 1 fonctions s, 3 fonctions p, et 5 fonctions d. DZP contient 2 fonctions s, 6 fonctions p, et 5 fonctions d). Le paramètre de confinement, ΔE_{PAO}, a été varié entre 100 et 250 meV ; les résultats sont présentés pour 150 meV. Enfin E_{max} a été varié entre 50 et 200 Ry. Une valeur minimale de 80 Ry s'avère nécessaire pour une convergence satisfaisante des calculs. Ces paramétrisations sont peu différentes de celles utilisées dans une étude du même système, réalisée indépendamment [177].

Dans la méthode GW [213, 214, 215, 216], un opérateur non-local dépendant de l'énergie, Σ, est introduit dans la fonctionnelle d'échange-corrélation ; cet opérateur est le premier terme d'un développement en puissances du potentiel de Coulomb écranté, W. L'opérateur d'énergie-propre Σ s'écrit :

$$\Sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}'|\omega) = \mathrm{i}\int \mathrm{d}\omega' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta\omega'} \mathrm{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}'|\omega-\omega')\mathrm{W}(\mathbf{r},\mathbf{r}'|\omega), \tag{C.1}$$

où G est une fonction de Green à *une-particule*. En choisissant de décrire les fonctions d'onde des quasi-particules par les fonctions d'onde LDA, G s'écrit :

$$G(E) = \sum_{n\mathbf{k}} \frac{|n\mathbf{k}><n\mathbf{k}|}{E - E^{LDA}_{n\mathbf{k}} - i\eta}, \tag{C.2}$$

où les $|n\mathbf{k}>$ sont les fonctions propres LDA et $E^{LDA}_{n\mathbf{k}}$ les énergies LDA (η est une quantité infinitésimale, négative pour les énergies au-dessus du niveau de Fermi et positive pour les énergies en dessous).

Le potentiel de Coulomb écranté W est calculé en utilisant la matrice diélectrique $\epsilon_{\mathbf{q}}(\mathbf{G},\mathbf{G}')$, obtenue par l'approximation de phase-aléatoire et exprimée dans l'espace réciproque [217, 218] ($\mathbf{q}$ échantillonne la zone de Brillouin et $(\mathbf{G},\mathbf{G}')$ désigne les vecteurs du réseau réciproque). Dans l'évaluation de la réponse diélectrique et de l'opérateur Σ, le spectre DFT-LDA est utilisé comme ensemble à l'ordre zero des valeurs et vecteurs propres dans une approche de type perturbation du premier ordre. Un nombre de bandes de conduction allant jusqu'à 120 a été inclus dans la sommation sur les états non-occupés apparaissant dans l'expression de la matrice diélectrique et dans la contribution du trou de Coulomb de l'énergie-propre Σ. Un rayon de coupure $G_{max} = 3$ a.u. a été utilisé pour l'amplitude des vecteurs de base $|\mathbf{q}+\mathbf{G}|$ considérés dans la construction de la matrice $\epsilon_{\mathbf{q}}(\mathbf{G},\mathbf{G}')$. L'extension aux fréquences finies a été réalisée par un modèle de plasmon. De plus amples détails techniques sont donnés dans les références [215, 216].

C.5 Résultats à pression ambiante

Entre 0 et 8 GPa, le solide InSe présente une structure lamellaire. Les lamelles individuelles se composent de 4 plans atomiques, dans une séquence $Se-In-In-Se$. Chaque plan atomique (Se ou In) peut être décrit par un réseau hexagonal. Il existe plusieurs empilements possibles des lamelles

[1]http ://www.nersc.gov/projects/paratec/

entre elles : le plus stable est l'empilement ABCABC... correspondant au prototype γ (voir figure C.1). La cellule primitive du cristal est trigonale (groupe d'espace R3m, C_{3v}^5) ; elle inclus trois lamelles et contient deux atomes Se et deux In. Dans la suite, a est le paramètre du réseau hexagonal contenu dans les plans atomiques, c est la longueur ABCA perpendiculaire aux plans.

Les résultats obtenus après relaxation structurale par les trois méthodes (LCAO, PW, FLAPW) sont comparés aux résultats expérimentaux [163], tableau C.1. Les paramètres du réseau à l'équilibre ont été obtenus soit par minimisation d'énergie totale, soit par relaxation de type Parrinello-Rahman des contraintes [219] (ces deux types de relaxation sont indiqués par E ou p entre parenthèses dans le tableau C.1).

TAB. C.1 – données structurales du solide $InSe$ à $p = 0$ obtenues par les méthodes FLAPW, PW et LCAO après relaxation. Les données expérimentales sont prises dans [163]. Pour FLAPW et PW(E), une minimisation de l'énergie totale est obtenue par relaxation des forces. Les autres résultats (PW(p) et LCAO(p)) sont obtenus en fixant la pression interne (par relaxation du tenseur de contraintes). Les sigles SZP et DZP correspondent à la base LCAO utilisée. L'unité de longueur est Å.

méthode	a	c	d_{InSe}	d_{InIn}	d_{SeSe} intra-lamelle	d_{SeSe} inter-lamelle
Expt.	4.00	24.95	2.63	2.77	5.28	3.81
FLAPW	4.01	24.56	2.63	2.76	5.26	3.73
PW(E)	4.02	24.42	2.64	2.73	5.22	3.73
PW(p)	3.99	23.59	2.62	2.70	5.20	3.52
LCAO(p) SZP	4.02	23.89	2.67	2.80	5.42	3.44
LCAO(p) DZP	4.01	23.93	2.65	2.71	5.28	3.56

Les résultats FLAPW et expérimentaux concordent à 1 % près, à l'exception de c et des distances inter-lamelle (2 %). On peut évaluer les approximations introduites en utilisant des pseudopotentials (dans les calculs PW et LCAO) en comparant les résultats PW et FLAPW. Les résultats PW (appelés PW(E) dans C.1) et FLAPW sont compris dans une marge de l'ordre de 1 %. L'ordre de grandeur des erreurs obtenues avec PW(E) est très comparable à celle obtenue dans un système très similaire, GaSe [159]. En vue de l'étude sous pression, la relaxation du système par rapport à une pression donnée suivant la méthode de Parrinello-Rahman est plus pertinente. Les résultats (appelés PW(p)), montrent des résultats sensiblement moins bons au niveau du paramètre c (5 % trop petit) et des distances inter-lamelle (8 % dans le pire des cas, d_{SeSe} inter-lamelle)[2] ; l'erreur sur le paramètre a reste, elle, inférieure à 1 %.

Le remplacement de la base d'ondes planes par les bases LCAO conduit à des résultats équivalents. Les différences entre bases jouent là-aussi surtout sur les distances inter-lamelle (d_{SeSe} inter-lamelle 6 % trop petite avec DZP, 10 % avec SZP).

Les désaccords plus importants sur c et sur les distances inter-lamelle (qui ont une composante importante suivant c) traduisent les difficultés des méthodes DFT-LDA à reproduire les liaisons de

[2]Le désaccord entre données structurales relaxées par l'énergie ou par la pression est une caractéristique connue des calculs DFT en ondes planes [220], due à l'utilisation de valeurs finies pour l'énergie cinétique maximale des ondes planes (E_c). Comme l'énergie est calculée plus précisément que la pression, la relaxation par l'énergie est généralement utilisée.

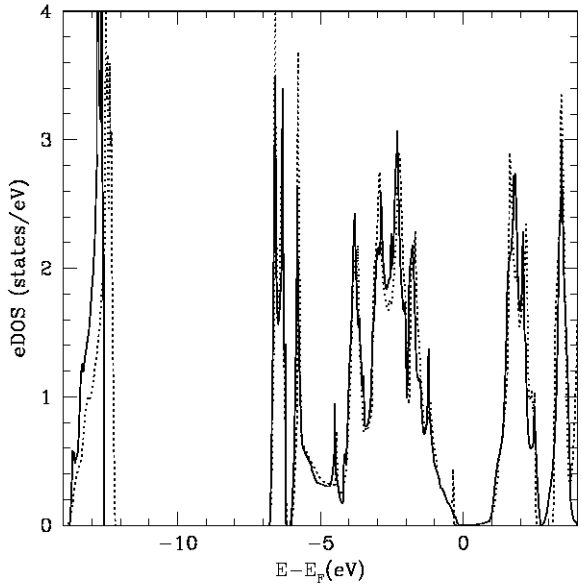

FIG. C.3 – Densité d'états électroniques de γ-InSe à $p = 0$ GPa obtenue par PW (trait plein) et FLAPW (tirets).

type Van der Waals, comme il l'a été observé dans d'autres études [159]. Les résultats sont néanmoins raisonnablement bon et l'accord global entre les différentes méthodes permet de conclure que les pseudo-potentiels et les paramètres de calculs utilisés sont satisfaisants.

Les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques) calculées par les trois techniques FLAPW, PW, et LCAO s'avèrent très similaires. Une comparaison des résultats[3] est donnée dans la figure C.4 pour la structure de bandes (PW et FLAPW) et figure C.3 pour la densité d'états (PW et LCAO).

Les structures de bandes obtenues sont très comparables aux études DFT précédentes du même système [221, 222]. Dans toutes ces études, une sous-estimation très importante du gap électronique est observée (environ 0.3 eV au point Z à comparer à la valeur expérimentale 1.2-1.3 eV [223]). La sous-estimation de l'amplitude du gap des semiconducteurs et des isolants est un problème bien connu de la DFT [183]. De plus, la *correction des ciseaux* n'est pas justifiée dans ce type de systèmes, binaires et lamellaires[4].

Pour ces raisons, nous nous sommes tournés vers une description plus rigoureuse des propriétés de InSe, par la méthode *ab-initio* de quasi-particule, appelée GW. Il a été montré, dans le cas d'études de semiconducteurs [226, 227] et de leurs surfaces [224, 225], que cette méthode fournit des énergies de quasi-particule précises à 0.1 eV près des expériences de photo-émission. Dans le cas de notre système lamellaire à 0 GPa, une valeur de 1 eV est obtenue pour le gap direct, améliorant considérablement les valeurs obtenues par les méthodes DFT précédentes.

[3]Ces résultats ont été calculés en utilisant la structure relaxée obtenue par chacune des méthodes (l'emploi de la structure non relaxée (*i.e.* la structure expérimentale) résulte en de mineurs décalages (essentiellement rigides) des bandes.

[4]Il a été montré que la présence d'états de localisation spatiale très différente et/ou de nature chimique différente peut fortement affecter l'ordonnancement des états au sein des bandes de valence et de conduction [224, 225].

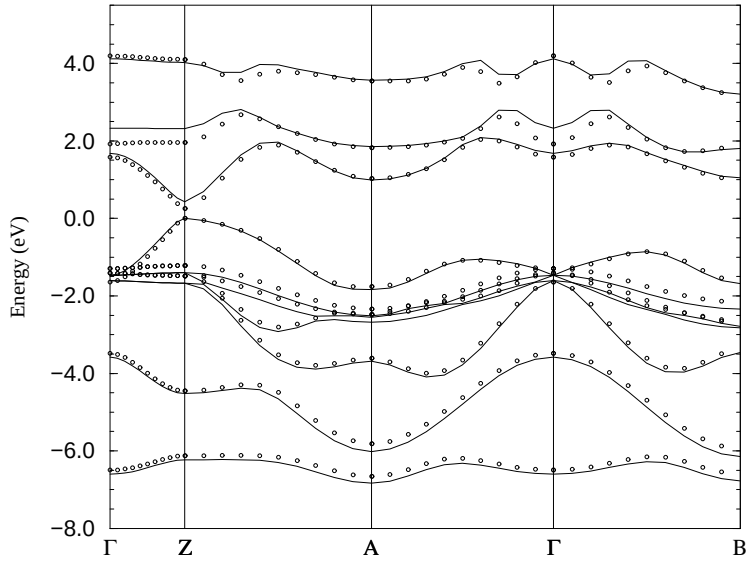

FIG. C.4 – Structures de bandes de γ-InSe à $p = 0$ GPa obtenues par LCAO (trait plein) et PW (cercles). La référence en énergie est le niveau supérieur de la bande de valence.

En conclusion de cette étude à 0 GPa, toutes les méthodes DFT-LDA présentées sont capables de reproduire de manière satisfaisante (à quelques pourcents près) la structure de InSe. En ce qui concerne les propriétés électroniques, seule GW peut reproduire le gap (et probablement la structure de bande, cf. partie suivante) avec une précision satisfaisante. En conséquence, pour l'étude hautes pressions qui suit, seuls les résultats structuraux obtenus par la méthode PW sont présentés[5] (en tant que résultats *typiques* des méthodes DFT-LDA). La structure de bande PW est calculée dans le but d'identifier les points $\vec{k}$ d'intérêts dans la zone de Brillouin et afin de fournir les fonctions d'onde de l'état fondamental nécessaires pour les calculs GW. Puis les calculs GW sont réalisés pour les points $\vec{k}$ identifiés afin de compléter les résultats expérimentaux.

C.6 Structure et propriétés électroniques de InSe sous pression

Le comportement de InSe sous pression hydrostatique est très anisotrope : la déformation de la structure suivant l'axe c est plus importante que dans le plan xy [163]. L'évolution de a, c et d_{InSe} avec la pression a été obtenue par diffraction de rayons X [143] ou par EXAFS [163].

Le système reste lamellaire et semiconducteur jusqu'à, environ, 8 GPa, pression à laquelle il subit une transition de phase l'amenant dans la phase cubique centrée (type NaCl). Le système est alors métallique. Précédant cette transition, l'analyse de données d'absorption optique montre que, sous l'effet de la pression, le gap direct augmente progressivement pendant qu'un gap indirect diminue. Le gap indirect devient plus faible que le gap direct vers 4-5 GPa [177].

Dans le cadre des calculs PW, la structure a été relaxée par rapport à une pression donnée. L'évolution des paramètres d_{InSe}, a, et c/a sous pression est donnée dans la figure C.5. Conformément

[5] Comme le code GW a été développé dans une approche d'ondes planes et nécessite en entrée les fonctions d'onde de l'état fondamental, les calculs PW ont été choisis pour l'étude sous pression.

aux résultats obtenus à pression ambiante, les valeurs des paramètres intra-plan (a) (ou ayant une composante importante dans le plan xy, *e.g.* d_{InSe}) sont meilleures que celles des paramètres contenus dans la direction c. La pente du rapport c/a est légèrement sous-estimée, rendant l'accord meilleur à hautes pression qu'à pression ambiante.

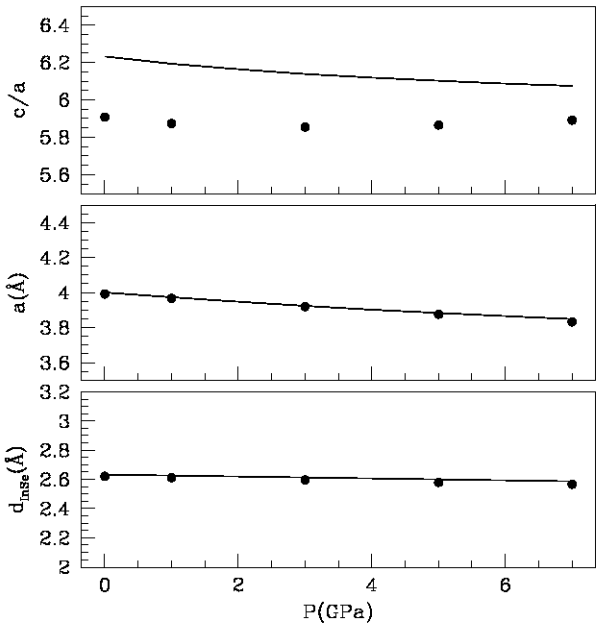

FIG. C.5 – Données structurales de γ-InSe en fonction de la pression ($0 \leqslant p \leqslant 8$ GPa). Points : calculs DFT-LDA (PW) ; trait plein : données expérimentales ([163]).

La structure de bande obtenue à 8 GPa par PW est donnée figure C.6, dans le but, essentiellement, d'identifier les points auxquels des effets de la pression sont susceptibles d'être observés. Le gap direct ($Z - Z$) s'est notablement ouvert (ainsi que le gap direct $\Gamma - \Gamma$) alors que certains gaps indirects n'évoluent pas ou se ferment très légèrement ($Z - B$, $Z - A$).

Les calculs GW ont donc été réalisés en ces points $\vec{k}$ (Z, A et B), en utilisant les données structurales expérimentales[6], et les résultats sont groupés dans le tableau C.6. A $p = 7$ GPa, ces calculs conduisent à l'existence d'un gap indirect de $\Delta = 1.27$ eV, en bon accord avec la valeur $\Delta = 1.37$ eV obtenue par l'analyse des données optiques [177]. En tentant d'extrapoler ces résultats, on trouve que la pression de transition prédite par GW se situerait légèrement en-dessous de 7 GPa et, très vraisemblablement, au-dessus de la gamme 4-5 GPa prédite par l'analyse des données d'absorption optiques [177]. Ce désaccord est très probablement dû à certaines des approximations en jeu dans les calculs GW (telles que l'utilisation des fonctions d'onde PW). Cependant, des barres d'erreurs significatives sont également susceptibles d'être attribuées aux résultats expérimentaux obtenus par l'analyse d'absorption optique, du fait de l'utilisation d'ajustements empiriques des données.

Il a été suggéré que le gap indirect observé sous hautes pressions implique la direction $Z - B$ [177]. Dans les résultats GW présentés ici, le gap au point A point apparaît légèrement plus petit qu'au

[6]Les données expérimentales sont préférées aux données PW relaxées, afin de s'affranchir des erreurs DFT dans les calculs de quasi-particule.

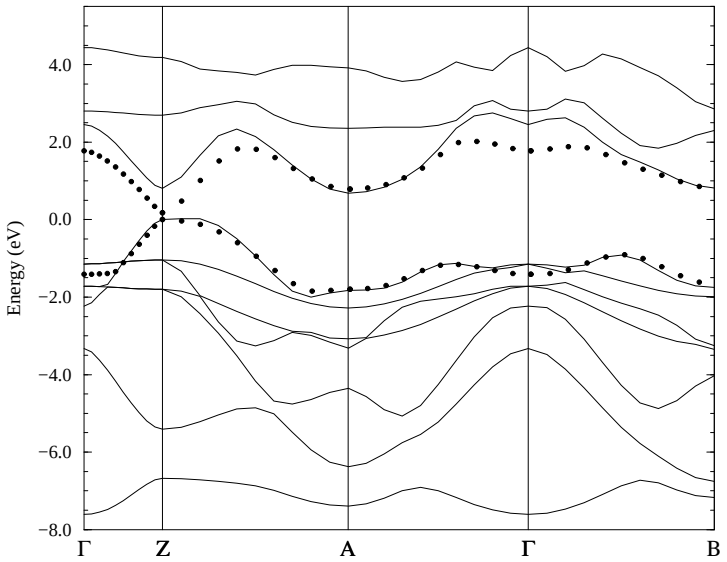

FIG. C.6 – Structure de bande de γ-InSe à $p = 8$ GPa obtenue par les calculs DFT-LDA (PW). Les points correspondent aux niveaux d'énergie du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction obtenus à pression nulle. La référence en énergie est le niveau supérieur de la bande de valence.

TAB. C.2 – gaps direct et indirects à $p = 0$, 7 et 8 GPa, calculés par les méthodes DFT-LDA (PW) et GW . L'unité d'énergie est l'électron-volt eV. Les calculs $DFT - LDA(expt)$ et GW sont réalisés en utilisant la structure expérimentale de la réf. [163] ; les calculs $DFT - LDA(relaxée)$ en utilisant les structures relaxées (par rapport à la pression).

méthode	p(GPa)	gap direct	gap indirect	
		Δ_{ZZ}	Δ_{ZB}	Δ_{ZA}
$DFT - LDA(expt)$	0	0.26	1.01	1.03
$DFT - LDA(relaxée)$	0	0.18	0.81	0.61
GW	0	1.00	1.69	1.66
$Expt$[177]	0	1.25		
$DFT - LDA(expt)$	7	0.69	0.79	0.80
$DFT - LDA(relaxée)$	7	0.76	0.82	0.70
GW	7	1.36	1.32	1.27
$Expt$[177]	7	1.58	1.37	
$DFT - LDA(expt)$	8	0.75	0.79	0.80
$DFT - LDA(relaxée)$	8	0.80	0.82	0.69
GW	8	1.42	1.30	1.25

point B, faisant donc de la direction $Z-A$ une autre candidate possible. Cependant, la différence entre les gaps aux points A et B (0.05 eV) étant plus petite que la précision des calculs, l'assignation du chemin impliqué dans le gap direct n'est pas possible. Quoi qu'il en soit, les résultats GW invalident pour ce système les corrections de *ciseaux* utilisées dans des études précédentes [221] pour corriger les structures de bande obtenues par DFT.

Dans le cadre des calculs PW, lorsque les données structurales sans relaxation sont utilisées, le gap reste direct à $p = 8$ GPa. Ce résultat est consistent avec ceux obtenus dans la réf. [177] utilisant les calculs LCAO mais en contradiction avec l'expérience [177]. Une meilleure description (*i.e.* une transition vers un gap indirect, à une pression légèrement inférieure à 7 GPa) peut être obtenue, tout en restant dans le cadre de la DFT, en utilisant la structure relaxée (par rapport à la pression). Ces résultats relaxés tendent également à fournir un gap plus petit au point A qu'au point B.

C.7 Conclusions

La phase solide du semiconducteur lamellaire InSe a été étudiée par différentes techniques DFT *ab-initio* aux pressions 0, 7 et 8 GPa. Les données structurales obtenues par les méthodes DFT-LDA et les valeurs de gap électronique obtenues par la méthode de quasi-particule GW comparées aux données expérimentales récentes montrent un excellent accord. En particuler, les résultats GW confirment la diminution des gaps indirects et l'augmentation des gaps directs lors de l'augmentation de pression. En conséquence, le semiconducteur subit une transition gap direct-indirect, à une pression d'environ 7 GPa. Cette transition n'avait pu être mise en évidence dans de précédents calculs DFT-LDA. Des calculs GW, il est inféré que le gap indirect puisse avoir lieu dans la direction $Z-A$, plutôt que $Z-B$ comme suggéré précédemment. La valeur obtenue pour ce gap à 7 GPa (1.27 eV) est en bon accord avec les données d'absorption optique. La prédiction de la direction de transition pourrait être confirmée par spectroscopie de photo-émission directe et indirecte angulairement résolue.

Bibliographie

[1] R. Stumm von Bordwher, Ann. Phys., Paris **14**, 377 (1989).

[2] J. J. Rehr and R. C. Albers, Rev. Mod. Phys. **72**, 621 (2000).

[3] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).

[4] A. Filipponi, J. Phys. : Cond. Matter **13**, R23 (2001).

[5] A. San Miguel, G. Ferlat, J.-F. Jal, A. Mizuno, T. Itami, and M. Borowski, Phys. Rev. B **65**, 144203 (2002).

[6] L. F. Mattheiss, Phys. Rev **133**, A1399 (1964).

[7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College, Cornell University, 1976).

[8] A. Filipponi, A. Di Cicco, and C. R. Natoli, Phys. Rev. B **52**, 15122 (1995).

[9] A. Filipponi, J. Phys. : Cond. Matter **6**, 8415 (1994).

[10] A. Di Cicco, M. Minicucci, and A. Filipponi, Phys. Rev. Lett. **78**, 460 (1997).

[11] A. Filipponi and A. Di Cicco, Phys. Rev. B **51**, 12322 (1995).

[12] S. J. Gurman and R. L. McGreevy, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 9463 (1990).

[13] L. Pusztai, 2001, communication privée.

[14] Y. A. Babanov, V. V. Vasin, A. L. Ageev, and N. V. Ershov, Phys. Stat. Sol. (B) **105**, 747 (1981).

[15] N. V. Ershov, A. L. Ageev, V. V. Vasin, and Y. A. Babanov, Phys. Stat. Sol. (B) **108**, 103 (1981).

[16] B. R. Orton, *Neutron and X-ray scattering : complementary techniques* ((Inst. Phys. Conf. Ser. 101), Bristol : Institute of Physics, 1990).

[17] A. Filipponi, A. Di Cicco, T. A. Tyson, and C. R. Natoli, Solid State Commun. **78**, 265 (1991).

[18] A. Filipponi and A. Di Cicco, Task Quarterly **4**, 575 (2000).

[19] P. D'Angelo, A. Di Cicco, A. Filipponi, and N. Pavel, Phys. Rev. A **47**, 2055 (1993).

[20] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B **68**, 7565 (1998).

[21] J. G. Norman, Mol. Phys. **31**, 1191 (1976).

[22] M. Benfatto, C. R. Natoli, and A. Filipponi, Phys. Rev. B **40**, 9626 (1989).

[23] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1987).

[24] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations. From Algorithms to applications.*, 2nd ed. (Academic Press, London, 2002).

[25] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

[26] R. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (PUBLISHER, Oxford, 1989).

[27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

[28] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, J. Phys. : Condens. Matter **14**, 2717 (2002).

[29] P. Hohenberg and S. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[30] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **137**, A1697 (1965).

[31] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1986).

[32] in *Supercritical fluids Fundamentals and Applications*, Vol. 366 of *Science Series E*, NATO, edited by E. Kiran, P. G. Debenedetti, and C. J. Peters (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2000).

[33] O. Kajimoto, Chem. Rev. **99**, 355 (1999).

[34] C. A. Eckert, B. L. Knutson, and P. G. Debenedetti, Nature **383**, 313 (1996).

[35] T. Head-Gordon and G. Hura, Chem. Rev **102**, 2651 (2002).

[36] *Water-A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks (Plenum, New-York, 1972), Vol. 1-8.

[37] R. D. Montain, J. Chem. Phys. **90**, 1866 (1969).

[38] G. Pálinkás, P. Bopp, G. Jancsó, and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. **39a**, 179 (1984).

[39] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **82**, 3308 (1999).

[40] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **111**, 3572 (1999).

[41] Y. S. Badyal, D. L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haeffner, and A. K. Soper, J. Chem. Phys. **112**, 9206 (2000).

[42] E. R. Batista, S. S. Xantheas, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **109**, 4546 (1998).

[43] A. H. Narten and H. A. Levy, J. Chem. Phys. **55**, 2263 (1971).

[44] A. K. Soper and M. G. Phillips, Chem. Phys. **107**, 47 (1986).

[45] A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci, J. Chem. Phys. **106**, 247 (1997).

[46] J. M. Sorenson, G. Hura, R. M. Glaeser, and M. Ricci, J. Chem. Phys. **113**, 9149 (2000).

[47] A. K. Soper, Chem. Phys. **258**, 121 (2000).

[48] S. Izvekov and G. Voth, J. Chem. Phys. **116**, 10372 (2002).

[49] P. Postorino, T. R. H., M.-A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson, Nature **366**, 668 (1993).

[50] R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M.-A. Ricci, and A. K. Soper, J. Chem. Phys. **101**, 6210 (1994).

[51] T. Tassaing, M. C. Bellissent-Funel, B. Guillot, and Y. Guissani, Europhys. Lett. **42**, 265 (1998).

[52] A. G. Kalinichev and J. D. Bass, Chem. Phys. Lett. **231**, 301 (1994).

[53] M. M. Hoffmann and M. S. Conradi, J. Am. Chem. Soc. **119**, 3811 (1997).

[54] E. S. Fois, M. Sprik, and M. Parrinello, Chem. Phys. Lett. **223**, 411 (1994).

[55] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **115**, 2219 (2001).

[56] B. Guillot and Y. Guissani, J. Chem. Phys. **114**, 6720 (2001).

[57] P. Jedlovszky, J. Chem. Phys. **111**, 5975 (1999).

[58] O. Mishima and H. E. Stanley, Nature **392**, 164 (1998).

[59] E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi, Phys. Rev. Lett. **84**, 2429 (2000).

[60] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **85**, 3245 (2000).

[61] J. Ortega, J. P. Lewis, and O. F. Sankey, J. Chem. Phys. **97**, 3696 (1997).

[62] R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald, J. Phys. Chem. **87**, 5071 (1983).

[63] H. Ohtaki and R. Tamas, Chem. Rev. **93**, 1157 (1993).

[64] H. S. Frank and W.-Y. Wen, Disc. Faraday Soc. **24**, 133 (1957).

[65] J. Kim, H. M. Lee, S. B. Suh, D. Majumdar, and K. S. Kim, J. Chem. Phys. **113**, 5259 (2000).

[66] L. S. Sremaniak, L. Perera, and M. L. Berkowitz, Chem. Phys. Lett. **218**, 377 (1994).

[67] L. Perera and M. L. Berkowitz, J. Chem. Phys. **99**, 4222 (1993).

[68] P. Ayotte, C. G. Bailey, G. H. Weddle, and M. A. Johnson, J. Phys. Chem. A **102**, 3067 (1998).

[69] S. Raugei and M. Klein, J. Chem. Phys. **116**, 196 (2002).

[70] C. A. Eckert, D. H. Ziger, K. P. Johnston, and S. Kim, J. Phys. Chem. **90**, 2738 (1986).

[71] E. Ruckenstein and I. Shulgin, J. Phys. Chem. B **104**, 2540 (2000).

[72] P. H. K. de Jong, G. W. Neilson, and M. C. Bellisent-Funel, J. Phys. Chem **105**, 5155 (1996).

[73] T. Yamaguchi and A. K. Soper, J. Chem. Phys. **110**, 3529 (1999).

[74] T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, and B. R. Dobson, Geochim. Cosmochim. Acta **60**, 2273 (1996).

[75] J. L. Fulton, D. M. Pfund, and S. L. Wallen, J. Chem. Phys. **105**, 2161 (1996).

[76] S. L. Wallen, B. J. Palmer, D. M. Pfund, J. L. Fulton, M. Newville, Y. Ma, and E. A. Stern, J. Phys. Chem. A **101**, 9632 (1997).

[77] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, in *Advances in Chem. Phys.*, edited by I. Prigogine and S. A. Rice (John Wiley & sons, New-York, 1999), Vol. 109, p. 115, and references therein.

[78] T. Driesner and P. T. Cummings, J. Chem. Phys. **111**, 5141 (1999).

[79] L. W. Flanagin, P. B. Balbuena, K. P. Johnston, and P. J. Rossky, J. Phys. Chem. **99**, 5196 (1995).

[80] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, J. M. Simonson, and R. E. Mesmer, J. Chem. Phys. **110**, 1064 (1999).

[81] E. H. Oelkers and H. C. Helgeson, Science **261**, 888 (1993).

[82] A. V. Okhulkov and Y. E. Gorbaty, J. Mol. Liq. **93**, 39 (2001).

[83] I. Howell and G. W. Neilson, J. Chem. Phys. **104**, 2036 (1996).

[84] T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, and T. Driesner, Geochim. Cosmochim. Acta **63**, 2409 (1999).

[85] S. L. Wallen, B. J. Palmer, and J. L. Fulton, J. Chem. Phys. **108**, 4039 (1998).

[86] M. M. Hoffmann, J. G. Darab, B. J. Palmer, and J. L. Fulton, J. Phys. Chem. A **103**, 8471 (1999).

[87] J. L. Fulton, M. M. Hoffmann, J. G. Darab, B. J. Palmer, and E. A. Stern, J. Phys. Chem. A **104**, 11651 (2000).

[88] R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Bassett, and I.-M. Chou, J. Synchroton Rad. **6**, 195 (1999).

[89] R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Bassett, and I.-M. Chou, Chem. Phys. Lett. **336**, 212 (2001).

[90] F. Farges, J. A. Sharps, and G. E. Brown, Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 1243 (1993).

[91] K. Ragnarsdottir Vala, E. H. Oelkers, D. Sherman, and C. R. Collins, Chem. Geol. **151**, 29 (1998).

[92] D. Sherman, K. Ragnarsdottir Vala, E. H. Oelkers, and C. R. Collins, Chem. Geol. **167**, 169 (2000).

[93] E. H. Oelkers, D. Sherman, K. Ragnarsdottir Vala, and C. Collins, Chem. Geol. **151**, 29 (1998).

[94] D. Sherman, K. Ragnarsdottir Vala, and E. H. Oelkers, Chem. Geol. **167**, 161 (2000).

[95] P. D'Angelo, A. Di Nola, A. Filipponi, N. V. Pavel, and D. Roccatano, J. Chem. Phys. **100**, 985 (1994).

[96] J. M. H. Levelt Sengers, in *Supercritical fluids Fundamentals and Applications*, Vol. 366 of *Science Series E*, edited by E. Kiran, P. G. Debenedetti, and C. J. Peters (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2000), p. 1.

[97] J. L. Bischoff and K. S. Pitzer, Am. J. Sci. **289**, 217 (1989).

[98] S. Hosokawa, K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, and H. Hoshino, J. Chem. Phys. **97**, 786 (1992).

[99] K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa, Rev. Scient. Instrum. **95**, 1382 (1995).

[100] J. L. Hazemann, K. Nayouf, and F. de Bergevin, N.I.M.B **97**, 547 (1995).

[101] O. Sohnel and P. Novotny, *densities of aqueous solutions of inorganic substances* (Elsevier, Amsterdam, 1985).

[102] G. Li, F. Bridges, and G. Brown, Phys. Rev. Letters **68**, 1609 (1992).

[103] Y. Ito, T. Mukoyama, S. Emura, M. Takahashi, S. Yoshikado, and K. Omote, Phys. Rev. A. **51**, 303 (1995).

[104] A. Filipponi, P. D'angelo, N. V. Pavel, and A. Di Cicco, Chem. Phys. Letters **225**, 150 (1994).

[105] B. Guillot, J. Mol. Liq. **101**, 219 (2002).

[106] A. Glä*ttli*, X. Daura, and W. F. van Gunsteren, J. Chem. Phys. **116**, 9811 (2002).

[107] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).

[108] Y. Guissani and B. Guillot, J. Chem. Phys. **98**, 8221 (1993).

[109] M. R. Reddy and M. Berkowitz, Chem. Phys. Lett. **155**, 173 (1989).

[110] P. E. Smith and W. F. van Gunsteren, J. Chem. Phys. **100**, 3169 (1994).

[111] J. Åqvist, J. Phys. Chem. **94**, 8021 (1990).

[112] K. Heinzinger, *Computer modelling of fluids polymer and solids* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1990), pp. 357–394.

[113] A. J. C. Ladd, Mol. Phys. **33**, 1039 (1977).

[114] A. J. C. Ladd, Mol. Phys. **36**, 463 (1978).

[115] M. Neumann, Mol. Phys. **60**, 225 (1987).

[116] J. C. Soetens, Ph.D. thesis, Université Henri Poincaré – Nancy I, 1996.

[117] W. C. Swop, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).

[118] H. C. Andersen, J. Comput. Phys. **52**, 24 (1983).

[119] M. Nakahara, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, Recent Res. Devel. Phys. Chem. **1**, 17 (1997), and references therein.

[120] W. J. Lamb, G. A. Hoffman, and J. Jonas, J. Chem. Phys. **74**, 6875 (1981).

[121] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte solutions* (Butterworths, London, 1959).

[122] S. Koneshan and J. C. Rasaiah, J. Chem. Phys. **113**, 8125 (2000).

[123] P. Jedlovszky, J. P. Brodholt, F. Bruni, M. A. Ricci, A. K. Soper, and R. Vallauri, J. Chem. Phys. **108**, 8528 (1998).

[124] N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **110**, 8000 (1999).

[125] J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, and S. Koneshan, J. Am. Chem. Soc. **122**, 11182 (2000).

[126] L. W. Flanagin, P. B. Balbuena, K. P. Johnston, and P. J. Rossky, J. Phys. Chem. B **101**, 2706 (1997).

[127] P. B. Balbuena, K. P. Johnston, and P. J. Rossky, J. Phys. Chem **100**, 2706 (1996).

[128] T. Driesner, T. M. Seward, and I. G. Tironi, Geochim. Cosmochim. Acta **62**, 3095 (1998).

[129] S. Raugei and M. Klein, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9484 (2001).

[130] S. J. Stuart and B. J. Berne, J. Phys. Chem. A **103**, 10300 (1999).

[131] A. Di Cicco, J. Phys. : Condens. Matter **8**, 9341 (1996).

[132] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen, J. Phys. Chem. **100**, 16410 (1996).

[133] E. Guàrdia, R. Rey, and J. A. Padró, J. Chem. Phys. **95**, 2823 (1991).

[134] F. G. Fumi and M. P. Tosi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 31 (1964).

[135] P. Bopp, I. Okada, H. Ohtaki, and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. **40a**, 116 (1985).

[136] Y. Tamura, K. Tanaka, E. Spohr, and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. **43a**, 1103 (1988).

[137] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya, and N. N. Glagoleva, *Liquids semiconductors* (Plenum, New-York, 1969).

[138] J. E. Enderby and A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53**, 85 (1990).

[139] A. F. Ioffe and A. R. Regel, Prog. Semicond. **4**, 238 (1960).

[140] J.-Y. Raty, Ph.D. thesis, Université de Liège, 1999.

[141] T. E. Faber and J. M. Ziman, Phil. Mag **11**, 153 (1965).

[142] N. F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969).

[143] U. Schwarz, A. R. Goñi, K. Syassen, A. Cantarero, and A. Chevy, High Press. Res. **8**, 396 (1991).

[144] J. Pellicer-Porres, Ph.D. thesis, Departament de Física Aplicada, Universitat de València, 1999.

[145] W. A. Crichton, M. Mezouar, T. Grande, S. Stolen, and A. Grzechnik, Nature **2001**, 622 (1974).

[146] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, Nature **403**, 170 (2000).

[147] U. Buontempo, A. Filipponi, D. Martínez-García, P. Postorino, M. Mezouar, and J. P. Itié, Phys. Rev. Lett. **80**, 1912 (1998).

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

[149] R. Peierls, *Quantum theory of solids* (Pergamon, Oxford, 1955).

[150] J. P. Gaspard and R. Ceolin, Sol. State Com. **84**, 839 (1992).

[151] J. P. Gaspard, A. Pellegatti, F. Marinelli, and C. Bichara, Phil. Mag. B **77**, 727 (1998).

[152] J. Y. Raty, V. V. Godlevsky, J. P. Gaspard, C. Bichara, M. Bionducci, R. Bellissent, R. Céolin, J. R. Chelikowsky, and P. Ghosez, Phys. Rev. B **64**, 235209 (2001).

[153] J. Y. Raty, V. V. Godlevsky, J. P. Gaspard, C. Bichara, M. Bionducci, R. Bellissent, R. Céolin, J. R. Chelikowsky, and P. Ghosez, Phys. Rev. B **65**, 115205 (2002).

[154] J. Hafner and W. Jank, Phys. Rev. B **42**, 11530 (1990).

[155] M. V. Coulet, Ph.D. thesis, Université d'Aix-Marseille, 1999.

[156] A. C. Barnes, S. B. Lague, M. A. Hamilton, H. E. Fischer, A. N. Fitch, and E. Dooryhee, J. Phys. : Condens. Matter **10**, L645 (1998).

[157] A. C. Barnes and C. Guo, J. Phys. : Condens. Matter **6**, A229 (1998).

[158] P. Buchanan, A. C. Barnes, K. R. Whittle, M. A. Hamilton, A. N. Fitch, and H. E. Fischer, Mol. Phys. **99**, 767 (2001).

[159] J. M. Holender and M. J. Gillan, Phys. Rev. B **53**, 4399 (1996).

[160] S. B. Lague, Ph.D. thesis, University of Bristol, 1996.

[161] T. Okada and S. Ohno, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3171 (1997).

[162] *Phase Diagrams of Indium Alloys and their Engineering Applications*, edited by C. White and H. Okamoto (AMS International, ADDRESS, 1991).

[163] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz, and A. San Miguel, Phys. Rev. B **60**, 3757 (1999).

[164] A. Filipponi, M. Borowski, D. T. Bowron, S. Ansell, A. Di Cicco, S. De Panfilis, and J. P. Itié, Rev. Sci. Instr. **71**, 2422 (2000).

[165] A. Filipponi and A. Di Cicco, Phys. Rev. B **52**, 1072 (1995).

[166] A. Di Cicco, M. Taglienti, M. Minicucci, and A. Filipponi, Phys. Rev. B **62**, 12001 (2000).

[167] M. Newville, P. Līviņš, Y. Yacoby, J. J. Rehr, and E. A. Stern, Phys. Rev. B **47**, 14126 (1993).

[168] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys. : Condens. Matter **14**, 2745 (2002).

[169] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, and A. García, Phys. Stat. Sol. B **215**, 809 (1999).

[170] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).

[171] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[172] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[173] K. Seifert, J. Hafner, J. Furthmuller, and G. Kresse, J. Phys. :Condens. Matter **7**, 3683 (1995).

[174] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

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

[176] X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **41**, 12264 (1990).

[177] F. J. Manjón, D. Errandonea, A. Segura, V. Muñoz, G. Tobías, P. Ordejón, and E. Canadell, Phys. Rev. B **63**, 125330 (2001).

[178] F. Kirchoff, G. Kresse, and M. J. Gillan, Phys. Rev. B **57**, 10482 (1998).

[179] S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).

[180] G. Ferlat, H. Xu, V. Timoshevskii, and X. Blase, Phys. Rev. B **66**, 085210 (2002).

[181] G. A. N. Connel and R. J. Temkin, Phys. Rev. B **9**, 5323 (1974).

[182] J. R. Chelikowsky, J. J. Derby, V. Godlevsky, M. Jain, and J. Y. Raty, J. Phys. : Condens. Matter **13**, R817 (2001).

[183] L. J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).

[184] A. Di Cicco, Phys. Rev. B **8**, 9341 (1996).

[185] J. Y. Raty, A. Saul, J. P. Gaspard, and C. Bichara, Phys. Rev. B **60**, 2441 (1999).

[186] R. Stadler and M. J. Gillan, J. Phys. : Condens. Matter **12**, 6053 (2000).

[187] J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne, and A. D. Simpson, Phys. Rev. B **52**, 967 (1995).

[188] H. Ocken and C. N. J. Wagner, Phys. Rev. **149**, 149 (1966).

[189] J. M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. Loveday, G. Weill, and S. Hull, Physica B **180 & 181**, 907 (1992).

[190] G. C. Vezzoli, Mat. Res. Bull. **6**, 1201 (1971).

[191] Y. Watanabe, H. Iwasaki, N. Kuroda, and Y. Nishina, J. Sol. State Chem. **43**, 140 (1982).

[192] K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo, and E. Parthé, Acta. Cryst. **B47**, 433 (1991).

[193] F. D. Murnaghan, Am. J. Math. **49**, 235 (1937).

[194] A. San Miguel, Ph.D. thesis, Université Paris 6, 1993.

[195] M. Sprik, J. Phys. : Condens. Matter **8**, 9405 (1996).

[196] J. Rehr and R. C. Albers, Phys. Rev. B **41**, 8139 (1990).

[197] B. Lengeler, Phys. Rev. Lett. **53**, 74 (1974).

[198] M. Benfatto, J. A. Solera, J. Chaboy, M. G. Proietti, and J. Garcia, J. Phys. IV **7**, C2 (1997).

[199] S. Rossano, Ph.D. thesis, Université Paris 7, 1998.

[200] P. Eisenberger and B. M. Kincaid, Chem. Phys. Lett. **36**, 134 (1975).

[201] A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, M. P. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo, and F. Wanderlingh, Phys. Rev. Lett. **41**, 504 (1978).

[202] R. Beudert, H. Bertagnolli, and M. Zeller, J. Chem. Phys. **106**, 8841 (1997).

[203] S. Ramos, A. C. Barnes, G. W. Neilson, D. Thiaudiere, and S. Lequien, J. Phys. : Condens. Matter **11**, A203 (1999).

[204] S. Ramos, A. C. Barnes, G. W. Neilson, and M. J. Capitan, Chem. Phys. **258**, 258 (2000).

[205] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, and T. Yamaguchi, Z. Naturforsch. **52a**, 521 (1997).

[206] I. Tuñon, M. T. C. Martins Costa, C. Millot, and M. F. Ruiz López, J. Mol. Model. **1**, 196 (1995).

[207] S. H. Lee and J. C. Rasaiah, J. Phys. Chem. **100**, 1420 (1996).

[208] L. Ramaniah, M. Bernasconi, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **111**, 1587 (1999).

[209] S. H. Lee and J. C. Rasaiah, J. Chem. Phys. **101**, 6964 (1994).

[210] R. Sporken, R. Hafsi, F. Coletti, J. M. Debever, P. A. Thiry, and A. Chevy, Phys. Rev. B **43**, 11093 (1994).

[211] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria, 1999.

[212] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1994).

[213] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).

[214] L. Hedin and Lundqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).

[215] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).

[216] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986).

[217] S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).

[218] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).

[219] M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980).

[220] G. M. Rignanese, P. Ghosez, J.-C. Charlier, and J.-P. Michenaud, Phys. Rev. B **52**, 8160 (1995).

[221] P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, R. F. Wallis, and M. Balkanski, Phys. Rev. B **48**, 14135 (1993).

[222] C. Ulrich, D. Olguin, A. Cantarero, A. R. Goñi, K. Syassen, and A. Chevy, Phys. Status Solidi B **221**, 777 (2000).

[223] M. Balkanski, C. Julien, and M. Jouanne, J. Power Sources **20**, 213 (1987).

[224] X. Blase, X. Zhu, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **49**, 4973 (1994).

[225] O. Pulci, G. Onida, R. Del Sole, and L. Reining, Phys. Rev. Lett. **81**, 5374 (1998).

[226] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **32**, 7005 (1985).

[227] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1986).

Publications

Hydration of the Bromine ion in a supercritical 1 :1 aqueous electrolyte
G. Ferlat, A. San Miguel, J.F. Jal, J.C. Soetens, Ph. A. Bopp, I. Daniel, S. Guillot, J. L. Hazemann and R. Argoud, Phys. Rev. B **63**, 134202 (2001).

Structural disorder in supercritical aqueous ionic solutions as seen by MD-EXAFS
G. Ferlat, A. San Miguel, J.C. Soetens and Ph. A. Bopp, High Pressure Research **22**, 399 (2002).

Structure of liquid Hg-Rb alloys : An x-ray absorption study
A. San Miguel, G. Ferlat, J.F. Jal, A. Mizuno, T. Itami and M. Borowski, Phys. Rev. B **65**, 144203 (2002).

Ab-initio studies of structural and electronic properties of solid indium selenide under pressure
G. Ferlat, H. Xu, V.Timoshevskii and X. Blase, Phys. Rev. B **66** 085210 (2002).

The quest for ion-pairing in supercritical aqueous electrolytes
G. Ferlat, A. San Miguel, J.F. Jal, J.C. Soetens, Ph.A. Bopp, J. L. Hazemann, D. Testemale and I. Daniel, J. Mol. Liquids **101**, 127 (2002).

Local structure in liquid Hg-Rb alloys studies by EXAFS
A.Mizuno, T. Itami, A. San-Miguel, G. Ferlat, J.F. Jal, and M. Borowski, J. Non-Cryst. Solids **312-314**, 74 (2002).

Résumé : Ce travail a pour objectif de caractériser les changements de structure expérimentés par certains systèmes liquides sous l'effet d'évolutions vers des conditions de haute ou basse densité. L'ordre à courte distance autour d'une espèce donnée est obtenu par la combinaison de la spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS) et des calculs de dynamique moléculaire (MD), de type *classique* ou *ab-initio*. Cette méthodologie (MD-EXAFS) s'est avérée essentielle et est amenée à jouer un rôle croissant, en particulier pour l'étude des systèmes désordonnés dans des conditions *difficiles*.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à des électrolytes aqueux (KBr, RbBr, CsBr), faiblement concentrés, en conditions dites supercritiques. Dans ce régime de basse densité, les changements de la structure d'hydratation ainsi que le degré d'appariement des ions ont été caractérisés. Une méthodologie, exploitant le contraste de phase atomique EXAFS, est proposée pour permettre une sensibilité accrue au phénomène d'appariement/complexation des ions.

Dans une seconde partie, nous avons étudié la structure et les propriétés électroniques d'alliages liquides $In_{100-x}Se_x$ ($20 \leqslant x \leqslant 50\%$) avec une attention particulière sur le liquide InSe. Ce dernier reste semiconducteur à la fusion. Nous nous sommes intéressés à différents mécanismes de transitions semiconducteur-métal. Cette transition a été obtenue, dans un premier temps, par variation du paramètre concentration, dans un deuxième temps, par densification du système, c'est à dire par l'application de conditions extrêmes de température et pression.

Mots-clés : structure, propriétés électroniques, systèmes désordonnés, EXAFS, MD, *ab-initio*, conditions extrêmes de température et pression.

Local structure of liquids at high temperature and high pressure : an experimental and theoretical study

---

Abstract : The evolution of the structure of some liquids in either low or high densities conditions is addressed thanks to a combination of the X-ray absorption spectroscopy (EXAFS) and molecular dynamics (MD) techniques. This methodology (MD-EXAFS) appeared to be of particular relevance for *ill-matter* studies.

In the first part of this work, several aqueous electrolytes (KBr, RbBr, CsBr) are studied in a low concentration regime, from ambient to supercritical conditions. Changes in the ion hydration are discussed. Using EXAFS, a phase-contrast method is proposed to explore the formation of ion-pairs or complexes.

The last part of this work focuses on the structure and the electronic properties of some III-VI binary liquids ($In_{100-x}Se_x$), with a particular emphasis on the InSe system. The mechanisms of the semiconductor-metal transition are considered in two different ways : i) by varying the alloy concentration ($20 \leqslant x \leqslant 50\%$) ; ii) by the application of high temperature and high pressure conditions.

Key-words : structure, electronic properties, disorded systems, EXAFS, MD, *ab-initio*, high temperature, high pressure.

Département de Physique des Matériaux,
43 Boulevard du 11 novembre - 69622 Villeurbanne - France.