



HAL
open science

Exploration du paysage énergétique pour les diffusions atomiques dans les systèmes complexes

Lionel Foulon

► **To cite this version:**

Lionel Foulon. Exploration du paysage énergétique pour les diffusions atomiques dans les systèmes complexes. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2021. Français. NNT : 2021ISAT0018 . tel-03599557v2

HAL Id: tel-03599557

<https://laas.hal.science/tel-03599557v2>

Submitted on 18 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse**

**Présentée et soutenue par
Lionel FOULON**

Le 22 décembre 2021

**Exploration du paysage énergétique pour les diffusions
atomiques dans les systèmes complexes**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par

Marie BRUT et Anne HEMERYCK

Jury

M. Guy TREGLIA, Rapporteur

Mme Dominique COSTA, Rapporteur

M. Eric HENON, Examineur

M. Damien CONNETABLE, Examineur

M. Benjamin DEGUILHEM, Examineur

M. Georges LANDA, Co-encadrant

Mme Marie BRUT, Directrice de thèse

Mme Anne HEMERYCK, Co-directrice de thèse

Remerciements

Cette thèse, débutée en octobre 2018, a été effectuée au sein de l'équipe Modélisation Multi-niveaux des Matériaux (M3) au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique (LAAS-CNRS).

Dans un premier temps, je tiens à remercier les établissements et chefs d'établissement ayant permis cette thèse : Nicu Liviu Directeur du LAAS-CNRS, Bertrand Raquet Directeur de l'INSA de Toulouse et Éric Benoist Directeur de l'école doctorale SDM. Enfin, dans une période où mondialisation ne rime pas avec équité, il me semble important de reconnaître et de mesurer la chance qu'offre mon pays natal. Merci à l'État français de rendre possible un environnement propice pour permettre à ces établissements d'exister et de fonctionner.

Une profonde reconnaissance à mes tutrices Marie Brut et Anne Hemeryck, qui m'ont permis d'entreprendre ce projet de thèse. Sans elles ce projet ne serait pas allé aussi loin, merci pour leur patience et leur énergie. Cela a été laborieux, cela n'a pas été parfait, mais sachez que ces trois ans avec vous m'ont fait grandir autant sur le plan personnel que professionnel. Je suis heureux de ce que nous sommes parvenus à réaliser.

Merci à ceux que j'ai pu croiser pendant ce parcours de thèse : Georges Landa pour ses avis éclairés et son expertise avertie, Antoine Jay pour les discussions passionnantes et passionnées, Joël Douin pour sa participation et sa bienveillance ainsi qu'aux stagiaires, doctorants et thésards pour tous les moments que nous avons partagé.

Merci à Dominique Costa et Guy Tréglià pour avoir accepté de rapporter ma thèse, leur regard critique, leur intérêt et leur enthousiasme qui m'ont permis de voir et de reprendre mon travail sous un nouveau jour. Je tiens à remercier les membres du jury Damien Connétable, Benjamin Deguilhem et particulièrement le Président du jury Éric Hénon pour leurs retours critiques qui ont permis d'améliorer la qualité scientifique des travaux.

Merci à mes amis pour leurs encouragements, pour leur présence bienveillante, qui m'a aidé à relativiser les déboires, sourires des réussites et simplement dire : "il y a toujours un chemin ! Alors cherche!". Je ne vais pas m'aventurer à tous les citer. Je me vois déjà me justifier du pourquoi j'ai mentionné Archy avant Kyota ou inversement. Que ce soit le ClubGeek, le cercle d'Émilie-de-Rodat, les Gremlins et les belles rencontres, vous m'avez suffisamment influencé pour que vos esprits me donnent l'énergie et l'ambition de réaliser ce projet. Il y a un peu de chacun de vous dans ce manuscrit. Aux amis d'un jour, de toujours et de demain. Maintenant, que la thèse touche à sa fin, je n'ai plus d'excuse pour la LAN Factorio.

Merci à ma famille, en premier lieu à mes parents qui m'ont appris les valeurs qui me construisent. Vous avez ma bienveillante gratitude éternelle. Je vous aime. Maintenant, que c'est écrit noir sur blanc, mon père François va le ressortir au moins à chaque repas et ma mère Chantal va verser une larme. Me voilà dans le pétrin !

À mes sœurs Chloë et Claudine pour me permettre d'expérimenter avec elles des péripéties que seul, je n'aurais jamais rencontrées, ainsi que pour leur soutien inconditionnel.

À mes grands-parents qui, bien que considérant mon travail comme inaccessible, ont toujours fait preuve de compréhension, d'encouragement et de prévenance. Papi pourra enfin dire aux invités : "Un docteur dans la famille, vous vous rendez-compte?".

À toute la Famille Foulon et Sole, un lien est toujours précieux et ces deux familles, à l'égard de bien d'autres, sont à la fois singulières, bénéfiques et admirables.

Merci à ceux qui ont croisé mon chemin et qui ouvrent la voie à de plus beaux Horizons.

Merci à ceux qui croisent mon chemin et partagent "un bout de sentier".

Merci à ceux qui croiseront mon chemin et qui me rappellent que cette route, n'a pas de fin.

Merci à toi, lecteur, pour avoir pris le temps de lire ces quelques lignes.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Présentation de la méthodologie développée	5
1.1 La surface d'énergie potentielle	6
1.2 Décrire la PES : quelques outils et méthodes	7
1.2.1 Optimisation géométrique	8
1.2.2 Drag-method	8
1.2.3 Nudged Elastic Band (NEB)	9
1.3 Présentation des Modes Statiques	10
1.4 Présentation du couplage Modes Statiques et Mécanique Quantique	11
1.4.1 Algorithme du couplage QMSM	11
1.4.2 Processus de sélection des MS	13
1.5 Utilisation des résultats du criblage	21
1.6 Exemple d'application : désorption et adsorption d'une molécule de DAE sur une surface d'oxyde de titane	22
1.6.1 Présentation du système	22
1.6.2 Étude de la désorption de la DAE depuis la configuration en bridge	24
1.6.3 Étude de l'adsorption d'une molécule DAE depuis la configuration perpendiculaire	36
1.7 Conclusion	46
2 Étude QMSM du greffage d'un brin d'ADN sur une surface d'alumine	49
2.1 Présentation de l'étude	49
2.1.1 Intérêts et motivation	49
2.1.2 Présentation des systèmes et des données au démarrage de l'étude	50
2.1.3 Intérêt méthodologique et objectifs de l'étude	52
2.1.4 Application de la méthode QMSM	52
2.2 Comparaison entre mécanismes guidés et non-guidés obtenus avec l'exploration QMSM	52
2.2.1 Exploration guidée pour retrouver Down-DFT	52

2.2.2	Exploration libre vers Down-QMSM	58
2.2.3	Comparaison <i>Down-DFT</i> et <i>Down-QMSM</i>	63
2.3	Résultats supplémentaires et approfondissement de l'étude	63
2.3.1	Comment mieux prendre en compte la flexibilité intrinsèque du système .	63
2.3.2	Analyse d'un cas particulier : configuration G	67
2.4	Conclusion	68
3	Application de l'approche QMSM aux systèmes cristallins : Étude de la migration des défauts dans le silicium et utilisation d'un critère énergétique	69
3.1	Présentation de l'étude	69
3.1.1	Diffusion atomique dans les matériaux et le contexte du silicium	69
3.1.2	Intérêts méthodologiques et objectifs des études	70
3.1.3	Aparté sur un critère géométrique simple et explication du recours au critère de Keating	70
3.2	Présentation et paramétrage du critère construit à partir du formalisme de Keating	72
3.2.1	Présentation du formalisme de Keating	72
3.2.2	Paramétrage de l'exploration avec le critère de Keating	73
3.2.3	Conclusion à propos du formalisme de Keating	74
3.3	Vérification du respect des symétries du système cristallin	75
3.4	Exploration de la migration de la mono-lacune <i>1V</i>	77
3.4.1	Présentation de l'exploration de la mono-lacune	77
3.4.2	Outils développés	79
3.4.3	Résultats	80
3.4.4	Conclusion sur la mono-lacune <i>1V</i>	82
3.5	Exploration du mono-interstitiel <i>1I</i>	83
3.5.1	Présentation du système	83
3.5.2	Méthode	84
3.5.3	Résultats	86
3.5.4	Discussions	88
3.5.5	Conclusion sur le mono-interstitiel <i>1I</i>	90
3.6	Exploration d'un mécanisme de migration pour le tétra- interstitiel <i>4I</i>	91
3.6.1	Présentation du système	91
3.6.2	Méthode	91
3.6.3	Résultats	93
3.6.4	Discussion	95
3.6.5	Conclusion sur le tétra-interstitiel <i>4I</i>	97
3.7	Conclusion	97
	Conclusion générale	98
	A Calcul des Modes Statiques	103
	B Détails des calculs	105

C Autres résultats obtenus pour le système ADN/surface	109
Bibliographie	113

Introduction

La problématique centrale de cette thèse est de développer une nouvelle méthode d'exploration du paysage énergétique capable de réduire le coût en calcul et les ressources humaines généralement engagés dans la modélisation des systèmes à l'échelle atomique.

L'objectif de ces calculs à l'échelle atomique est d'accéder à des mécanismes qui seront ensuite implémentés dans des modèles à plus grande échelle, permettant de faire le lien entre structure à échelle atomique et propriétés chimiques, physiques, mécaniques, thermiques, dynamiques, etc. La modélisation à l'échelle atomique permet de compléter l'approche expérimentale et de s'affranchir de limites et de contraintes concrètes : nombre de cas testables, temps d'exécution, coût financier, pour en citer quelques-unes. En revanche, elle souffre de certaines limites, notamment lorsqu'il s'agit de travailler sur des systèmes comprenant plusieurs milliers d'atomes, ce qui impose des temps de calculs importants jusqu'à rendre les calculs prohibitifs. De plus, la complexité des approches utilisées demande du temps et un investissement humain conséquent. De ce fait, ces approches ne peuvent être appliquées de façon systématique.

La notion de surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface* en anglais notée PES) joue un rôle central dans la modélisation des systèmes à l'échelle atomique. La PES fait le lien entre la valeur de l'énergie et la géométrie du système. L'exploration du système se rapporte alors à un problème de minimisation de fonction. Les minima locaux de la PES correspondent aux configurations stables du système. C'est l'étude de ces minima et des chemins pour passer d'un minimum à un autre qui permet de comprendre les mécanismes d'évolution du système.

Dans la méthode que nous avons développée, les Modes Statiques [1] sont utilisés pour explorer localement le paysage énergétique à bas coût. La méthode des Modes Statiques s'appuie sur les informations contenues dans la matrice hessienne du système pour calculer la déformation induite par le déplacement d'un atome dans une direction de l'espace. La matrice hessienne contient les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions atomiques du système, elle renseigne donc sur la forme locale de la PES au point pour lequel elle est calculée. Notre approche permet donc d'explorer le comportement local du système autour d'un minimum et donc de proposer des pistes pour s'extraire de la configuration initiale.

Dans cette thèse, les données issues des Modes Statiques sont utilisées comme entrées pour des calculs *ab initio*, principalement. Calculer l'énergie du système à partir d'approches *ab initio* et explorer le paysage énergétique à la précision *ab initio* requiert des temps de calcul longs et un investissement en ressource humaine conséquent, il est aujourd'hui inadapté d'utiliser ces calculs de façon systématique.

Il existe de nombreuses méthodes d'exploration du paysage énergétique qui facilitent l'exploration de la PES. Nous allons distinguer deux types d'approches selon qu'elles prennent en considération un biais ou non pour s'extraire de la configuration initiale. Par exemple, la méthode *Activation Relaxation Technique* (ART) [2, 3] explore la PES dans des directions aléatoires, à la recherche de points-selles susceptibles de mener le système dans une nouvelle configuration. Ainsi, ces méthodes requièrent de relancer l'exploration un grand nombre de fois pour obtenir une exploration représentative, ce qui induit un temps de calcul important. *A contrario*, certaines méthodes n'explorent qu'une direction, mais requièrent des connaissances *a priori* sur le système pour savoir quelle direction explorer. Par exemple, la méthode *Nudged Elastic Band* (NEB) [4, 5] permet de trouver un chemin entre deux minima connus. De même, la *drag-method* permet d'explorer la PES dans une direction précise. Ces méthodes sont généralement moins coûteuses en temps de calcul, mais demandent une connaissance importante du système étudié alors que l'exploration vise justement à nous en apprendre plus sur le système. Il existe d'autres méthodes que l'on peut mentionner telles que *umbrella sampling* [6], métadynamique [7] et bien d'autres [8, 9, 10], mais elles ne seront pas abordées dans la suite.

Notre idée est d'utiliser les "Modes Statiques" pour explorer les déformations les plus pertinentes afin de guider des calculs *ab initio* vers les régions les plus intéressantes. Ce couplage Modes Statiques et Mécanique Quantique (QMSM) a deux objectifs : réduire l'utilisation des calculs *ab initio* aux régions pertinentes et permettre à l'utilisateur de guider ses calculs selon ses besoins. Ainsi le recours aux approches *ab initio* sera moins coûteux et permettra de généraliser facilement son emploi pour l'exploration du paysage énergétique.

Dans ce manuscrit, le chapitre 1 introduit le couplage QMSM développé dans cette thèse. Il s'appuie sur un exemple simple pour détailler pas à pas les étapes de la procédure proposée. Un cas d'étude type est ensuite traité pour d'explorer les mécanismes d'adsorption d'une molécule de diaminoéthane sur une surface d'oxyde de titane. Cette exploration sert à illustrer i) l'efficacité du QMSM pour mettre en évidence des directions pertinentes, ii) les méthodes à disposition pour étudier ces directions et s'extraire du puits de potentiel, ainsi que les résultats qu'il est possible d'obtenir avec cette approche.

Le chapitre 2 expose les résultats obtenus sur l'étude du greffage de molécule d'ADN sur une surface d'alumine. Nous montrons que le QMSM est capable de proposer un mécanisme de diffusion entre deux configurations connues, soit selon une exploration dite guidée pour retrouver des résultats déjà connus, soit selon une exploration dite libre permettant d'identifier un chemin de diffusion plus favorable. Cette dernière exploration guidée par un critère basé sur plusieurs atomes permet en l'occurrence de mieux tenir compte de la flexibilité de la molécule.

Le chapitre 3 expose des résultats sur des systèmes basés sur la migration de défaut dans un cristal de silicium. Ce chapitre permet de valider le QMSM sur des systèmes cristallins très ordonnés et de développer une seconde façon d'utiliser les résultats. Nous montrons qu'une exploration par relaxation permet de retrouver tous les mécanismes connus de migration de la mono-lacune et du mono-interstitiel de silicium. De la même façon que dans le chapitre précédent, un mécanisme de diffusion complet sera identifié grâce au QMSM avec un coût de calcul réduit à l'aide d'un critère unique lors de l'étude de la diffusion du tétra-interstitiel. Dans ce chapitre, la possibilité d'utiliser un critère énergétique pour explorer le système atomique est aussi démontrée.

Nous concluons enfin sur le travail mené et les perspectives envisagées.

Présentation de la méthodologie développée

Dans la partie 1.1 de ce chapitre, nous allons introduire la notion de Surface d'Énergie Potentielle (*Potential Energy Surface* en anglais notée PES) qui permet de rapporter l'exploration du paysage énergétique à un problème de minimisation mathématique. Pour aider à explorer cette PES, nous avons couplé la méthode des Modes Statiques (notés MS) pour échantillonner rapidement l'espace des configurations avec des calculs de Mécanique Quantique pour étudier les pistes proposées par les MS. Ce couplage appelé QMSM (*Quantum Mechanics and Static Modes*) est présenté en fin de ce chapitre. Dans le cadre de cette thèse, un modèle énergétique de type DFT (*Density Functional Theory*) est utilisé mais la phase de calcul des MS pourrait être associée à n'importe quel modèle énergétique.

L'objectif du couplage QMSM que nous avons réalisé est de réduire le coût en calcul et la charge humaine relative à une exploration du paysage énergétique, en réduisant le nombre de calculs de mécanique quantique à réaliser aux régions jugées intéressantes. Notre approche se déroule en deux étapes : i) l'étape de "criblage par les Modes Statiques" permet de trouver une région d'intérêt à explorer, ii) une relaxation ou une drag-method est utilisée pour étudier cette région. Pour permettre d'orienter l'exploration sans la biaiser, notre approche utilise un critère élaboré par l'utilisateur pour permettre de sélectionner une direction à étudier et de s'extraire du puits de potentiel. Enfin, pour connaître les barrières d'activation associées aux mécanismes que nous identifions, les résultats obtenus par notre approche sont évalués à l'aide de calculs de type NEB.

Dans ce chapitre, nous présentons trois méthodes d'exploration que nous utiliserons par la suite en les associant avec notre couplage : la relaxation, la drag-method et la *Nudged Elastic Band* (NEB) (voir partie 1.2). Tout d'abord, nous présentons les MS (partie 1.3), puis les concepts du QMSM que nous décomposons en cinq étapes (partie 1.4), et finissons par la présentation des différentes façons d'exploiter les déformations sélectionnées par l'algorithme (partie 1.5).

1.1 La surface d'énergie potentielle

Pour calculer l'énergie, les méthodes de calcul à l'échelle atomique reposent principalement sur la mécanique moléculaire (MM) ou la mécanique quantique (MQ). **i)** La mécanique moléculaire est basée sur les équations de la mécanique classique (newtonienne) pour laquelle les électrons n'existent pas explicitement, et qui rend compte des interactions interatomiques par l'intermédiaire de forces mécaniques généralement harmoniques. Les modèles propres à la mécanique moléculaire permettent de modéliser des systèmes de plusieurs milliers d'atomes. **ii)** La mécanique quantique prend en compte la distribution des électrons autour des noyaux atomiques. Les systèmes étudiés avec les méthodes propres à la mécanique quantique ne peuvent dépasser quelques milliers d'atomes.

Dans le domaine de la mécanique quantique, on distingue trois types de modèles énergétiques : deux dits *ab initio*, Hartree-Fock et DFT et un semi-empirique. Les méthodes *ab initio* se basent uniquement sur la nature des atomes pour connaître le nombre d'électrons et leurs interactions. À l'inverse, les méthodes semi-empiriques utilisent des informations obtenues expérimentalement pour accélérer les calculs.

La notion de PES est indépendante du type de modèle énergétique utilisé. Dans le cadre de cette thèse nous emploierons exclusivement la DFT pour calculer l'énergie à partir des positions des atomes et ainsi rapporter l'exploration du paysage énergétique à un problème de minimisation de fonction. Les minima locaux de la PES correspondent aux configurations stables du système, que l'on peut traduire mathématiquement par une dérivée en ce point égale à zéro et une dérivée double positive.

Pour rendre possible la visualisation de la PES en 3D, on utilise des coordonnées réactionnelles qui permettent de décrire la variation de l'énergie du système en fonction des positions des atomes. Cette représentation 3D permet de visualiser simplement le comportement du système. La figure 1.1 représente une PES selon deux coordonnées réactionnelles. Deux minima sont présentés séparés par deux points-selles différents. Le minimum global de la PES correspond à l'état fondamental que le système adopte lorsque son énergie est minimale. Pour aider à la classification des différents minima rencontrés, on pose généralement l'énergie de l'état fondamental égale à 0,00 eV. Sur la figure 1.1, B est l'état fondamental. Ainsi l'énergie qu'il faut apporter au système pour passer de la configuration B à A est égale à la différence d'énergie entre le point-selle rencontré le long du chemin d'énergie minimum et l'énergie de la configuration B.

La PES représente l'énergie potentielle du système en fonction des coordonnées. La pente de la PES renseigne sur les forces qui s'appliquent au système. Ainsi, caractériser la variation des forces qui s'appliquent au système permet de comprendre comment le système évolue. La matrice des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions atomiques est nommée la matrice hessienne. La matrice hessienne contient les informations de la forme locale de la PES au point pour lequel elle est calculée. En calculant ses vecteurs propres, il est possible de savoir si la géométrie du système correspond à un minimum ou un point-selle. Si la matrice hessienne ne possède aucune valeur propre négative alors la configuration correspond à un minimum local, si elle en possède une unique alors c'est un point-selle.

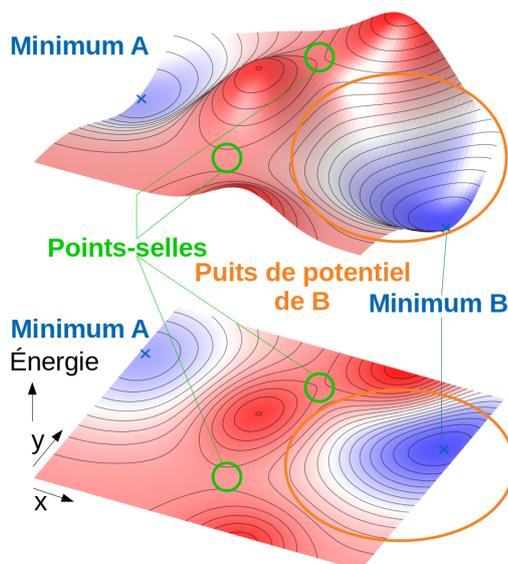


FIGURE 1.1 – En haut, représentation en 3D de la surface énergie potentielle. En bas, représentation projetée selon des axes x et y du système. Le dégradé bleu-blanc-rouge, informe sur l'énergie totale du système : bleu pour une valeur faible, rouge pour une valeur élevée.

La PES est donc un concept central pour la modélisation à l'échelle atomique et la compréhension de la dynamique d'un système. Cependant, du fait des modèles énergétiques complexes utilisés, il est impossible de connaître intégralement la PES, le coût de calcul étant prohibitif. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'exploration plus efficaces pour venir sonder la PES là où cela est nécessaire et le plus pertinent. Notre approche vise justement à fournir un nouvel outil pour sélectionner le meilleur moyen d'orienter les méthodes d'exploration là où l'on a besoin en fonction de la volonté de l'utilisateur.

Les méthodes aidant à la description de la PES que nous allons voir dans la partie suivante permettent de déterminer les minima locaux (configurations stables) du système étudié ou les points-selles qui eux renseignent sur l'énergie d'activation de la transition entre deux minima. La connaissance d'un minimum local permet d'étudier les propriétés du système dans cet état et donc d'expliquer par exemple l'influence du système sur son environnement. La connaissance des points-selles permet de renseigner sur l'évolution du système, de savoir comment et pourquoi il évolue d'une configuration à une autre. Connaître à la fois les minima locaux et les points-selles est l'un des objectifs de la modélisation à l'échelle atomique et permet de comprendre le comportement et le fonctionnement du système.

1.2 Décrire la PES : quelques outils et méthodes

De multiples méthodes existent pour décrire la PES, certaines demandent des connaissances *a priori* sur le système, alors que d'autres demandent d'importantes ressources de calcul et ne permettent d'accéder qu'à des estimations ou une partie des informations. C'est donc suivant les besoins de l'utilisateur que le choix de la méthode est guidé. En pratique, ces méthodes sont bien souvent adaptées, complétées et combinées entre elles, si bien que chacune se décline en de multiples usages.

Pour l'exploration des systèmes atomiques, deux aspects sont particulièrement importants :

- Le premier aspect est stationnaire et relève de la connaissance des minima. Les configurations minimisant l'énergie sont les plus stables et correspondent donc à des configurations susceptibles d'être adoptées par le système.
- Le second aspect relève de la dynamique du système et renseigne sur la façon dont le système passe d'un état stable à un autre. Cette étape de transition est caractérisée par un chemin réactionnel et une énergie de barrière. Le chemin réactionnel renseigne sur les coordonnées adoptées par le système pour passer d'une configuration à une autre. La barrière énergétique correspond à l'énergie maximale atteinte lors de la transition et permet de connaître l'énergie qu'il faut apporter au système pour permettre la réaction.

Dans cette partie, nous présentons les méthodes utilisées dans ce travail de thèse pour explorer la PES selon les besoins de l'analyse. Ces méthodes sont complémentaires au couplage QMSM que nous avons développé. Nous décrivons ci-après trois méthodes : l'optimisation géométrique, la drag-method et la *Nudged Elastic Band*.

1.2.1 Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique, aussi appelée minimisation ou relaxation, permet à partir des coordonnées initiales des atomes du système de trouver le minimum local le plus proche. Ce type de méthode est itératif et permet de modifier pas à pas les coordonnées du système pour converger vers le minimum le plus proche. Ce minimum appartient au même puits de potentiel que la configuration de départ, mais avec une énergie localement minimale.

1.2.2 Drag-method

Le fonctionnement de la drag-method est illustré sur la figure 1.2. Aussi appelée relaxation sous contrainte, cette méthode consiste à déplacer un atome du système dans une direction, à fixer une ou plusieurs de ses coordonnées (en x , y ou z), puis à relaxer le reste du système.

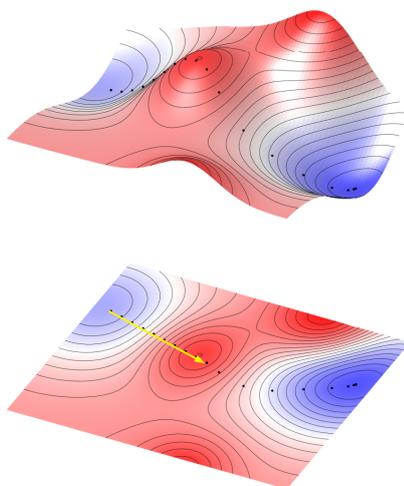


FIGURE 1.2 – Illustration du fonctionnement de la drag-method. La flèche jaune correspond au déplacement forcé d'un atome en figeant une ou plusieurs de ses coordonnées. Après inversion de la pente de la PES, le système est relaxé sans contrainte.

Lorsqu'une condition d'arrêt est atteinte, comme par exemple l'inversion d'une composante de force de l'atome déplacé ou la baisse de l'énergie totale du système alors la contrainte sur l'atome est retirée et l'on relaxe le système sans contrainte. Toute la méthode repose sur le choix de l'atome et de la direction choisie. Cette méthode n'est généralement employée que pour des systèmes déjà bien caractérisés, car une exploration aléatoire à la fois sur le choix des atomes et sur les directions serait bien trop coûteuse. À noter que cette méthode ne s'intéresse pas aux points-selles, en revanche si le départ de la relaxation est suffisamment proche du point-selle, cette méthode fournit une estimation haute de la barrière d'activation.

1.2.3 Nudged Elastic Band (NEB)

La méthode NEB [4, 5] permet d'échantillonner le chemin réactionnel à l'aide de l'utilisation de plusieurs "images" qui correspondent chacune à une configuration du système le long du chemin réactionnel. Cette méthode suppose de connaître précisément la configuration de départ et d'arrivée, c'est-à-dire de proposer en entrée du calcul un état initial et un état final relaxés. Un premier chemin réactionnel est alors proposé à l'utilisateur (en réalisant par exemple une interpolation linéaire des coordonnées, voir image 1.3 a)) puis chaque image est relaxée tout en imposant que chaque atome maintienne un déplacement uniforme entre chaque image (voir image 1.3 b)). À noter qu'il est possible d'obliger le chemin à passer par une configuration connue, si l'on souhaite par exemple forcer la NEB à passer par un point-selle dont on connaît déjà une bonne estimation.

Plusieurs variantes de cette méthode existent, comme la "*climbing image*" NEB [11] (CI-NEB) permettant une estimation plus précise du point-selle.

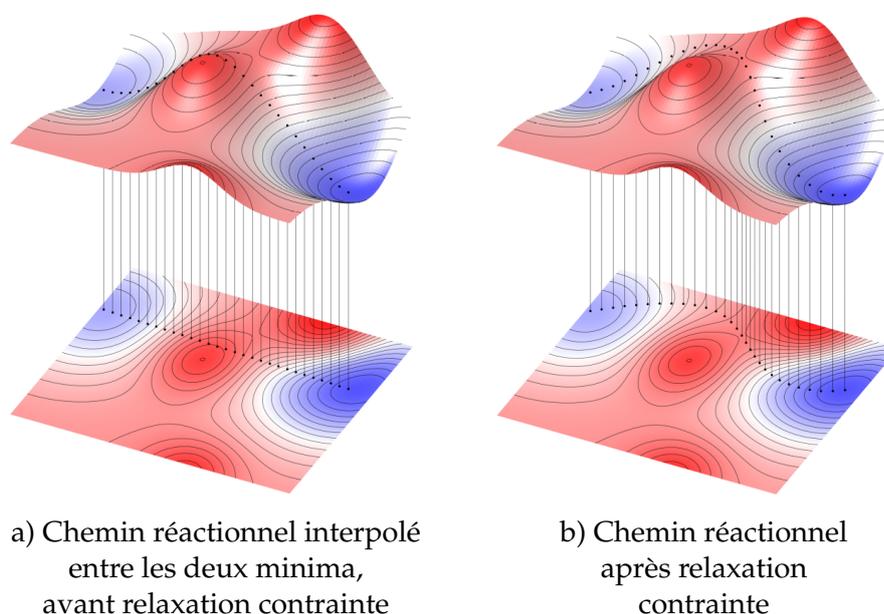


FIGURE 1.3 – Illustration du fonctionnement de la NEB.

La suite de ce chapitre est dédiée à la description du couplage QMSM et plus particulièrement de la phase d'exploration qui utilise la méthode des Modes Statiques pour déterminer les zones pertinentes à explorer par calcul *ab initio*.

1.3 Présentation des Modes Statiques

La méthode des Modes Statiques a été développée au LAAS-CNRS dans le but d'introduire la flexibilité des biomolécules dans des algorithmes de *docking*. Le *docking* ou l'amarrage moléculaire consiste à étudier les interactions entre deux molécules. L'approche des MS a depuis été employée avec succès dans plusieurs travaux dans le domaine des biomolécules en particulier [12, 13, 14, 15, 1].

Les MS ont plusieurs avantages pour l'approche développée. Le premier avantage est qu'ils relèvent d'un concept simple. Un MS est la déformation du système induite par le déplacement d'un atome dans une direction x , y ou z du repère cartésien. Par exemple, les MS répondent à la question illustrée à la figure 1.4 : comment répond le système si l'on déplace l'atome de phosphore (couleur ocre) dans la direction $-z$ (flèche bleue)? La réponse est fournie par le MS de l'atome de phosphore selon la direction $-z$ et correspond à une déformation du système représentée par les flèches vertes. À noter que tout au long de ce manuscrit, ce code couleur sera utilisé pour illustrer une déformation calculée avec les MS : le déplacement de l'atome sera représenté par une flèche bleue et les déformations induites par un champ de flèches vertes.

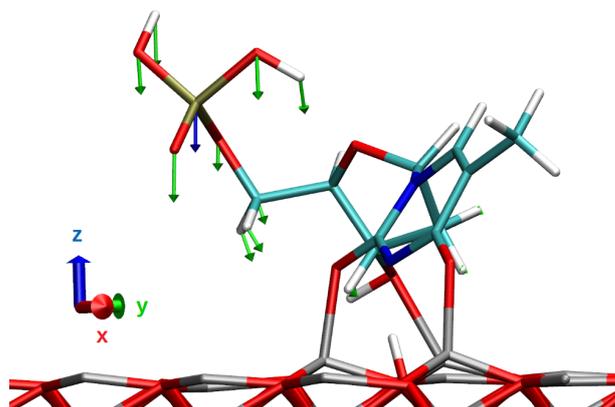


FIGURE 1.4 – Illustration d'un MS, (en vert) la déformation du système induite par le déplacement (en bleu) de l'atome de phosphore dans la direction de la flèche bleue ($-z$). Les couleurs rouge, cyan, bleu foncé, blanc, ocre et gris représentent respectivement les atomes d'oxygène, de carbone, d'azote, d'hydrogène, de phosphore et d'aluminium. Le système représenté est constitué d'un brin d'ADN modèle déposé sur une surface d'alumine qui est présenté chapitre 2.

Le deuxième avantage des MS, qui est une conséquence du premier, repose sur la rapidité d'exécution des calculs. Pour fournir un ordre de grandeur, le calcul des MS sur un système composé de 180 atomes dure moins de six secondes CPU¹. Cet avantage rend possible l'utilisation des MS pour cribler toutes les déformations du système. Le calcul des MS repose sur la résolution de l'équation 1.1. Après résolution, les MS sont stockés pour être ensuite utilisés. Des détails supplémentaires à propos du calcul des MS sont disponibles en annexe A.

1. Pour une machine avec les propriétés suivantes : 12 processeurs 6 coeurs 900 MHz (Intel(R) Core(TM) i7-8750H CPU 2.20 GHz)

$$-F_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} = \sum_j H_{i,j} \times x_j \quad (1.1)$$

F_i	Vecteur force sur l'atome i
x_i	Vecteur déplacement sur l'atome i
E	Énergie totale du système
H	Matrice hessienne

Le troisième avantage est l'adaptabilité. Du fait que les MS ne dépendent que de la matrice hessienne, aucun modèle énergétique n'est imposé. Ainsi les MS s'adaptent au modèle énergétique et au logiciel employé par l'utilisateur. Bien que la méthode des MS puisse prendre en compte les dérivées d'ordres supérieurs, dans cette thèse seule la dérivée seconde de l'énergie (par rapport aux coordonnées) sera considérée. C'est-à-dire que l'on se place dans l'hypothèse harmonique.

Mon travail de thèse est centré sur le développement d'un logiciel pour permettre l'exploration du paysage énergétique dans des systèmes complexes. Les éléments présentés ci-dessus font partie de l'état-de-l'art du début de thèse. Ils sont utilisés dans le logiciel développé au préalable baptisé "Flexible". Il permet de calculer les MS à partir d'une configuration de départ et de la matrice hessienne associée. Le logiciel Flexible peut accepter plusieurs formats d'entrées selon le logiciel source (par exemple AMBER [16], GAUSSIAN [17], Vienna Ab initio Simulation Package [18] (VASP) et Quantum Espresso [19] (QE)).

1.4 Présentation du couplage Modes Statiques et Mécanique Quantique

1.4.1 Algorithme du couplage QMSM

Ci-dessus, nous avons mentionné que plusieurs approches utilisent une exploration aléatoire et qu'il est donc nécessaire de faire une statistique sur un grand ensemble de tentatives pour obtenir des résultats représentatifs. Au contraire, le QMSM réduit le nombre de tentatives d'exploration en sélectionnant les régions les plus pertinentes selon les besoins de l'utilisateur. Ainsi, plutôt que de réaliser un grand nombre d'appels aux calculs *ab initio*, on utilise les MS pour déterminer, à partir des mouvements possibles des atomes, quelles régions sont les plus susceptibles de conduire à des résultats. Pour l'élaboration du QMSM, nous avons considéré que déplacer chaque atome dans toutes les directions de l'espace, permet une exploration représentative. Cette hypothèse fera l'objet d'une discussion dans la partie 3.6.4.

L'idée du QMSM est donc d'explorer tous les déplacements de chaque atome, de calculer avec les MS la déformation induite et de sélectionner, à l'aide d'un critère, les déformations pertinentes pour guider l'exploration de la PES. Ce critère est construit par l'utilisateur et permet d'évaluer la pertinence d'une déformation au regard d'une stratégie. Cette stratégie correspondant à l'idée que l'utilisateur souhaite tester et qui permettrait au système d'adopter la configuration qu'il recherche.

Pour donner un exemple, si l'on souhaite briser une liaison entre deux atomes A et B, on peut sélectionner parmi toutes les déformations explorées par les MS, celles qui maximisent l'élongation de la distance AB. Pour vérifier que la déformation permet de briser la liaison AB, il est alors possible d'étudier ce mouvement à l'aide de calculs DFT complémentaires, soit en relaxant directement la déformation calculée, soit en déplaçant l'atome à l'origine de la déformation avec une drag-method.

Par la suite, dans le but de distinguer la phase d'exploration avec les MS de la phase par calcul DFT nous utiliserons le terme de "criblage" pour les MS et "d'étude" pour la phase d'analyse des directions sélectionnées par le QMSM. Le terme "exploration" renvoie au processus global qui permet de trouver de nouvelles configurations à partir d'une configuration initiale après avoir étudié les directions sélectionnées par le criblage.

La figure 1.5 résume la procédure réalisée par l'approche QMSM.

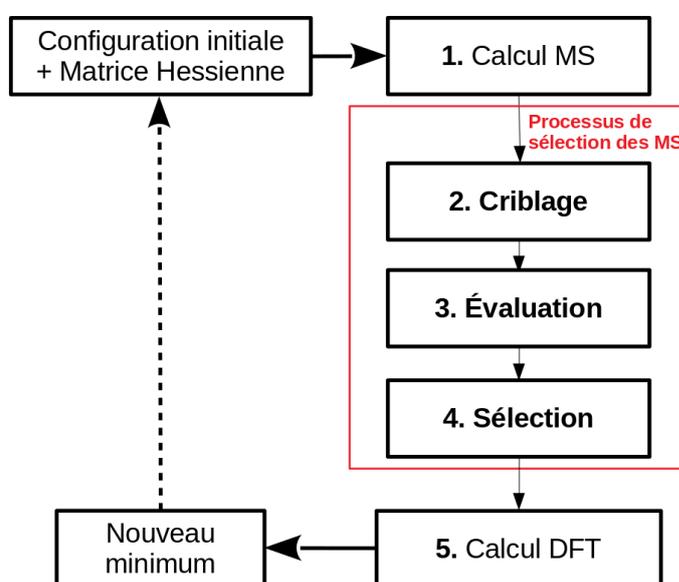


FIGURE 1.5 – Présentation de la procédure QMSM. (1) Calcul des MS. (2) Utilisation des déformations fournies par les MS pour cribler l'espace des configurations en déplaçant chaque atome dans toutes les directions de l'espace. (3) Évaluation et classement des déformations selon un critère. (4) Sélection des déformations les plus pertinentes. (5) Utilisation de ces déformations pour guider des calculs DFT et trouver un nouveau minimum. Le cadre rouge "Processus de sélection des MS" correspond à la partie du code développée pendant cette thèse et fait l'objet d'une partie détaillée au paragraphe 1.4.2.

Dans la suite, nous détaillons les étapes suivantes :

Étape (1) Calcul des MS. Pour chaque atome du système, les MS sont calculés selon les directions x , y et z . À chaque atome, sont donc associé trois MS.

Étape (2) Criblage. Chaque atome du système est déplacé dans toutes les directions de l'espace, selon un maillage discret. La déformation induite par chaque déplacement est calculée par combinaison linéaire des MS.

Étape (3) Évaluation. Un score est attribué à chaque déformation. Ce score correspond à l'évaluation d'un critère géométrique ou énergétique défini par l'utilisateur.

Étape (4) Sélection. Les déformations sont ensuite triées selon ce score et les meilleures sont retenues pour servir de guide aux calculs DFT.

Étape (5) Calculs DFT. Il existe deux façons d'exploiter les résultats de la sélection pour guider les calculs DFT. i) Utiliser la déformation calculée avec les MS, puis relaxer cette configuration. ii) Utiliser la direction du déplacement de l'atome pour appliquer une drag-method sur l'atome à déplacer.

Enfin, afin de déterminer la barrière d'énergie entre la configuration de départ et la configuration découverte un calcul NEB peut être réalisé.

1.4.2 Processus de sélection des MS

Avant de présenter le programme du processus de sélection des MS, que nous appellerons "processus de sélection", nous présentons comment utiliser les MS pour connaître la déformation dans n'importe quelle direction.

Pour illustrer nos propos, un exemple simple est utilisé : un système modèle composé de 12 atomes, ($N = 12$) voir figure 1.6 a). Sauf mention particulière, toutes les distances sont en Å et les énergies en eV.

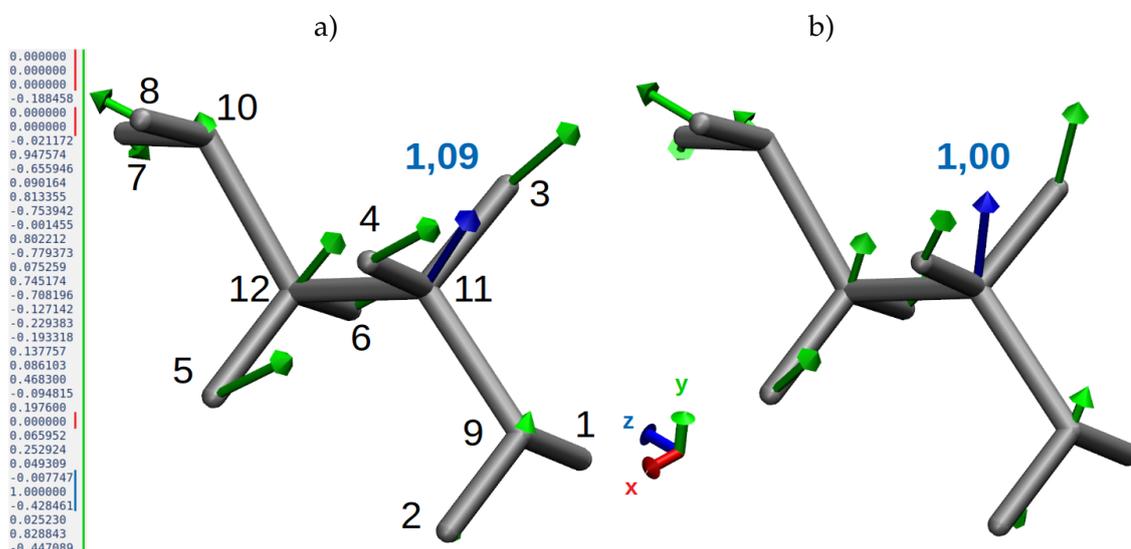


FIGURE 1.6 – a) Fichier et visualisation d'un MS, correspondant ici au déplacement de l'atome 11 de 1,00 Å en direction y. On remarque que l'atome 11 est aussi déplacé en x et z. En rouge les coordonnées des atomes bloqués, en bleu l'atome déplacé et en vert les déformations induites par le déplacement. b) Illustration de la déformation induite par le déplacement de l'atome 11 dans la direction $[0,1,0]$ normé à 1,00 Å.

Utilisation des Modes Statiques

Dans le but de calculer les MS, l'utilisateur doit fournir : i) le fichier des coordonnées du système relaxé et ii) la matrice hessienne associée à cette configuration. Afin que les trois translations et trois rotations globales du système soient bloquées, il est nécessaire de fixer six degrés de liberté.

Ainsi, trois atomes sont immobilisés respectivement en translation (x, y et z constants), en azimut (y et z constants), et en longitude (z constant). Ici il a été choisi d'immobiliser les atomes 1, 2 et 9. En pratique, l'utilisateur prendra soin de choisir ces trois atomes le plus loin possible de la zone étudiée, pour éviter d'ajouter des rigidités importantes au système.

Dans la suite, pour noter un MS, nous utilisons la notation suivante : MS_{Ik} est un vecteur de dimension $3 \times N$ qui représente les déplacements atomiques induits par le déplacement de l'atome I dans la direction k (k = x, y ou z). Chaque terme du vecteur MS_{Ik} , noté $MS_{Ik}(Jl)$, représente le déplacement induit de l'atome J selon la direction l (l = x, y ou z). Notons que, $MS_{Ik}(Ik)$ est toujours égal à 1. En revanche, $MS_{Ik}(Il)$ (pour k et l différents) n'a aucune raison particulière d'être égal à zéro. Par exemple, déplacer un atome selon la direction x peut induire un déplacement de ce même atome selon la direction y ou z, comme illustré sur la figure 1.6 a).

Flexible fournit $3 \times N - 6$ MS, chaque atome libre (non fixé) possède 3 MS, un pour chaque direction de l'espace x, y et z. Dans cet exemple, il y a donc 30 MS ($12 \times 3 - 6$). La figure 1.6 a) montre le fichier du MS de l'atome 11 dans la direction y et sa visualisation sous forme graphique. Un MS correspond donc à un vecteur de déformation. Pour calculer la déformation du système, ce vecteur est multiplié par l'amplitude de déplacement de l'atome associé au MS. Du fait que les MS décrivent de manière locale le comportement du système, plus l'amplitude de déplacement est faible et plus la déformation est précise.

Pour réaliser le criblage représentatif du système, le programme déplace l'atome dans toutes les directions de l'espace. Quelle que soit la direction, on appelle les MS pour calculer la déformation induite par le système. Pour calculer cette déformation, il est nécessaire de trouver quelle combinaison de MS permet d'amener l'atome dans la direction souhaitée. Pour la suite, on cherche à calculer la déformation du système induite par le déplacement de l'atome 11 dans la direction [0,1,0]. Pour connaître quelle combinaison des trois MS de l'atome 11 permet de déplacer l'atome de [0,1,0], il est nécessaire de résoudre l'équation linéaire 1.2 (équivalent à une inversion matricielle) :

$$\begin{vmatrix} MS_{11x}(11x) & MS_{11y}(11x) & MS_{11z}(11x) \\ MS_{11x}(11y) & MS_{11y}(11y) & MS_{11z}(11y) \\ MS_{11x}(11z) & MS_{11y}(11z) & MS_{11z}(11z) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

Où X, Y et Z sont les coefficients multiplicateurs des MS. En appliquant cette combinaison de MS à notre système, on obtient la déformation due au déplacement de l'atome 11 de 1,00 Å en y, voir figure 1.6 b). De même, il est possible d'obtenir la déformation induite par n'importe quel déplacement, quelle que soit la direction, la norme ou l'atome (hormis les atomes figés).

Présentation du programme de sélection avec les MS

Dans la partie précédente, l'utilisation des MS pour déplacer un atome dans n'importe quelle direction a été présentée afin de connaître la déformation du système. Nous allons maintenant voir comment le processus de sélection utilise cette information pour trouver les déplacements les plus pertinents pour optimiser un critère fourni par l'utilisateur. Nous parlerons plus précisément de ce critère dans la section suivante (voir section "Rôle du critère"). Pour le moment, retenons que ce critère est une valeur scalaire, construite à partir des coordonnées de la configuration déformée.

Ce critère permet de sélectionner les meilleures déformations pour guider les calculs DFT. Le processus de sélection suit le logigramme présenté sur la figure 1.7 :

- Déplacer chaque atome dans toutes les directions de l'espace (sur un maillage sphérique),

- Pour chacun de ces déplacements : construire la déformation induite (en utilisant les MS),
- Pour chacune de ces configurations : évaluer la valeur du critère,
- Classe les déplacements qui optimisent le critère,
- Réaliser un récapitulatif des directions des déplacements des atomes qui optimisent le critère.

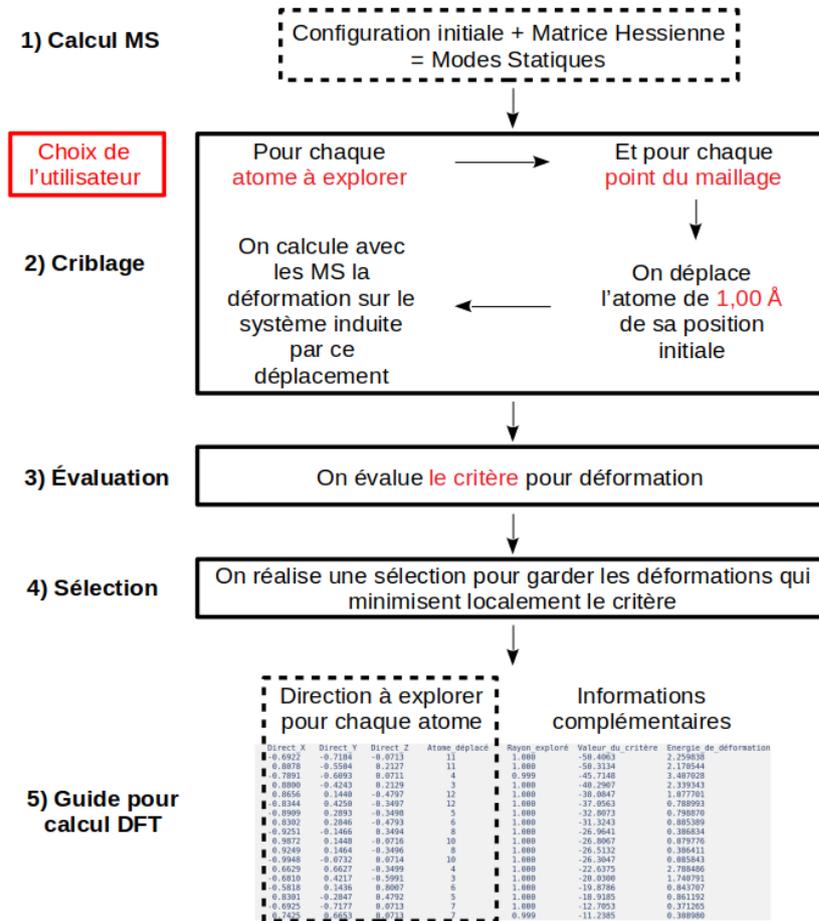


FIGURE 1.7 – Logigramme du processus de sélection des MS. En rouge, apparaissent les paramètres définis par l'utilisateur : la liste des atomes à explorer, le maillage, le rayon de criblage et le critère utilisé. Les résultats du criblage sont résumés à l'étape 5 sous la forme d'un récapitulatif des directions à explorer. Ce fichier récapitulatif sera présenté en détails dans la partie 1.5.

Pour ce faire, le processus de sélection prend en entrée la configuration initiale et les MS associés, ainsi que le maillage d'une sphère (pour plus de précision sur le maillage voir section "Rôle du maillage"). Tout d'abord, intéressons nous au processus de sélection sur un seul atome. Nous retrouvons ici les étapes 2, 3 et 4 de l'approche QMSM. **2) Criblage.** Dans un premier temps, l'atome est amené à chacun des points du maillage de la sphère. La sphère étant centrée sur l'atome, cela revient à déplacer l'atome dans toutes les directions de l'espace puis à calculer la déformation induite. **3) Évaluation.** Chaque déformation obtenue est évaluée à l'aide du critère qui est calculé à partir des coordonnées. **4) Sélection.** Lorsque tous les points de la sphère ont été évalués, une dernière étape permet de sélectionner les directions qui optimisent le critère pour cet atome (voir la section "Rôle du programme de sélection" pour plus de détails). Cette boucle est réalisée sur chaque atome du système. Toute cette procédure est réalisée de façon indépendante sur chaque DFT atome. Outre l'avantage de pouvoir paralléliser ce calcul, il est aussi

possible de choisir les atomes pour lesquels le criblage doit être réalisé.

Illustration pas à pas de la procédure QMSM

Reprenons ici les cinq étapes de la figure du QMSM sur l'exemple précédent. La figure 1.8 a) représente un système modèle composé de 12 atomes. Dans cette partie, nous nous intéressons à la rotation de cette molécule autour de l'axe formé par les atomes 11 et 12. Le critère que l'on choisit pour ce criblage est la variation de l'angle dièdre formé par les atomes 9-11-12-10, noté θ . Un maillage de 600 points est utilisé, avec un rayon de 1,00 Å sur tous les atomes du système.

Étape (1). À partir de la matrice hessienne et de la configuration relaxée, les MS sont calculés. Les atomes 1, 2 et 9 sont fixés respectivement en translation, en azimut, et en longitude.

Étape (2). La première étape du processus de sélection avec les MS consiste à réaliser le criblage de tous les déplacements de chaque atome dans toutes les directions de l'espace. Pour chaque atome du système, nous appliquons de façon systématique la procédure suivante. Par souci de clarté, nous détaillons uniquement la procédure pour l'atome 11, dont le déplacement, comme on va le voir, induit la plus grande variation de l'angle θ . Pour réaliser le criblage dans toutes les directions, un maillage sphérique est créé, centré sur l'atome criblé, voir figure 1.8 a). Pour chaque point, est calculée la combinaison de MS associée à l'atome 11 et qui permet de le placer sur chaque point du maillage.

Étape (3). L'étape suivante permet d'évaluer la valeur du critère pour chaque déformation obtenue à l'étape (2). Ce critère doit être calculé à partir des coordonnées déformées du système. Comme mentionné au début de cette partie, on s'intéresse ici à la variation de l'angle θ . On obtient ainsi pour chaque point une valeur pour le critère que l'on compile sur la figure 1.8 a) sous forme colorée, rouge pour les variations faibles et bleu pour les variations importantes.

Étape (4). L'étape suivante consiste à sélectionner, pour chaque atome, les meilleures déformations, c'est-à-dire celles qui optimisent le critère. La figure 1.8 a) montre que pour l'atome 11, il existe deux déformations qui maximisent localement la variation de θ . En réalisant la sélection sur chaque sphère explorée on obtient la figure 1.8 b) qui compile pour chaque atome toutes les directions qui optimisent le critère. La figure 1.8 c) permet de se rendre compte quantitativement de l'influence de chaque atome sur le critère. Ici, on peut noter que l'atome 11 est celui qui maximise la variation de l'angle θ avec une variation d'angle de 50°.

Étape (5). Enfin, les déformations proposées par les MS sont étudiées à l'aide d'un calcul DFT (Voir figure 1.8 d)). Ici on calcule la déformation induite (en vert) par le déplacement de l'atome 11 (en bleu) dans la direction qui optimise le critère. Cette déformation est ensuite relaxée avec des calculs DFT, et permet d'atteindre une nouvelle configuration, voir configuration rouge de la figure 1.8 e). Dans la partie 1.5, nous verrons qu'il existe d'autres façons d'utiliser les informations fournies par le processus de sélection des MS, comme par exemple utiliser la drag-method pour tirer l'atome dans la direction sélectionnée. Si l'utilisateur souhaite prolonger l'exploration, il est alors possible de reproduire ces cinq étapes sur la nouvelle configuration obtenue.

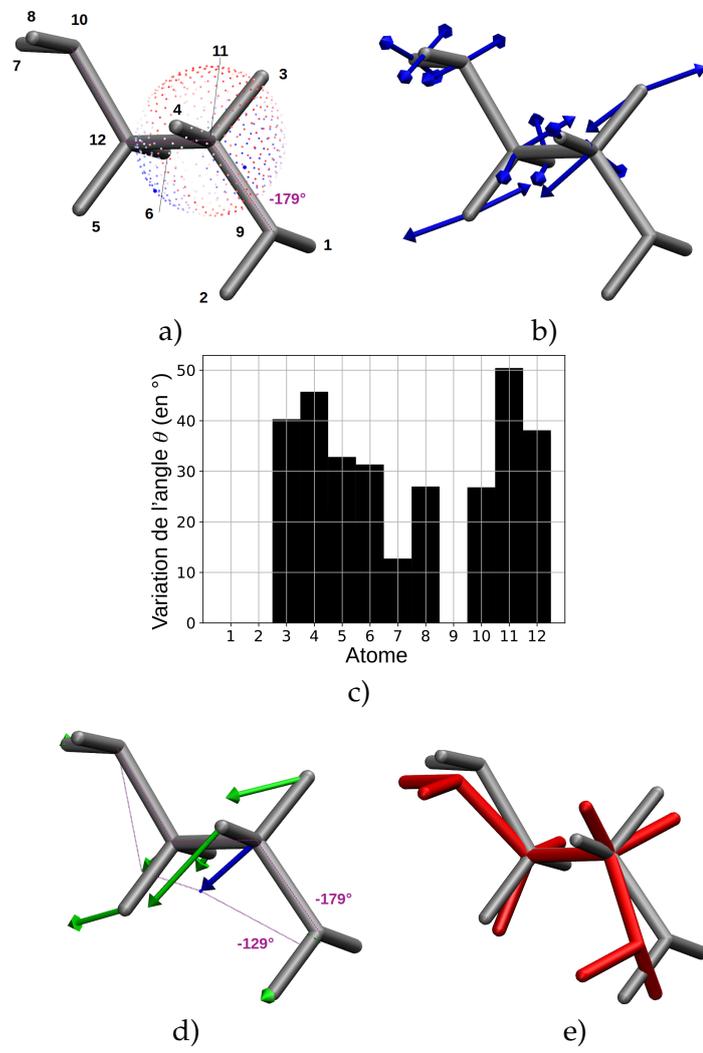


FIGURE 1.8 – a) Représentation d’un système modèle composé de 12 atomes. Par souci de lisibilité, seule la sphère de criblage de l’atome numéro 11 est représentée. La variation de l’angle θ est en dégradé du rouge au bleu pour une variation croissante. Les deux points bleus plus gros correspondent aux minima locaux. b) Chaque flèche bleue correspond à une direction qui maximise la variation de l’angle θ pour chaque atome du système c) Variation maximale de l’angle θ pour chaque atome. La variation la plus importante est obtenue pour l’atome 11 d) Déformation induite (en vert) par le déplacement (en bleu) de l’atome 11 dans la direction qui maximise la variation de θ . e) En rouge la nouvelle configuration obtenue après avoir réalisé l’étude par calcul DFT de la déformation de la figure d).

Rôle du critère

Le choix du critère est le paramètre qui influence le plus les résultats. C'est par son intermédiaire que l'utilisateur va orienter l'exploration en ajoutant un aspect physique dans la sélection des déformations. Le critère doit guider ce que l'on cherche à étudier dans le système tout en biaisant le moins possible les mécanismes qu'il rend possible d'observer. La valeur de ce critère est nécessairement calculée à partir de la déformation fournie par les MS. Elle formalise la stratégie de l'utilisateur et permet d'évaluer la pertinence d'une déformation. Le critère agit uniquement comme un filtre, en aucun cas les déformations du système sont différentes en fonction du critère, seules les directions retenues par l'algorithme seront différentes.

Pour donner un exemple, si l'on souhaite approcher un groupe d'atomes vers une surface (cas du groupe phosphate dans le système ADN/surface de la partie 2.2.2), de nombreuses stratégies sont possibles. i) Si une liaison spécifique se forme avec la surface, on peut chercher à minimiser la distance entre les deux atomes qui forment la liaison. ii) De façon similaire, on peut sommer (ou faire la moyenne) entre le rapprochement d'un groupe d'atomes et d'un atome de la surface. Cela permet d'orienter l'exploration vers une zone particulière de la surface. iii) On peut minimiser la contrainte entre certaines liaisons qui permettent au groupe d'atomes de se rapprocher de la surface. Toutes ces stratégies orientent le "mécanisme d'approche" et peuvent être choisies et évaluées par l'utilisateur. iv) Pour limiter le biais introduit lors de la phase de criblage, un bon critère consiste à minimiser la somme des distances entre chaque atome du groupe et la surface. v) Il est aussi possible de considérer une combinaison de plusieurs critères, la seule restriction porte sur la faisabilité du calcul à partir des coordonnées du système.

La force des MS est la rapidité d'exécution, il est donc primordial que l'approche QMSM préserve ce caractère de rapidité du temps de calcul. La table 1.1 résume les temps de calcul du criblage QMSM. Le temps de calcul du processus de sélection par les MS dépend de trois paramètres : le nombre d'atomes sur lesquels on souhaite réaliser le criblage, le nombre de points pour le maillage de la sphère et le type de critère utilisé. Du fait que le code n'est actuellement pas parallélisé, le programme réalise le criblage un atome après l'autre et un point du maillage après l'autre. Le temps de calcul en fonction de ces paramètres est donc proportionnel au nombre d'atomes et au nombre de points du maillage. Outre cet aspect technique, le temps de calcul dépend aussi du type de critère. Tous les temps CPU affichés par la suite sont obtenus pour une machine avec les propriétés suivantes : 12 processeurs 6 coeurs 900 MHz (Intel(R) Core(TM) i7-8750H CPU 2.20 GHz).

Pour la suite, on considère le criblage d'un système composé de $N = 215$ atomes pour le maillage d'une sphère avec 1100 points. Chaque point du maillage est associé à une déformation à partir de laquelle on calcule le critère. Dans le cas où l'on cherche à mesurer une longueur de liaison, il suffit de calculer la distance entre deux atomes. Ainsi, pour chaque déformation, un seul calcul doit être réalisé pour calculer le critère. C'est le cas le plus simple, dans notre exemple, le temps de calcul est de 12s CPU, quel que soit le nombre d'atomes du système.

En revanche, il est possible d'utiliser des critères plus complexes, c'est par exemple le cas lorsque l'on souhaite calculer l'énergie induite par la déformation. Parmi toutes les déformations explorées, on cherche à sélectionner celles qui minimisent l'énergie de déformation. Dans ce cas, le critère correspond à l'intégration de l'équation 1.1 sur ∂x_i . Cela signifie que pour chaque

atome du système il est nécessaire de calculer son déplacement et de le sommer avec l'énergie de déformation des autres atomes, il est donc nécessaire de réaliser N calculs pour chaque déformation. Le temps de calcul du critère est alors proportionnel à N . Dans notre exemple, le temps de calcul est de 366s CPU. Si l'on double le nombre d'atomes du système, le temps de calcul va lui aussi doubler.

Le critère de Keating, que l'on détaillera dans la partie 3.2, calcule aussi l'énergie de déformation du système, par rapport à une configuration de référence. L'équation utilisée nécessite de calculer pour chaque atome les longueurs et les angles que cet atome forme avec chaque atome autour de lui. C'est-à-dire que pour chaque déformation, et pour chaque atome N , il faut réaliser un calcul pour chaque atome voisin. Le temps de calcul du critère évolue alors en N^2 . Dans notre exemple, le temps de calcul est alors de 1158s CPU. Si l'on double le nombre d'atomes du système, le temps de calcul va lui quadrupler.

Les temps de calcul du QMSM sont raisonnables, principalement pour les critères de type géométriques, ce qui reste l'utilisation principale dans cette thèse. Du fait de la rapidité du criblage, il est intéressant d'essayer plusieurs critères et ainsi permettre d'avoir un bon aperçu des rigidités du système et sélectionner la déformation la plus pertinente pour l'étude par DFT.

TABLE 1.1 – Table récapitulatif du temps de calcul pour le processus de sélection selon le type de critère, pour un système composé de 215 atomes et un maillage de 1100 points.

Temps de calcul	Exemple	Temps-CPU en secondes ¹
$0(1)$ constant	Mesure géométrique	12
$0(n)$ linéaire	Énergie de la déformation	366
$0(n^2)$ quadratique	Keating	1158

¹ Obtenu pour le système de la mono-lacune dans le silicium (voir partie 3.4).

Rôle du maillage

Le maillage de la sphère est un des paramètres d'entrée du processus de sélection. Trois paramètres ont une influence directe sur les caractéristiques du maillage et donc sur les résultats : le rayon de criblage, la précision du maillage et une option pour pondérer le criblage par l'énergie de déformation.

Le rayon choisi pour le maillage de la sphère à cribler peut changer la direction retenue suivant le type de critère choisi par l'utilisateur. Dans le cas d'une distance entre deux atomes, le critère (ici la variation de distance) croît linéairement avec la déformation appliquée au système : les directions retenues seront les mêmes pour un criblage avec un rayon de norme 1,00 ou 2,00 Å. En revanche, les critères qui ne croissent pas de façon linéaire avec l'amplitude de la déformation ne fourniront pas les mêmes résultats (par exemple si le critère est un angle). Dans ce cas, c'est à l'utilisateur de renseigner la norme du déplacement de l'atome étudié, ou de faire plusieurs études avec des normes variables pour déterminer selon les MS la magnitude potentielle du déplacement de l'atome. On choisira généralement un rayon entre 0,50 et 1,50 Å.

Le maillage de la sphère, c'est-à-dire les directions que l'on souhaite cribler pour chacun des atomes, est paramétrable par l'utilisateur. De façon automatique, le maillage réalisé est un maillage homogène. L'algorithme mathématique de répartition des points a été tiré de Deserno et al. [20]. Selon les besoins de l'utilisateur, il est possible de travailler sur des portions de sphère, comme dans le cas d'un système comportant des symétries ; on peut également affiner la densité du maillage dans une direction dont on souhaite avoir une vision plus précise, par exemple la direction d'un atome proche. On choisira généralement un maillage homogène avec 600 points.

La procédure standard déplace l'atome le long d'une sphère de rayon 1,00 Å, cela suppose que l'atome est libre de se déplacer dans chaque direction de l'espace avec la même facilité. Or, du fait des interactions atomiques, ce n'est pas le cas. Ce choix permet de s'affranchir de l'aspect énergétique des déformations, et donc de franchir facilement les barrières énergétiques. Cependant si l'on souhaite suivre les déplacements les plus probables pour l'atome (engendrés par les déformations coûtant le moins d'énergie), il est important de pouvoir prendre en compte l'aspect énergétique lié au déplacement de l'atome. C'est pourquoi il est possible d'activer une option qui, au lieu d'explorer chaque direction avec une norme de 1,00 Å (une sphère), permet d'explorer chaque direction avec une norme proportionnelle au coût énergétique de la déformation, calculée en intégrant l'équation 1.1 sur ∂x_i . Dans ce cas, et du fait de l'approximation harmonique, la sphère va s'écraser selon les directions les plus coûteuses en énergie et s'étendre vers les directions les moins coûteuses (Voir figure 1.9).

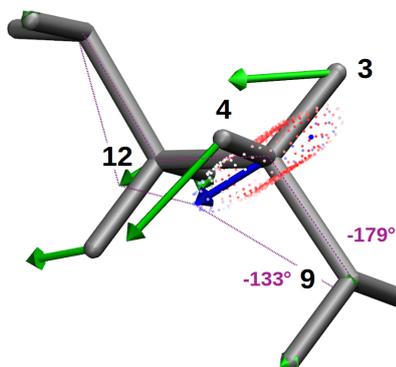


FIGURE 1.9 – Répartition du maillage de la sphère lorsque l'on pondère par l'énergie de la déformation, ici représentée sur l'atome 11. On remarque que l'atome peut difficilement se déplacer vers les atomes à proximité (atomes 12, 9, 3 et 4).

Rôle du programme de sélection

Le programme de sélection intervient après que chaque point du maillage ait été évalué et associé à une valeur (valeur du critère). Il permet de passer de la figure 1.8 a) à la figure 1.8 b). Deux types de sélection sont possibles, soit prendre la valeur du critère la plus faible sur toute la sphère, soit prendre le minimum de chaque puits de valeur qui se trouve sur la sphère. Le choix dépend du besoin de l'utilisateur. Dans la majorité des cas, sélectionner la valeur la plus faible est suffisant, mais si l'on s'intéresse à un atome en particulier (avec un critère qui ne porte pas sur un calcul de distance) il est alors intéressant de n'écartier aucune direction qui minimiserait localement le critère.

1.5 Utilisation des résultats du criblage

Comme présenté dans la partie 1.4.2, les résultats du processus de sélection fournissent une liste de directions qui ont été évaluées et sélectionnées pour leur pertinence au regard d'un critère. Dans cette partie, nous allons décrire comment utiliser ces résultats pour réaliser l'étape 5 de la procédure QMSM : l'étude par calcul DFT. La figure 1.10 représente le fichier récapitulatif des directions sélectionnées lors de la phase de criblage et qui vont servir de guide pour les études par calcul DFT. Chaque ligne représente une direction retenue, l'atome déplacé associé, la valeur du rayon de la sphère de criblage, la valeur du critère et suivant les options un paramètre supplémentaire : ici l'énergie de déformation. Chaque déformation est un guide possible pour permettre au système de s'extraire du puits de potentiel. Nous avons développé deux manières d'utiliser ces directions pour guider les calculs DFT.

	Direct X	Direct Y	Direct Z	Atome déplacé	Rayon exploré	Valeur du critère	Energie de déformation
1							
2	-0.6922	-0.7184	-0.0713	11	1.000	-50.4063	2.259838
3	0.8078	-0.5504	0.2127	11	1.000	-50.3134	2.170544
4	-0.7891	-0.6093	0.0711	4	0.999	-45.7148	3.407028
5	0.8800	-0.4243	0.2129	3	1.000	-40.2907	2.339343
6	0.8656	0.1440	-0.4797	12	1.000	-38.0847	1.077701
7	-0.8344	0.4250	-0.3497	12	1.000	-37.0563	0.788993
8	-0.8909	0.2893	-0.3498	5	1.000	-32.8073	0.798870
9	0.8302	0.2846	-0.4793	6	1.000	-31.3243	0.885389
10	-0.9251	-0.1466	0.3494	8	1.000	-26.9641	0.386834
11	0.9872	0.1448	-0.0716	10	1.000	-26.8067	0.079776
12	0.9249	0.1464	-0.3496	8	1.000	-26.5132	0.386411
13	-0.9948	-0.0732	0.0714	10	1.000	-26.3047	0.085843
14	0.6629	0.6627	-0.3499	4	1.000	-22.6375	2.788486
15	-0.6810	0.4217	-0.5991	3	1.000	-20.0300	1.740791
16	-0.5818	0.1436	0.8007	6	1.000	-19.8786	0.843707
17	0.8301	-0.2847	0.4792	5	1.000	-18.9185	0.861192
18	-0.6925	-0.7177	0.0713	7	1.000	-12.7053	0.371265
19	0.7425	0.6653	0.0713	7	0.999	-11.2385	0.308980

FIGURE 1.10 – Fichier récapitulatif du processus de sélection avec les MS. Chaque ligne correspond à une déformation retenue. Chaque déformation est définie par une direction, un atome (celui qui induit la déformation), l'amplitude du déplacement (en Å), la valeur du critère (ici la variation d'angle de θ en $^\circ$) et l'énergie de déformation (en eV) calculée en intégrant l'équation 1.1 sur ∂x_i .

La première manière consiste à utiliser la déformation calculée avec les MS pour réaliser une relaxation. Elle a l'avantage d'être rapide, un seul calcul *ab initio* est requis. En revanche, plus l'amplitude de déplacement est importante, plus le coefficient multiplicateur des MS est grand et plus la déformation peut conduire à des résultats non physiques. Un exemple sera présenté dans la partie 2.2.1). De telles déformations ont été observées pour des amplitudes supérieures ou égale à 2,00 Å. Ces déformations peuvent alors conduire à manquer des intermédiaires. Plus de précision seront apportées sur le sujet dans le chapitre 3.

La seconde manière permet de réduire la somme des déplacements induits par la déformation. Le déplacement de l'atome exploré est le même, mais ce déplacement est appliqué pas à pas en laissant le système s'adapter au changement en utilisant une drag-method. On utilise généralement un pas de 0,15 Å, c'est-à-dire que pour réaliser un déplacement de 1,50 Å il est nécessaire de réaliser dix calculs *ab initio* (sous contrainte) plus un calcul *ab initio* de relaxation. Cette approche par drag-method est donc bien plus coûteuse en ressources que l'approche précédemment décrite. De plus, elle permet de fournir une borne haute pour l'énergie d'activation du mécanisme mis en évidence par l'exploration.

Les deux approches pour étudier une direction ont des avantages et des inconvénients. La relaxation permet de s'extraire efficacement du puits de potentiel pour un coût en calcul faible. Cependant plus l'amplitude du déplacement de l'atome à l'origine de la déformation à relaxer est grande, plus il y a de risque de manquer une configuration intermédiaire. La drag-method permet d'éviter de manquer un intermédiaire car le déplacement de l'atome est appliqué progressivement au système au détriment du coût en calcul qui augmente de façon conséquente. Dans les deux cas, une analyse par NEB permet à la fois de vérifier le chemin réactionnel emprunté et d'accéder à la valeur de la barrière d'activation.

1.6 Exemple d'application : désorption et adsorption d'une molécule de DAE sur une surface d'oxyde de titane

Nous décrivons l'approche QMSM au travers de l'étude des mécanismes de désorption et d'adsorption d'une molécule de diaminoéthane (DAE) sur une surface d'oxyde de titane (TiO_2). Cet exemple est choisi pour tester la procédure sur la base des données issues de la publication de Hémerlyck et al. [21]. L'étude du système DAE sur TiO_2 s'inscrit dans la problématique de l'auto-assemblage de molécules organiques sur des surfaces d'oxyde dans le but de les fonctionnaliser. Plus précisément, la molécule de DAE sert de système modèle pour l'étude de l'adhérence des groupes amines [22, 21]. L'étude de l'adhésion de molécules organiques sur une surface de TiO_2 a été documentée [23, 24]. Du fait des propriétés bio-compatibles et mécaniques du titane, ce matériau trouve de nombreuses applications dans le domaine biomédical pour l'ostéo-intégration et l'aéronautique, en tant que colle dans les matériaux composites.

1.6.1 Présentation du système

La molécule de DAE est présentée sur la figure 1.11. Du fait de la rotation libre de la liaison carbone-carbone, la molécule de DAE peut adopter un grand nombre de conformations : deux de ses stéréo-isomères sont présentés respectivement sur les figures 1.11 a) et b). Pour identifier ces deux configurations, nous utiliserons les notations Z et E telles qu'utilisées dans l'article Ref [22] en analogie à un autre type d'isomérisation : E lorsque les deux groupes NH_2 se trouvent à 180° l'un de l'autre (par rapport à la liaison C-C) telle une conformation décalée et Z quand les deux groupements NH_2 sont du même côté du plan formé par la liaison C-C.

Les atomes de titane de la surface sont numérotés de 1 à 4 (Ti_1 , Ti_2 , Ti_3 , Ti_4) et servent de point d'ancrage pour la DAE. Il est montré dans l'étude référence que les groupements terminaux $-NH_2$ de la DAE forment des liaisons N-Ti avec la surface de l'oxyde. Dans cette étude, plusieurs configurations caractéristiques de greffage ont été identifiées (voir figure 1.12). Quand la DAE ne forme qu'une liaison N-Ti avec la surface, elle adopte une configuration dite Perpendiculaire (P). Selon l'isomérisation adoptée par la DAE, les configurations perpendiculaires sont appelées P_z et P_e (greffées sur Ti_1 sur les figures 1.12 b) et c)). La DAE possédant deux groupements $-NH_2$, elle a aussi la capacité de se greffer deux fois à la surface, formant ainsi deux liaisons N-Ti (sur Ti_1 et Ti_2 sur la figure 1.12 a)) et adopte une configuration appelée Bridge (pont en anglais, notée Br).

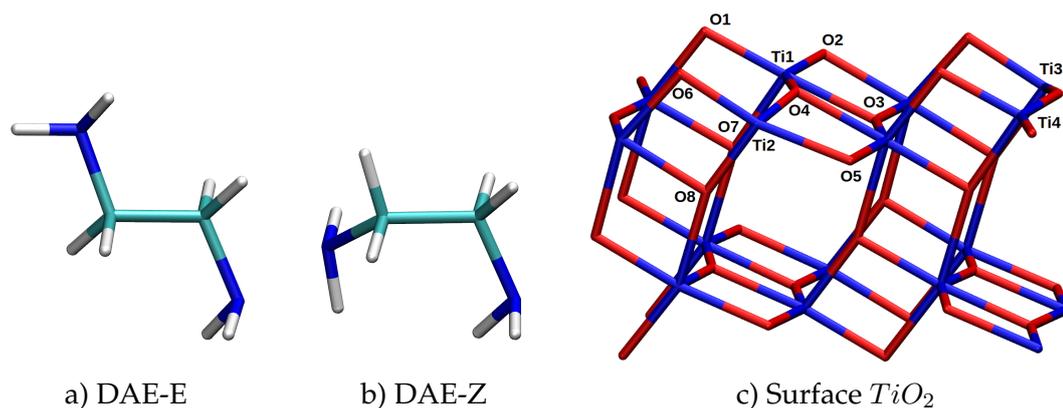


FIGURE 1.11 – a) et b) DAE) en configurations E et Z, respectivement. Les couleurs cyan, bleu foncé, blanc, représentent les atomes de carbone, d’azote et d’hydrogène. c) Vue de côté de la surface de TiO_2 . Les couleurs rouge et bleu foncé représentent respectivement les atomes d’oxygène et de titane.

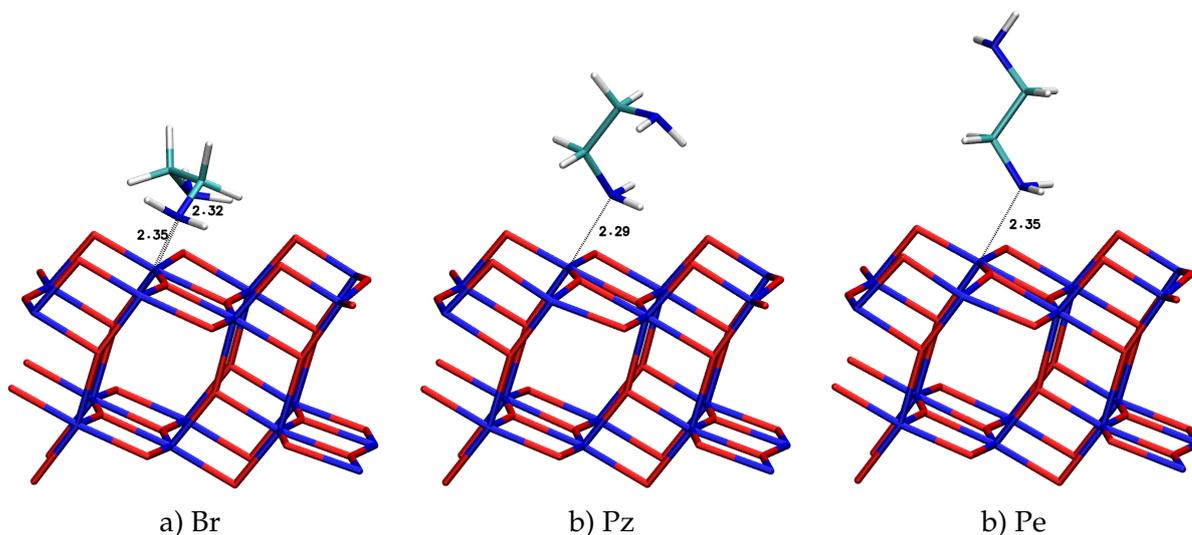


FIGURE 1.12 – Configurations caractéristiques de la DAE : a) Br, b) Pz et c) Pe. Ces configurations sont utilisées comme point de départ des explorations et extraites des travaux liés aux articles [21, 22].

Dans cette partie, nous explorons d’abord le système BrBr, composé de deux molécules de DAE nommées DAE1 et DAE2, afin de désorber la molécule DAE1 et de la relever en position P (section 1.6.2). Le système Pz est aussi exploré, cette fois dans le but de comprendre comment, depuis la configuration Pz, la DAE peut se greffer en configuration Br sur la surface (section 1.6.3).

Pour l’exploration QMSM, nous nous limiterons à l’étude des sites de greffage Ti1 et Ti2. Pour identifier les atomes d’oxygène de la surface liés à Ti1 et Ti2, ceux-ci sont numérotés de 1 à 6 (O1, O2, O3, O4, O5, O6). Deux atomes d’oxygène supplémentaires sont numérotés O7 et O8 et se trouvent respectivement sous les atomes Ti1 et Ti2 (voir figure 1.11 c)).

Les détails des calculs sont donnés en Annexe B.

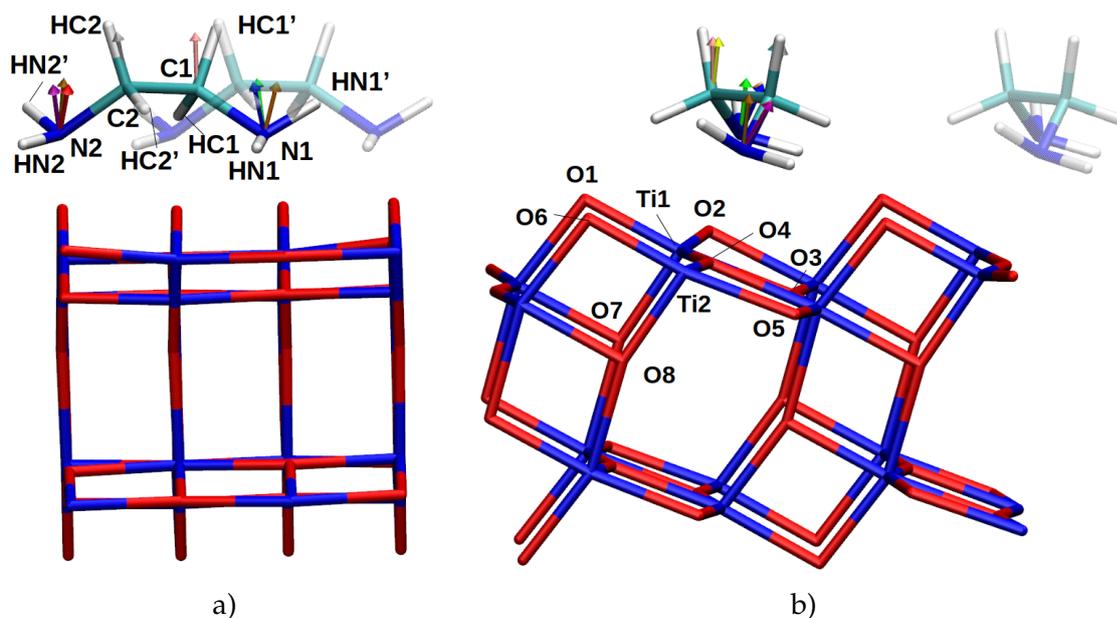


FIGURE 1.13 – Configuration initiale pour l’exploration du système BrBr selon deux vues a) et b). Les flèches correspondent aux directions sélectionnées par le QMSM selon différents critères. La DAE1 est représentée en opaque et la DAE2 en transparent sur la figure. Chaque atome de la DAE1 que l’on cherche à relever est identifié.

1.6.2 Étude de la désorption de la DAE depuis la configuration en bridge

Le système initial de cette étude est composé de deux molécules de DAE adsorbées en configuration Br (voir figure 1.13), ce qui correspond à la configuration BrBr. L’objectif de l’exploration est de déterminer quelle est la meilleure stratégie à appliquer dans le but de relever l’une des molécules de DAE en position P à partir de la configuration BrBr.

Ici, la désorption d’une DAE est expliquée pas à pas, détaillant la phase de criblage pour sélectionner les directions, puis comment utiliser ces résultats pour guider des calculs *ab initio* afin de s’extraire du puits de potentiel. Enfin, nous présentons un exemple détaillant la différence entre les deux approches utilisées : par relaxation de la déformation calculée à partir des MS, ou par drag-method en suivant la direction sélectionnée.

Plusieurs stratégies de criblage peuvent être définies :

- relever l’un des côtés de la DAE en cherchant à briser l’interaction Ti1-N1 directement (ou de l’autre côté en éloignant Ti2 et N2),
- relever l’un des côtés de la DAE en cherchant à briser l’interaction avec le groupe terminal NH2 de la DAE,
- relever l’un des côtés de la DAE en cherchant à relever la moitié de la DAE (on parlera de 1/2 DAE-N1 et 1/2 DAE-N2 selon le côté que l’on cherche à relever) depuis un point de greffage Ti1 ou Ti2,
- relever toute la DAE sans choix préalable sur le bout de la DAE qui se relève.

Critères définis pour l'exploration QMSM

Pour la suite de l'exploration QMSM, nous définissons les différents critères suivants :

- Le critère Δ_{A-l} (voir éq. 1.3) correspond à la somme des variations de distance entre l'atome A et chaque atome B appartenant à une liste l d'atomes définie par l'utilisateur. $d_{init_{A-B}}$ est la distance entre les atomes A et B pour la configuration de départ et $d_{def_{A-B}}$ est la distance dans le système déformé à l'aide des MS (lors de la phase de criblage) :

$$\Delta_{A-l} = \sum_B^l [d_{def_{A-B}} - d_{init_{A-B}}] \quad (1.3)$$

- Un autre critère utilisé porte sur une distance entre un groupe d'atomes et le plan défini par la surface. Pour bien distinguer les deux types de critère un symbole différent est utilisé. Le critère δ_l (voir équation 1.4) correspond à la somme des variations de distances entre chaque atome d'une liste l et le plan de la surface. Le calcul correspond au produit scalaire entre le déplacement $D_i(j)$ de l'atome j induit par le déplacement de l'atome i , et le vecteur n normal au plan de la surface.

$$\delta_l = \sum_j^{\forall j \in l} n \cdot D_i(j) \quad (1.4)$$

Ainsi Δ_{Ti1-N1} représente la variation de distance entre l'atome Ti1 et N1. $\Delta_{Ti1-N1HH'}$ représente la somme des variations de distance entre l'atome Ti1 et N1, Ti1 et HN1 et Ti1 et HN1'. $\delta_{1/2DAE-N1}$ correspond au rapprochement de la demi-DAE côté N1 vers le plan de la surface (soient les atomes N1, HN1, HN1', C1, HC1 et HC1') et δ_{DAE} correspond au rapprochement de tous les atomes de la DAE vers le plan.

Étape de criblage pour déterminer les directions pertinentes à étudier

Sélection des atomes

Sur les figures 1.14 et 1.15, nous présentons les résultats du criblage réalisé avec les différents critères listés ci-dessus. Le criblage est uniquement réalisé sur la molécule de DAE1 en position Br, adsorbée sur les atomes Ti1 et Ti2. Nous considérons que la seconde molécule de DAE2 adsorbée sur les atomes Ti3 et Ti4 ne voit pas sa configuration modifiée lors du mouvement imposé à la première molécule Br.

Critère Δ_{Ti-N} - Si l'on cherche à briser une liaison Ti-N, le QMSM montre sur les figures 1.14 a) et b) que les atomes qui ont le plus d'influence sur cette liaison sont en premier lieu les atomes d'azote et de titane, respectivement N1 / Ti1 et N2 / Ti2 selon que l'on s'intéresse aux liaisons N1-Ti1 et N2-Ti2. Nous remarquons aussi que les atomes de carbone C1 (figure 1.14 a)) et C2 (figure 1.14 b)) ont aussi une influence, plus importante dans le cas de la liaison N2-Ti2. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone C1 et C2 apparaissent aussi sur ces histogrammes.

Critère $\Delta_{Ti-NHH'}$ - Lorsque l'on cherche à maximiser la distance entre le groupe NH₂ et l'atome de titane, les mêmes atomes que ceux obtenus avec le critère précédent sont mis en avant, mais en plus, les atomes hydrogène du groupe NH₂ prennent plus d'importance comme montré sur les histogrammes QMSM des figures 1.14 c) et d). On notera que le changement de critère entre Δ_{Ti-N} et $\Delta_{Ti-NHH'}$ change peu l'influence de chaque atome (hormis pour H et H'). Cependant il est à noter le changement dans la direction du déplacement : on peut par exemple comparer les figures 1.14 a) et c) où l'on cherche à briser Ti1-N1.

Le QMSM permet donc d'affirmer que pour briser l'interaction Ti1-N1, il est plus pertinent de déplacer les atomes cités ici par ordre d'importance N1, C1 (voir les figures 1.14 a) et c)) et pour l'interaction Ti2-N2 les atomes N2, C2 respectivement (voir les figures 1.14 b) et d)).

Critère δ_{DAE} ou $\delta_{1/2DAE}$ - Si l'on cherche à optimiser la distance entre une partie de la DAE ou la molécule DAE entière et la surface, les atomes qui ont le plus d'influence sont les atomes de carbone, d'azote, puis d'hydrogène, comme illustré dans la figure 1.15.

Nous constatons alors que suivant le critère défini, les atomes ayant le plus d'influence sur la déformation du système ne sont pas les mêmes. Nous comprenons alors que le choix du critère est décisif sur la façon d'étudier le système et nous pouvons supposer que moins un critère est spécifique, plus le système sera susceptible de se déformer sans effet de contrainte.

Le criblage QMSM permet ainsi de fournir des arguments quantifiables quant à la pertinence d'appliquer l'exploration sur un atome donné que l'on pourrait trouver intuitivement plus appropriée. A titre d'exemple, par intuition, nous pouvons supposer que pour relever la molécule de DAE selon un calcul de drag-method tel qu'appliqué conventionnellement, la contrainte serait appliquée en maintenant l'atome d'azote fixé dans l'une de ses coordonnées, ou alors un atome d'H pointant vers le haut. Le criblage QMSM révèle ici qu'il est finalement plus pertinent de déplacer un atome de carbone de la DAE.

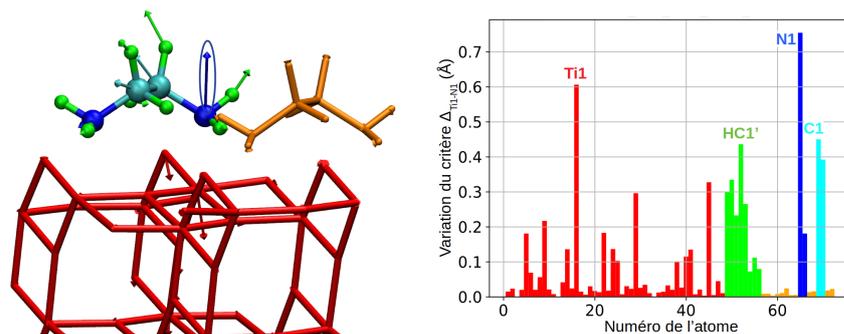
Toute information sur le système peut servir à construire un critère plus détaillé pour orienter avec plus de précision la sélection des directions. Ici et sans connaissance particulière, il est plus adapté d'utiliser un critère plus permissif portant sur plusieurs atomes, comme maximiser la distance entre les atomes de la DAE et la surface (critère δ_{DAE}).

Sélection des directions

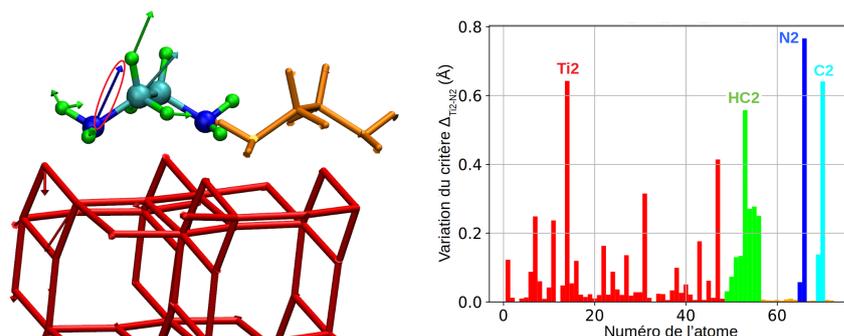
Au-delà des atomes sélectionnés, le QMSM permet de sélectionner une direction optimale et précise de déplacement pour permettre au système de s'extraire du puits de potentiel.

Dans les figures précédentes, nous remarquons que les directions de déplacement changent selon le critère. Le choix du critère introduit une orientation pour la sélection des directions.

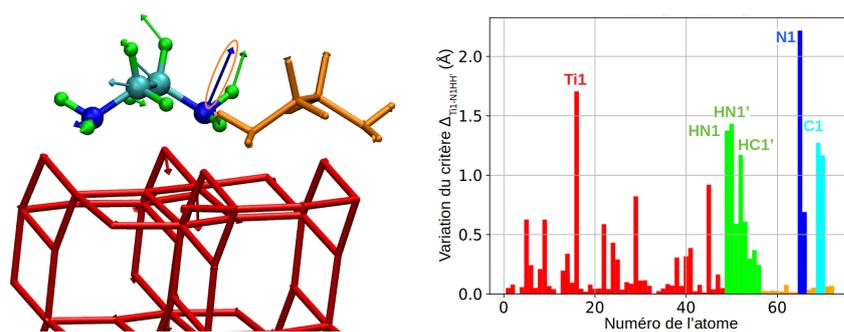
Dans la suite nous détaillons les résultats des directions pour le criblage présenté sur la figure 1.15 c) c'est-à-dire quand on considère le critère δ_{DAE} . Les atomes permettant d'optimiser le critère sont par ordre d'importance C1, C2, HC2, HC1', N2, N1, HC1, HN1 et Ti1. La figure 1.16 présente les déformations dans les directions sélectionnées respectivement selon le déplacement des atomes listés ci-dessus pour une amplitude de 1,00 Å.



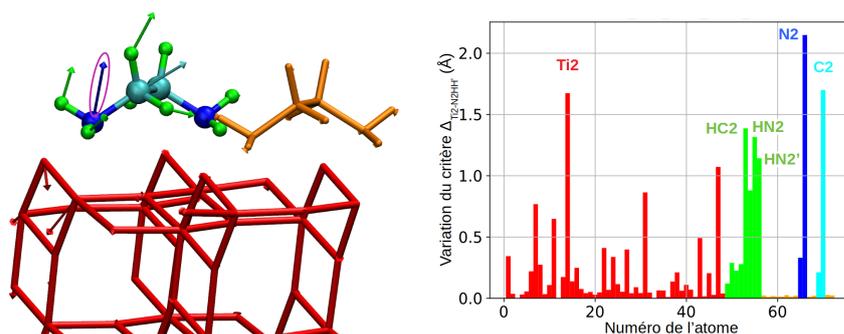
a) Résultat du criblage avec le critère Δ_{Ti1-N1}



b) Résultat du criblage avec le critère Δ_{Ti2-N2}



c) Résultat du criblage avec le critère $\Delta_{Ti1-N1HH'}$



d) Résultat du criblage avec le critère $\Delta_{Ti2-N2HH'}$

FIGURE 1.14 – Criblages réalisés sur le système BrBr avec différents critères : a) critère Δ_{Ti1-N1} , b) Δ_{Ti2-N2} , c) $\Delta_{Ti1-N1HH'}$ et d) $\Delta_{Ti2-N2HH'}$. Pour chaque critère est représenté à gauche les directions optimisées sur chaque atome et à droite le graphique montrant l'influence de l'atome sur la valeur du critère. Les atomes de la surface sont colorés en rouge, ceux de la DAE2 en orange, les atomes d'hydrogène de la DAE1 sont en vert, les atomes de carbone en bleu et les atomes d'azote en cyan. Les directions entourées seront étudiées, le code couleur est celui de la figure 1.13.

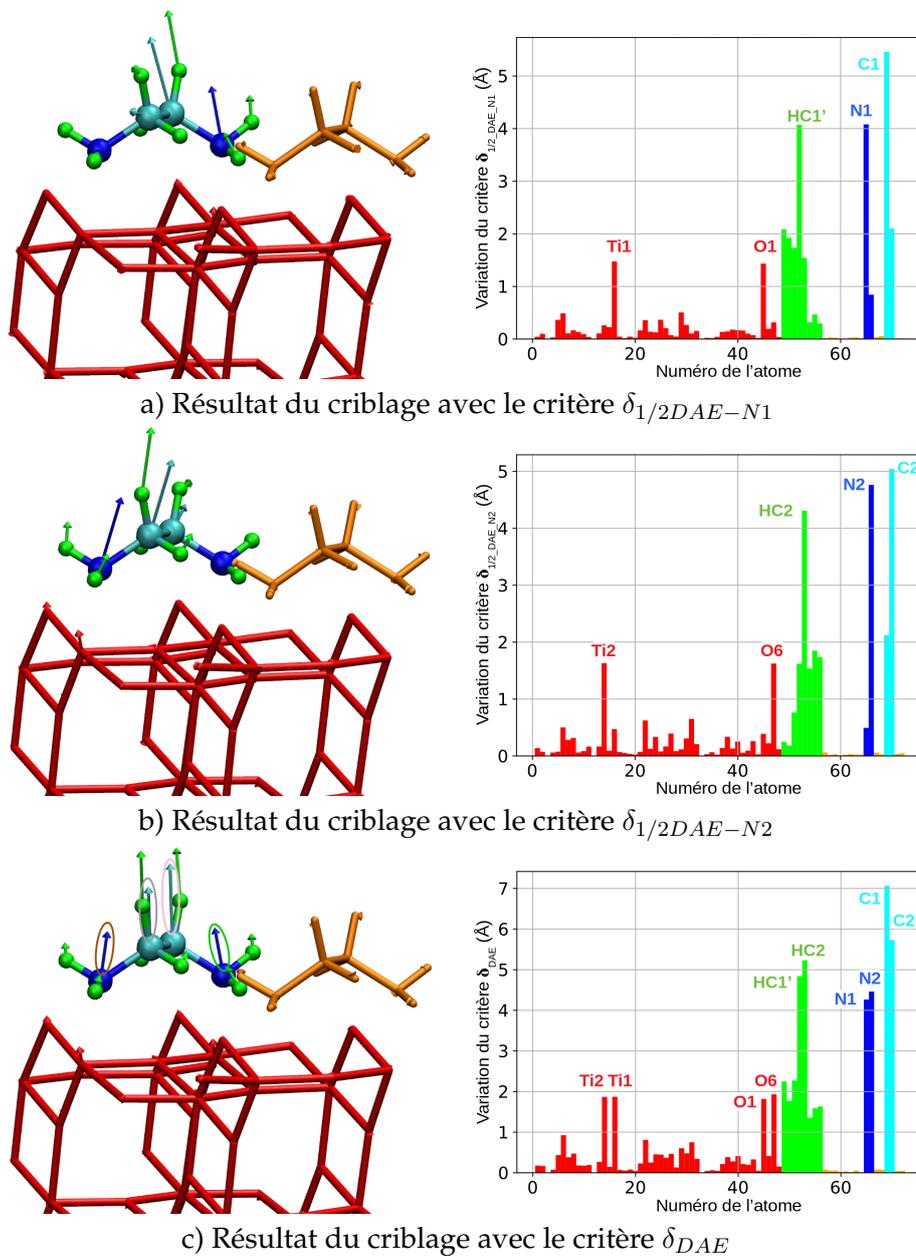


FIGURE 1.15 – Criblages réalisés sur le système BrBr avec différents critères : a) critère $\delta_{1/2DAE-N1}$, b) $\delta_{1/2DAE-N2}$ et c) δ_{DAE} . Pour chaque critère est représenté à gauche les directions optimisées sur chaque atome et à droite le graphique montrant l’influence de l’atome sur la valeur du critère. Les atomes de la surface sont colorés en rouge, ceux de la DAE2 en orange, les atomes d’hydrogène de la DAE1 sont en vert, les atomes de carbone en bleu et les atomes d’azote en cyan. Les directions entourées seront étudiées, le code couleur est celui de la figure 1.13.

Les atomes qui maximisent δ_{DAE} sont ceux qui se déplacent dans la direction de la normale à la surface : la déformation induite suit le déplacement de l'atome et conduit à éloigner la DAE dans la direction de la normale au plan. Ce premier mécanisme est retrouvé par le déplacement des atomes C1, C2, HC2, HC1', N2 ou N1. Notons que les deux atomes d'hydrogène (HC2 et HC1'), dont la direction de liaison est colinéaire à la normale, permettent de relever la DAE, car tirer l'atome d'hydrogène dans le sens de la liaison entraîne le déplacement de l'atome lié et donc du reste de la DAE.

D'autres mécanismes peuvent être observés, mais optimisent le critère dans une moindre mesure sans obtenir le résultat escompté. Notamment les déplacements de HN1 ou de HC1 ont tendance à faire tourner la molécule de DAE sur la surface sans la relever, favorisant alors la formation de liaison hydrogène. Les atomes d'hydrogène (HN1 et HC1) se trouvant sur les côtés de la DAE permettent de réaliser un mouvement de rotation de la DAE, l'atome lié à l'atome d'hydrogène suit dans une moindre mesure le mouvement grâce à la flexibilité de la liaison C-H.

Il est ici vu que les mécanismes induits par le déplacement d'un atome d'hydrogène dépendent de la position de cet atome. Tous les atomes d'hydrogène ne sont pas équivalents et tous ne permettent pas de relever la DAE.

Enfin, déplacer l'atome Ti1 soulève légèrement la DAE. Le mouvement de cet atome n'est pas d'intérêt pour cette étude. De façon générale, on fera abstraction des atomes de la surface.

Étude des directions retenues par le QMSM : deux approches possibles

L'étape suivante, pour l'exploration du paysage énergétique, consiste à étudier les directions sélectionnées par le criblage. Dans un premier temps, nous allons présenter uniquement l'étude des directions qui optimisent le critère δ_{DAE} .

Nous définissons deux façons d'étudier une direction sélectionnée :

- soit en relaxant la déformation (induite par le déplacement de l'atome dans la direction optimisant le critère) calculée à l'aide des MS. Dans ce cas, c'est l'utilisateur qui détermine l'amplitude du déplacement de l'atome.
- soit en réalisant une drag-method dans les directions retenues par le QMSM en maintenant l'atome que l'on déplace fixe selon des coordonnées d'intérêt pendant la phase de relaxation contrainte. Pour les calculs menés par drag-method, l'atome est déplacé pas à pas jusqu'à un critère d'arrêt comme par exemple une diminution de l'énergie du système par rapport au pas précédent ou un changement de signe sur la force subie par l'atome.

Généralement, on utilise dans un premier temps la relaxation des déformations calculées à partir des MS, car la méthode requiert peu de calcul. Dans un second temps, la drag-method peut être utilisée pour approfondir l'étude des directions. On utilisera communément un pas de 0,15 Å, ce qui signifie que pour déplacer un atome de 1,50 Å il est nécessaire de réaliser 10 calculs de relaxation sous contrainte. Dans la partie suivante, seront comparées en détail les deux approches sur un exemple.

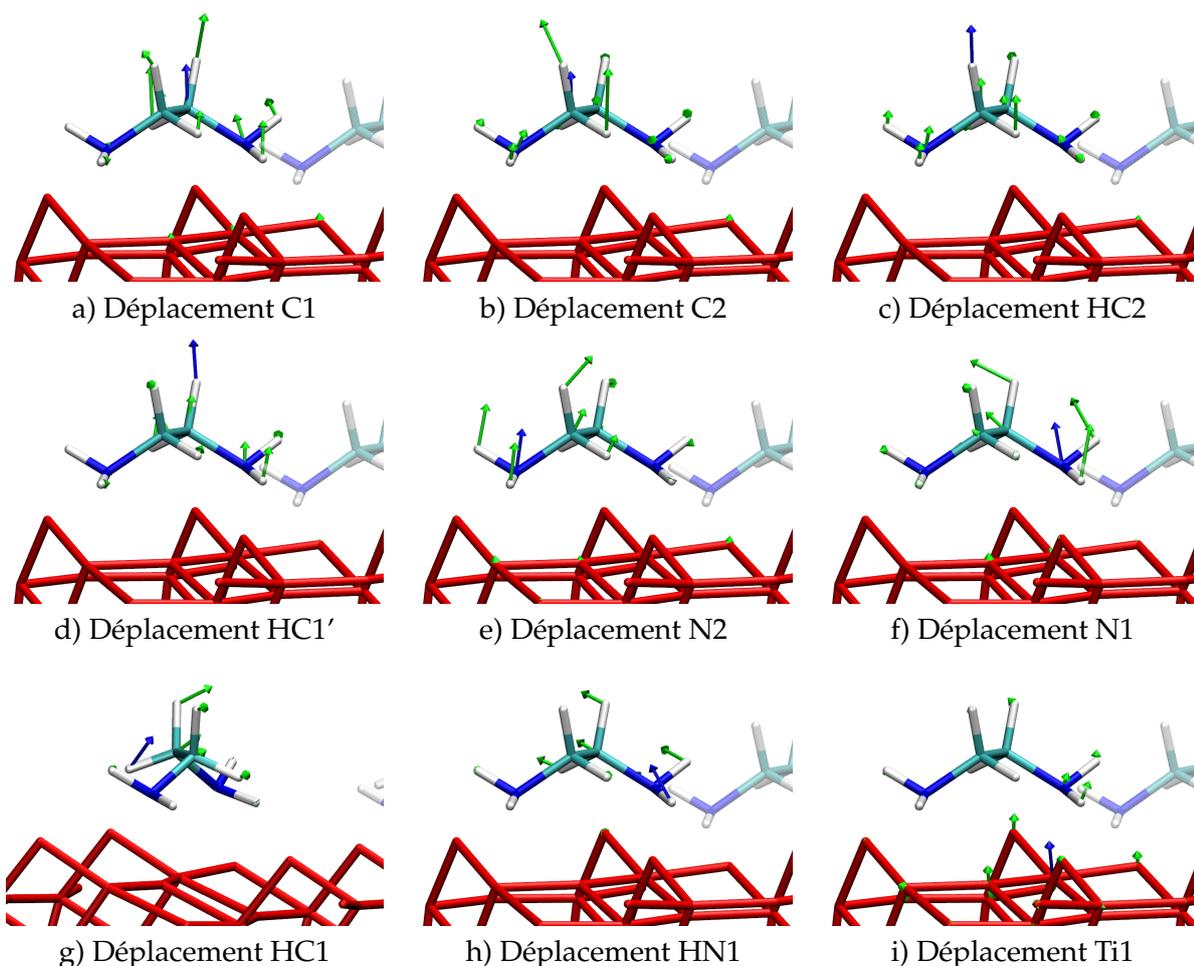


FIGURE 1.16 – Déformation induite par le déplacement optimisant le critère δ_{DAE} dans les directions sélectionnées par le QMSM selon l'atome déplacé, a) C1, b) C2, c) HC2, d) HC1', e) N2, f) N1, g) HC1, h) HN1 et i) Ti1. Suivant l'atome déplacé, différents mouvements sont observés : déplacer l'atome C1 C2, HC2, HC1', N2 ou N1 dans la direction normale à la surface éloigne directement la DAE de la surface, déplacer HN1 a tendance à faire tourner la molécule de DAE vers le fond de l'image, déplacer HC1 tend à la faire tourner dans l'autre sens (la vue représentée en g) et légèrement décalée) et déplacer l'atome de Ti1 soulève légèrement la DAE.

Etude par relaxation des MS - La table 1.2 compile les résultats de l'étude des directions en relaxant les déformations calculées avec les MS pour le critère δ_{DAE} . Chaque atome a été déplacé selon son déplacement optimisé présenté dans la partie précédente avec des amplitudes de 1,00, 1,50 et 2,00 Å. La majorité des déformations retombe dans la configuration d'origine (BrBr) ce qui tend à montrer qu'il est nécessaire de réaliser un mouvement d'amplitude importante pour rompre l'interaction avec la surface. Le déplacement des atomes C2, HC2, N2 et N1 permettent d'atteindre de nouvelles configurations. (voir figure 1.17 a) et b)). La configuration Br-alter est une configuration pour laquelle la DAE est aussi adsorbée sur la surface, mais différente de la configuration Br. Les déplacements des atomes N1 et N2 permettent de relever la DAE en configuration Pe-Vert et Pe-Marron, ces deux configurations sont similaires, dans le cas de Pe-Vert l'interaction, Ti1-N1 est brisée alors que dans le cas de Pe-Marron, c'est Ti2-N2. Le déplacement de C2 permet de trouver la configuration Pz-Noir.

Ainsi, l'étude des directions en utilisant la relaxation des déformations calculées à partir des MS permet de retrouver en un nombre réduit de calculs des configurations pour lesquelles la DAE est relevée, qui est l'objectif ciblé. Cependant, si l'on souhaite établir un chemin réactionnel probable entre la configuration initiale et les configurations rencontrées, il est nécessaire de faire appel à des méthodes de caractérisation du chemin réactionnel comme la NEB ou la drag-method.

TABLE 1.2 – Récapitulatif de l'étude des directions minimisant le critère δ_{DAE} à partir de la configuration BrBr. Configurations atteintes après relaxation des déformations calculées avec les MS pour différentes amplitudes 1,00, 1,50 et 2,00 Å. 'Retombe' indique que la structure revient dans sa configuration initiale.

Atome déplacé	Amplitude 1,00 Å	Amplitude 1,50 Å	Amplitude 2,00 Å
C1 ²	Retombe	Retombe	Retombe
C2 ²	Retombe	Br-alter	Pz-Noir
HC2	Retombe	Retombe	Pz-Noir
HC1'	Retombe	Retombe	Retombe
N2 ²	Retombe	Retombe	Pe-Marron ¹
N1 ²	Retombe	Retombe	Pe-Vert
HC1	Retombe	Retombe	Retombe
HN1	Retombe	Retombe	Retombe
Ti1	Retombe	Retombe	Retombe

¹ Similaire à la configuration Pe-Vert sauf que l'atome Ni2 est lié à la surface (dans le cas de la configuration Pe-Vert c'est l'atome Ni1).

² Atomes à partir desquels une caractérisation par drag-method est réalisée avec la direction QMSM dans le paragraphe suivant.

Étude par drag-method - Dans le but de compléter l'étude des directions sélectionnées avec le QMSM, des calculs par drag-method ont été réalisés dans les mêmes directions depuis les atomes C1, C2, N1 et N2. La table 1.3 compile tous les résultats sur les directions étudiées retenues par différents critères ainsi que les configurations rencontrées. La figure 1.17 donne une représentation des configurations rencontrées.

Nous présentons d'abord les résultats pour le critère δ_{DAE} . L'étude menée sur C1 permet de trouver la configuration Pz-rose après un déplacement total de 2,70 Å (voir figure 1.17 c)). L'étude sur C2 trouve la configuration Pz-grise, après un déplacement total de 3,15 Å (voir figure 1.17 d)), qui ressemble à la configuration Pz-Noir trouvée après la relaxation de la déformation calculée avec les MS (on retrouve aussi Br-alter). L'étude depuis les atomes N1 et N2 conduit aux mêmes configurations qu'après la relaxation de la déformation obtenue avec les MS, respectivement la configuration Pe-Vert et Pe-Marron pour un déplacement total de 1,90 et 1,71 Å, les atomes N1 et N2 étant libres de se déplacer dans le plan parallèle à la surface, c'est-à-dire seulement avec leur coordonnée en z fixée (z correspondant à la normale au plan).

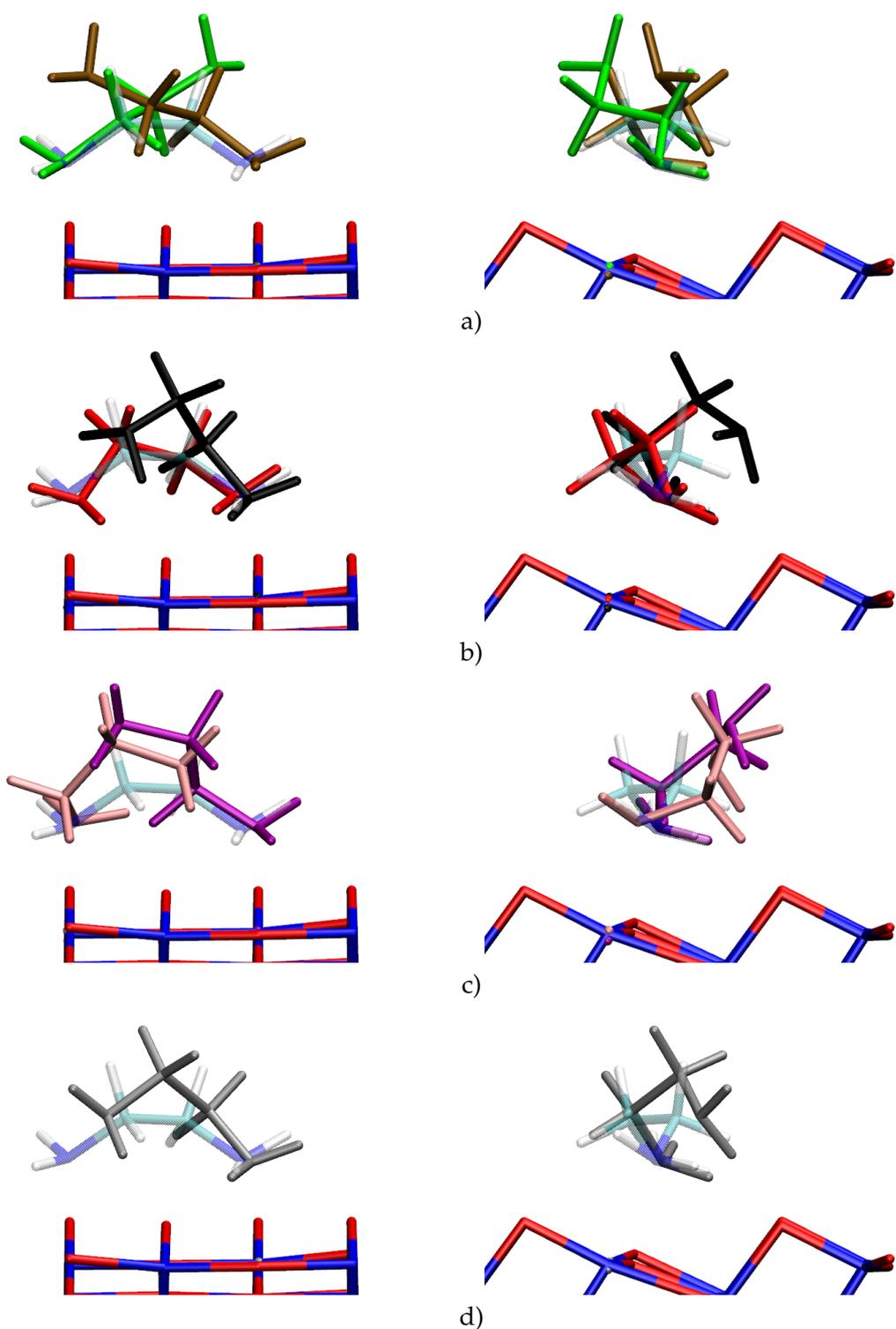


FIGURE 1.17 – Configurations rencontrées lors de l’exploration, associées selon sa couleur à la direction de la figure 1.13 et Br-alter en rouge. Dans le but d’être plus lisible, les sept configurations rencontrées sont affichées en quatre lots a) et b) font références au configurations rencontrées par relaxation des déformations calculées à partir des MS et c) et d) par drag-method. En transparent, la position initiale de la DAE en position Br, la molécule de DAE2 n’est pas représentée.

Dans la suite, nous discutons l'influence de la définition du critère sur la direction identifiée par QMSM que l'on suit par drag method. De la même manière que pour l'exploration avec le critère δ_{DAE} , on étudie les directions sélectionnées par les autres critères de type Δ décrits précédemment. Chaque direction entourée dans la figure 1.14 a été étudiée par relaxation des déformations calculées à partir des MS et par drag-method. Les résultats sont aussi résumés dans la table 1.3. La figure 1.18, permet d'avoir un aperçu des directions ayant été étudiées.

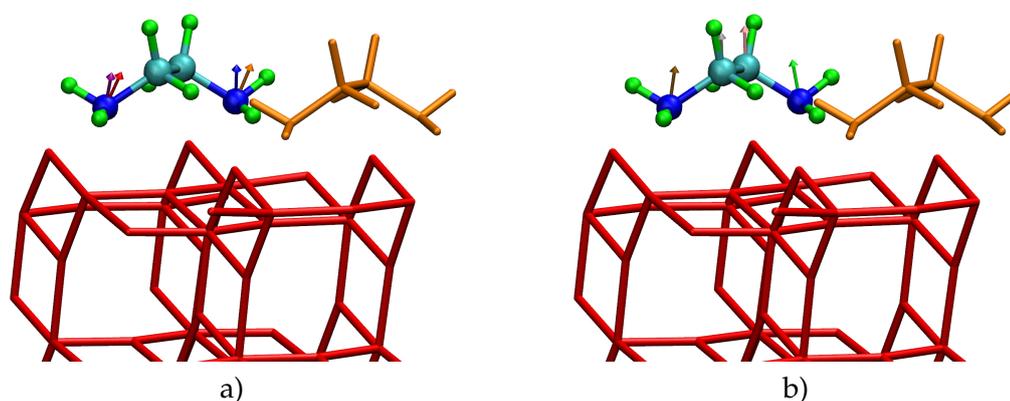


FIGURE 1.18 – Directions étudiées par drag-method selon les critères de type δ (a) et Δ (b).

TABLE 1.3 – Etude des directions par drag-method et par relaxation des déformations calculées à partir des MS à partir de la configuration BrBr pour différents critères. L'amplitude de déplacement de l'atome correspond à la valeur seuil à partir de laquelle on trouve la configuration décrite.

Atome déplacé ¹	Critère utilisé	drag-method	Ampl Å	déformation	Ampl Å
C1-rose	δ_{DAE}	Pz-Rose	2,70	retombe	2,00
C2-gris	δ_{DAE}	Pz-Gris	3,15	Br-Alter	1,50
C2-gris	δ_{DAE}	Pz-Gris	3,15	Pz-Noir	2,00
N1-vert	δ_{DAE}	Pe-Vert	1,95	Pe-Vert	2,00
N2-marron	δ_{DAE}	Pe-Marron	1,80	Pe-Marron	2,00
N1-bleu	Δ_{Ti1-N1}	retombe	3,90	Pe-Vert	2,00
N1-orange	$\Delta_{Ti1-N1HH'}$	retombe	3,90	retombe	2,00
N2-rouge	Δ_{Ti2-N2}	Br-alter	1,50	retombe	2,00
N2-violet	$\Delta_{Ti2-N2HH'}$	Pe-Violet	3,00	Br-alter	2,00

¹ La couleur associée correspond à celle de la figure 1.18.

Les directions bleu et orange identifiées sur les figures 1.18 a) ont volontairement été poussées à des amplitudes très importantes afin de tester si un grand déplacement permet toujours au système de s'extraire du puits de potentiel. Malgré un déplacement de 3,90 Å, lorsque l'on relâche la contrainte sur l'atome N1 le système relaxe toujours dans la configuration initiale (BrBr). Dans la partie suivante nous étudierons plus en détails l'étude par drag-method de la direction bleu pour comparer les déformations calculées par drag-method et les déformations

calculées à partir des MS dans la même direction, et ce afin de comprendre comment les deux approches peuvent aboutir à des résultats différents. L'étude par drag-method de la direction violet depuis l'atome N2 permet de trouver la configuration Pe-Violet. La direction rouge permet de retrouver la configuration Br-alter déjà rencontrée.

Ainsi, pour le système BrBr, utiliser la relaxation des déformations calculées à partir des MS permet de trouver des configurations où la DAE est moins liée à la surface. L'étude des directions par drag-method permet elle aussi de trouver de nouvelles configurations, cependant il n'est pas systématique que les deux approches fournissent les mêmes résultats. L'étude par relaxation des déformations calculées à partir des MS permet de donner un aperçu plus immédiat des configurations qui peuvent être atteintes, proposant ainsi des configurations d'arrivée pour d'autres méthodes de caractérisation du chemin réactionnel. Et plus encore, la drag-method guidée par le QMSM, qui lui propose ainsi une direction d'exploration optimisée permet d'obtenir un chemin réactionnel entre la configuration de départ et la configuration découverte. Notons que nous avons vu dans cette partie que la drag-method, du fait des relaxations partielles des structures le long du chemin peut être associée à un nombre de calculs plus conséquents, dont le QMSM s'affranchit.

Cet exemple permet d'illustrer le rôle crucial du QMSM quant à l'identification des atomes les plus à même de faire évoluer une configuration. Aux premiers abords, il n'est pas immédiat de penser que tirer les atomes de carbone serait la stratégie la plus efficace pour permettre à la DAE de se relever. Le QMSM permet en plus de suggérer les directions de déplacements pertinentes de ces atomes identifiés pour faire évoluer le système dans un nouvel état. Enfin, notons qu'il est possible de prolonger l'exploration du système en calculant la matrice hessienne de n'importe quelle configuration intermédiaire rencontrée, puis d'utiliser les mêmes critères pour réaliser alors une nouvelle exploration QMSM.

Différence entre la déformation calculée à partir des MS et la déformation calculée par drag-method

Dans cette partie, nous discutons l'écart entre la déformation calculée à l'aide des MS et la déformation calculée à l'aide d'une drag-method. La figure 1.19 b) montre les déformations successives de la configuration BrBr induites par le déplacement de l'atome N1 avec la drag-method dans la direction sélectionnée par le QMSM pour maximiser la distance Ti1-N1 dans la direction bleu de la table 1.3.

Par drag-method, l'atome N1 est déplacé de 0,15 Å dans la direction choisie. L'atome N1 a ses coordonnées fixées en x, y et z. Le système est relaxé pas à pas, la déformation obtenue correspond à la réaction du système induite par le déplacement de l'atome et du réarrangement des atomes pour s'adapter aux nouvelles contraintes ainsi introduites dans le système.

Pour obtenir les déformations successives par les MS présentées sur la figure 1.19 a), on combine les MS de l'atome N1 pour le déplacer dans la direction voulue, puis on multiplie le vecteur obtenu par l'amplitude du déplacement de l'atome. Ici aussi, l'amplitude augmente par pas de 0,15 Å.

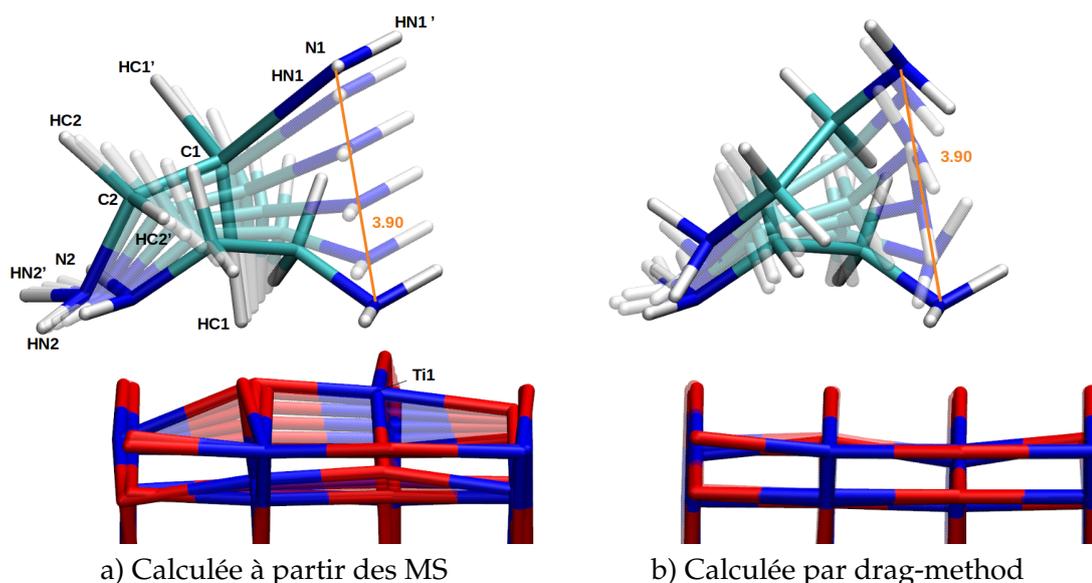


FIGURE 1.19 – Déformations successives induites par le déplacement de l'atome N1 pas à pas a) à partir des MS ou b) par drag-method. La DAE2 n'est pas représentée.

Pour évaluer l'écart entre les deux approches, nous allons suivre l'évolution de distances caractéristiques en fonction du déplacement de l'atome N1. Nous suivons notamment les liaisons C1-N1, C1-HC1 et Ti1-N1 (figure 1.19). Les résultats de cette comparaison sont affichés sur le graphique 1.20. On note par ailleurs que même après un déplacement de l'atome N1 de 3,90 Å la relaxation de la déformation retombe dans la configuration initiale. Ce point permet de s'affranchir de l'influence de minima locaux proches qui pourraient altérer localement la forme de la PES et influencer l'analyse. Sur le graphique 1.20, il est intéressant de noter que les calculs par drag-method et ceux utilisant les MS commencent à diverger au-delà de 0,50 Å.

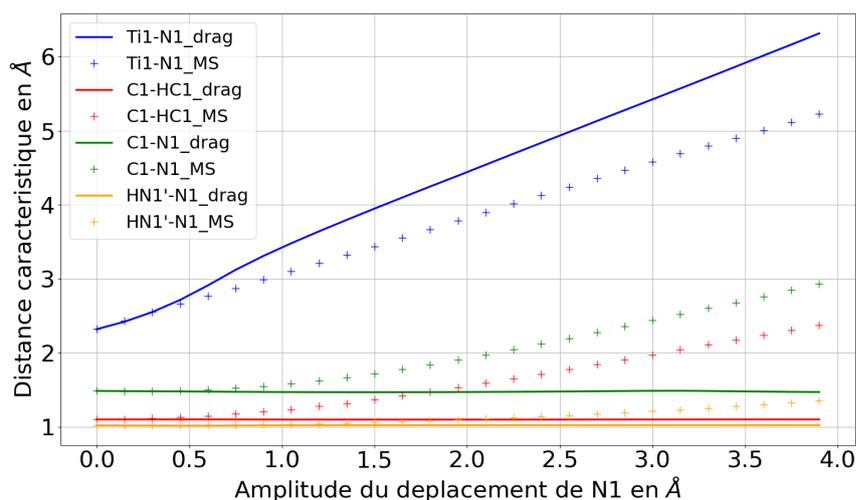


FIGURE 1.20 – Évolution des distances Ti1-N1, C1-HC1, C1-N1 et HN1'-N1 en fonction du déplacement de N1; en trait continu, calculée par drag-method et en croix, calculée à l'aide des MS.

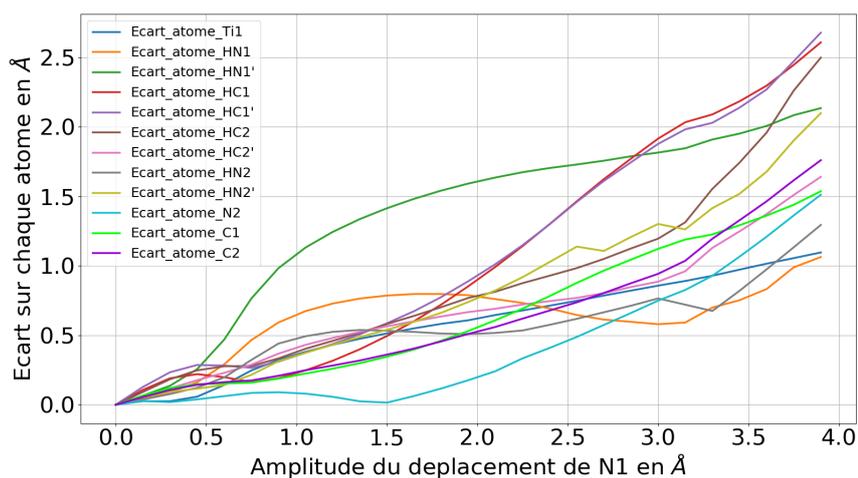


FIGURE 1.21 – Évolution de l'écart de la position de certains atomes de la DAE calculé entre la position de l'atome dans sa configuration déformée calculée avec les MS et dans sa position à chaque pas de la drag-method en fonction du déplacement de l'atome N1. Seuls les écarts des atomes de la DAE1 et de Ti1 sont représentés (excepté l'atome N1 pour lequel l'écart est nul).

Sur le même mouvement, nous avons calculé l'écart entre la position de chaque atome selon que la déformation est calculée à l'aide des MS ou par drag-method (voir figure 1.21). Des différences sont mises en évidence sur tous les atomes de la DAE1 (sauf l'atome N1 pour lequel la position est calculée pour être la même). Les écarts les plus importants sont observés sur les atomes d'hydrogène, en particulier sur les atomes proches de N1. Par exemple, HN1' marque un écart particulièrement important car le mouvement par drag-method décrit une rotation du groupe NH2, ce dont la déformation initiale calculée ne rend pas compte.

Sur cet exemple, on observe que les déformations obtenues par MS et drag-method sont équivalentes pour une amplitude de déplacement de l'atome inférieure à 0,50 Å ; au-delà de cette valeur, les deux approches peuvent donner des résultats différents, ce qui est normal puisque les approches sont différentes. Cette valeur seuil, correspondant au domaine de validité des MS, et donc de l'approximation harmonique, dépend du système et peut être évaluée. Nous avons par exemple proposé de le faire au travers d'un programme d'analyse permettant d'établir l'amplitude maximale au-delà de laquelle des élongations de liaisons supérieures à une erreur seuil peuvent survenir. Ainsi l'utilisation directe des MS pour le criblage QMSM (amplitude limitée généralement à 1,00 Å) est efficace et permet, en réduisant les temps de calcul, de rendre systématique l'exploration du système. En revanche, il apparaît plus pertinent d'utiliser la direction donnée par les MS pour des calculs de drag-method, dans le cas où l'on applique un déplacement important et pouvant générer de trop grandes élongations de liaisons.

1.6.3 Étude de l'adsorption d'une molécule DAE depuis la configuration perpendiculaire

La seconde exploration sur ce système porte sur l'adsorption d'une seule molécule de DAE depuis une configuration pré-adsorbée en mode perpendiculaire.

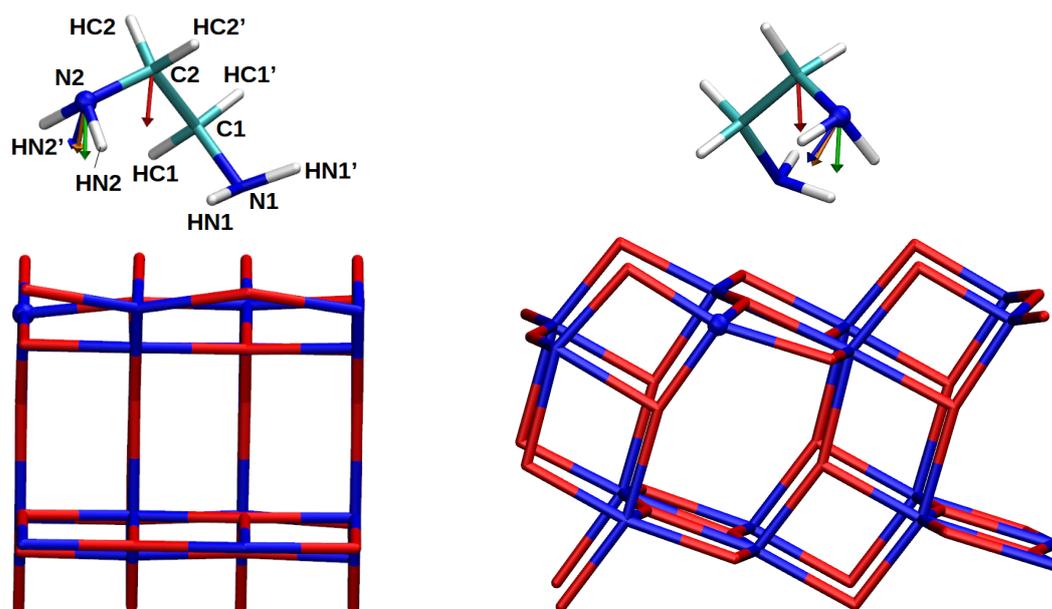


FIGURE 1.22 – Configuration initiale pour l’exploration de Pz, chaque flèche correspond à une direction étudiée par la suite.

Exploration de la configuration Pz

L’objectif de cette exploration est de coucher la molécule de DAE initialement en position Pz (voir figure 1.22) sur la surface dans le but de retrouver la configuration Br. Plus précisément nous cherchons à lier le groupement terminal N2HH’ à Ti2 de la surface par la formation de la liaison N2-Ti2. Trois stratégies sont utilisées et correspondent aux types de critère utilisés : créer l’interaction entre les atomes Ti2 et N2 en minimisant le critère Δ_{Ti2-N2} , rapprocher le groupe NH2 de Ti2 en minimisant $\Delta_{Ti2-N2HH'}$ et rapprocher une partie de la DAE de la surface en minimisant $\delta_{1/2DAE-N2}$.

Sélection des atomes

La figure 1.23 fournit les résultats obtenus par le criblage QMSM. Les deux critères Δ_{Ti2-N2} et $\Delta_{Ti2-N2HH'}$ fournissent des résultats très similaires (voir figures 1.23 a) et b)) : les atomes mis en avant pour rapprocher les atomes Ti2 et N2 sont les atomes impliqués dans la formation la liaison, c’est-à-dire Ti2 et N2. Nous ne nous intéressons pas ici aux atomes de la surface. Les deux directions alors sélectionnées (entourées sur les figures 1.23 a) et b)) sont proches mais non-identiques, nous verrons plus loin que l’étude de ces deux directions conduit à deux configurations différentes. Pour minimiser $\delta_{1/2DAE-N2}$ (voir figure 1.23 c)) les atomes qui ont le plus d’influence sont par ordre décroissant C2, N2, HC2 et HN2. Nous remarquons alors que dans ce cas de figure, l’atome de C est encore une fois l’atome permettant le mouvement.

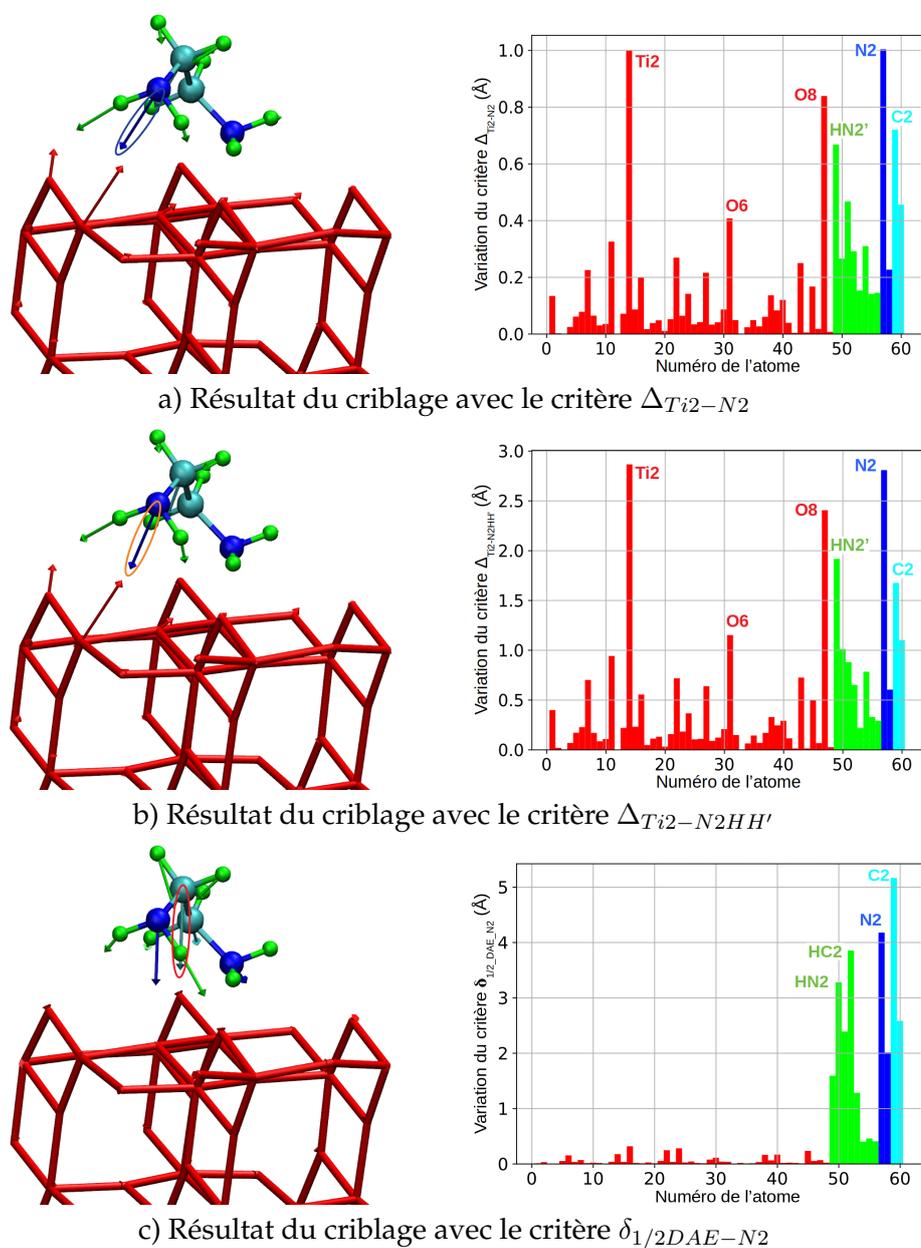


FIGURE 1.23 – Compilation des criblages réalisées sur le système Pz avec différents critères : a) critère Δ_{Ti2-N2} , b) $\Delta_{Ti2-N2HH'}$ et c) $\delta_{1/2DAE-N2}$. Pour chaque critère est représenté à gauche les directions optimisées sur chaque atome et à droite le graphique montrant l'influence de l'atome sur la valeur du critère. Les atomes de la surface sont colorés en rouge, les atomes d'hydrogène de la DAE sont en vert, les atomes de carbone en bleu et les atomes d'azote en cyan. Les directions entourées seront étudiées, le code couleur est celui de la figure 1.22.

Sélection des directions

Pour l'étude des directions, trois sont sélectionnées pour chacun des trois critères, et une direction supplémentaire est ajoutée :

- pour le critère Δ_{Ti2-N2} , la direction est portée par N2 (flèche bleue sur la figure 1.22),
- pour le critère $\Delta_{Ti2-N2HH'}$, la direction est aussi portée par N2 (flèche orange sur la figure 1.22),
- pour le critère $\delta_{1/2DAE-N2}$, la direction est portée par C2 (flèche rouge sur la figure 1.22),
- la direction de la normale à la surface (flèche verte sur la figure 1.22) est également sélectionnée.

La table 1.4 récapitule les résultats obtenus en étudiant les quatre directions sélectionnées. L'étude par relaxation des déformations calculées à partir des MS permet de trouver la configuration Br-alter uniquement en déplaçant l'atome C2, dans tous les autres cas depuis l'atome N2, une configuration appelée Pz-plus-bas est atteinte. Cette configuration est similaire à la configuration Pz (voir figure 1.24). Une nouvelle exploration sera réalisée par la suite depuis la configuration Pz-plus-bas dans la partie suivante. L'étude de la direction bleu depuis N2 retrouve la configuration Br, alors que les directions orange et vert trouvent une nouvelle configuration : Br-alter (voir la figure 1.25).

TABLE 1.4 – Récapitulatif des configurations obtenues suite à l'étude des directions depuis la configuration Pz selon les différents critères et choix de l'utilisateur. L'amplitude de déplacement de l'atome correspond à la valeur seuil à partir de laquelle on trouve la configuration décrite. La couleur associée correspond à celle de la figure 1.22.

Atome déplacé	Critère utilisé	Par drag-method	Ampl Å	Par déformation	Ampl Å
N2-bleu	Δ_{Ti2-N2}	Br	1,50	Pz-plus-bas	1,00
N2-orange	$\Delta_{Ti2-N2HH'}$	Br-alter	1,65	Pz-plus-bas	1,00
C2-rouge	$\delta_{1/2DAE-N2}$	Br	1,05	Br-alter	1,50
N2-vert	vers la surface	Br-alter	1,42	Pz-plus-bas	1,00

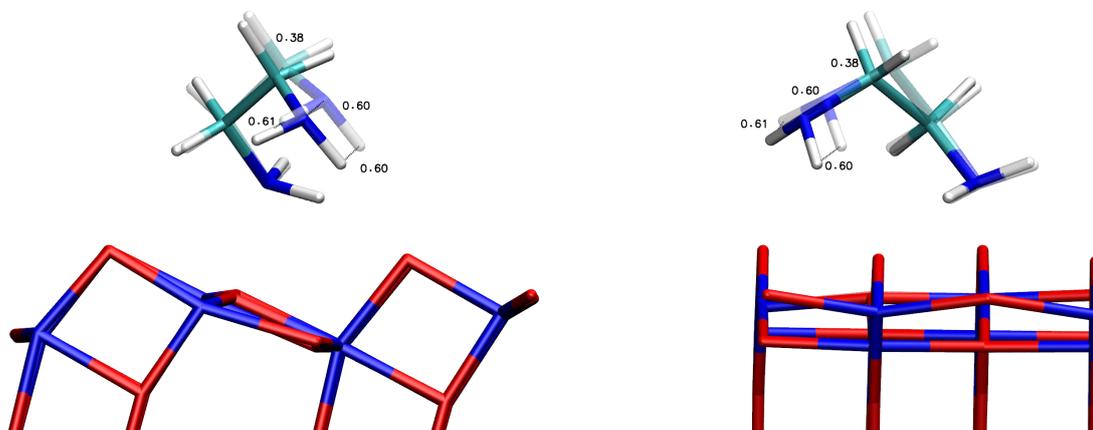


FIGURE 1.24 – Différence de positionnement entre Pz et Pz-plus-bas.

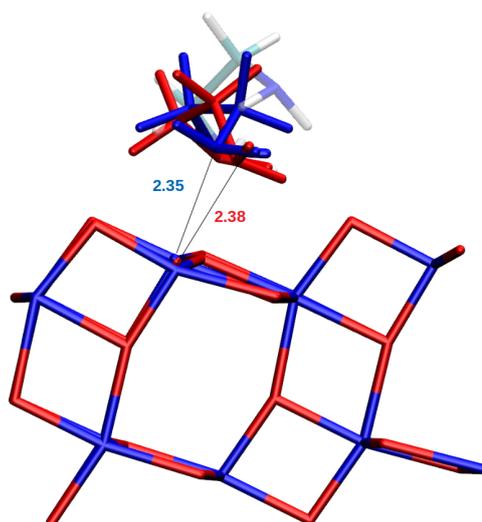


FIGURE 1.25 – En bleu la configuration Br et en rouge la configuration Br-alter.

Précédemment, nous avons mentionné que lors de la drag-method, l'étape de relaxation contrainte est réalisée en maintenant fixe l'atome déplacé, c'est-à-dire que les coordonnées en x , y et z de l'atome sont constantes. Dans le cadre du QMSM, ce choix permet de maintenir la cohérence de la direction de la région initialement sélectionnée, ainsi entre deux étapes de la drag-method, l'atome est toujours déplacé selon le même axe. Dans les drag-methods appliquées sur les atomes listés dans la table 1.4, c'est la procédure adoptée pour les directions bleu, orange et rouge. Cependant, pour le cas de la drag-method menée sur la direction verte, l'atome déplacé (N2) est libre de se déplacer dans un plan parallèle à la surface, c'est-à-dire seulement maintenu en z . L'étude de la direction verte ainsi réalisée n'est pas guidée par le QMSM, mais simplement a pour objectif de décrire le chemin pour rapprocher l'atome N2 de la surface sans précision sur la direction à suivre pour l'atome déplacé. Notons que l'étude de la direction rouge en déplaçant l'atome C2 par drag-method permet de trouver la configuration Br.

La figure 1.26 montre l'évolution de l'énergie du système durant l'étude par drag-method des directions bleu, orange et vert en fonction du déplacement de l'atome N2. Nous obtenons les résultats suivants :

- En suivant la direction donnée par le QMSM (courbes pleines orange et bleu), menée en bloquant tous les degrés de liberté de l'atome déplacé, nous obtenons deux configurations différentes Br et Br-alter, en fonction du critère utilisé.
- Si l'atome N2 est libre de se déplacer dans un plan parallèle à la surface (plan xy) (courbes en pointillés), les deux études dans les directions retenues par le QMSM en ne fixant que la coordonnées z , conduisent à la même configuration (Br-alter).

L'approche en laissant libre l'atome N2 (courbes en pointillés orange et bleu) dans ses coordonnées x et y permet de réduire les contraintes appliquées sur le système et donc d'obtenir une estimation de l'énergie de barrière plus proche de l'estimation de la barrière d'activation obtenue avec la drag-method (courbe verte). Ainsi selon les souhaits de l'utilisateur en jouant sur les critères définis par le QMSM, il est possible d'obtenir de nouvelles configurations, mais aussi de mener des caractérisations de chemins réactionnels plus ou moins contraints.

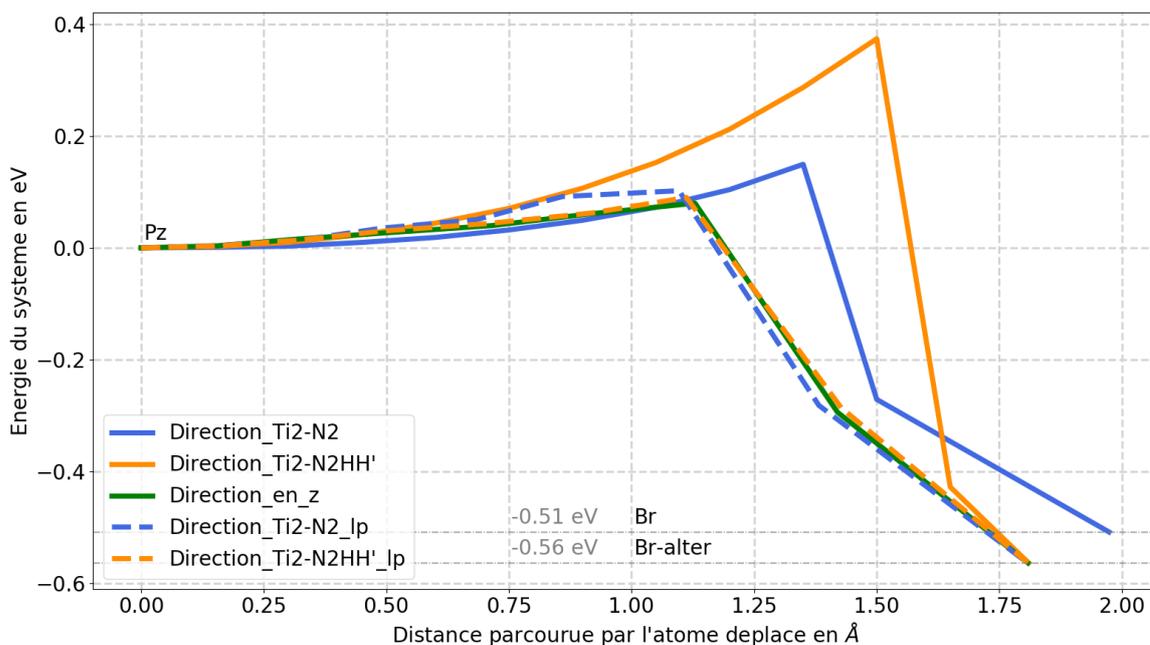


FIGURE 1.26 – Évolution de l'énergie du système durant l'étude par drag-method des directions bleu, orange et vert en fonction du déplacement de l'atome N1. Les courbes en pointillés correspondent au drag-method des directions bleu et orange en permettant à l'atome N2 de se déplacer dans un plan parallèle à la surface.

Dans le but de caractériser les mécanismes d'adsorption mis en évidence par le QMSM et d'obtenir les barrières d'activation de ces mécanismes par une autre méthode que la drag-method, des NEB ont aussi été réalisées entre les configurations Pz/Br et Pz/Br-alter. Les barrières calculées par NEB sont faibles, de l'ordre de 0,02 eV (respectivement 0,022 eV et 0,16 eV pour Pz/Br et Pz/Br-alter). Par drag-method, l'estimation des barrières est de 0,37 eV et de 0,15 eV respectivement pour Pz/Br et Pz/Br-alter. La différence s'explique principalement par le fait que les calculs par drag-method, en maintenant fixe la position d'un atome, ajoutent des contraintes au système, ce qui ne permet pas d'optimiser le chemin réactionnel tel qu'obtenu par NEB. Nous reviendrons sur ce point plus en détails dans la partie 3.6.4. Notons aussi ici qu'il n'existe pas de barrière d'activation entre les configurations Pz et Pz-plus-bas. Dans la suite de ce manuscrit, les énergies de barrière présentées seront systématiquement évaluées par des calculs de type NEB.

Cette première exploration du système Pz permet de trouver deux configurations adsorbées : les configurations de type Br et Br-alter, et les configurations Pz-plus-bas. Ici encore, l'étude par drag-method et par relaxation des déformations calculées à partir des MS donnent des résultats sensiblement différents. L'étude par relaxation des déformations calculées à partir des MS en déplaçant l'atome N2 parvient à identifier une configuration intermédiaire : la configuration Pz-plus-bas.

Dans la partie suivante, nous allons faire une nouvelle boucle QMSM (criblage et étude des directions) depuis cette nouvelle configuration Pz-plus-bas considérée comme une configuration intermédiaire de réaction, le but ici étant ici de prolonger l'exploration vers une configuration de type Br.

Exploration à partir de la configuration adsorbée intermédiaire : importance de relancer une exploration à partir des configurations rencontrées

Dans cette partie, le système Pz-plus-bas est étudié en réalisant une boucle QMSM. La matrice hessienne de la configuration Pz-plus-bas et les MS associés sont calculés pour réaliser un nouveau criblage QMSM.

La figure 1.27 compile les criblages QMSM à partir de la configuration Pz-plus-bas, avec les mêmes critères que décrits précédemment pour Pz. Les criblages à partir de Pz et de Pz-plus-bas sont similaires, les mêmes atomes sont mis en évidence et les directions sont proches, la différence tient majoritairement du fait que la configuration de départ du système est sensiblement différente, Pz-plus-bas pouvant être considérée comme plus penchée vers la surface (figure 1.24). Cette fois (contrairement à la configuration Pz), la direction proposée par le critère Δ_{Ti2-N2} et $\Delta_{Ti2-N2HH'}$ est exactement la même (voir les figures 1.27 a) et b)), direction entourée en violet pour les deux critères. Pour le critère $\delta_{1/2DAE-N2}$, l'atome C2 est mis en évidence (direction rouge sur la figure 1.27 c).

La table 1.5 récapitule l'étude des directions en utilisant la relaxation des déformations calculées à partir des MS. Contrairement à l'exploration de Pz, ici l'étude de toutes les directions permet de retrouver les configurations Br ou Br-alter d'intérêt pour lesquels la DAE est adsorbée par les deux groupements terminaux sur la surface.

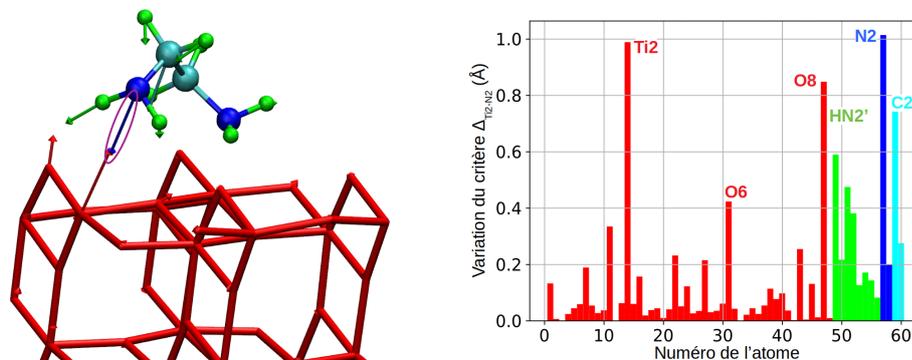
TABLE 1.5 – Récapitulatif de l'étude des directions optimisées sur le système Pz-plus-bas en utilisant la relaxation des déformations calculées avec les MS. L'amplitude de déplacement de l'atome correspond à la valeur seuil à partir de laquelle on trouve la configuration décrite.

Atome déplacé ¹	Critère utilisé	Par déformation	Ampl en Å
N2-violet	$\Delta(Ti2-N2)$	Br	1,50
N2-violet	$\Delta(Ti2-N2HH')$	Br	1,50
C2-rouge	$\delta_{1/2DAE-N2}$	Br-alter	1,00

¹ La couleur associée correspond à celle de la figure 1.27.

Pz et Pz-plus-bas sont des configurations différentes, la seconde étant le résultat après exploration de la première. Rappelons que les explorations sur N2 avec le critère Δ_{Ti2-N2} depuis Pz résulte en Pz-plus-bas avec une amplitude de 1,00 Å (direction bleu sur la figure 1.23) et depuis Pz-plus bas résulte en Br avec une amplitude de 1,50 Å (direction violet sur la figure 1.27).

Afin de comprendre ces différents résultats, nous superposons les structures déformées prédites par les MS pour ces deux structures Pz et Pz-plus-bas sur la figure 1.28. Pour permettre une comparaison de ces deux structures, le déplacement à partir de Pz a une amplitude de 2,00 Å alors que le déplacement à partir de Pz-plus-bas a une amplitude conservée de 1,50 Å. Dans ces conditions, nous constatons que les déformations initiales imposées dans les deux structures sont alors très similaires (voir figure 1.28 a) et b)).



Une analyse plus fine des structures déformées telles que montrées sur la figure révèle une modification légère mais capitale du groupement terminal NH₂ que l'on souhaite greffer sur la surface. Cette légère modification structurale du groupement terminal permet, lors de la relaxation de la structure déformée, d'autoriser ou non la rotation du groupement NH₂ (figure 1.29 b)). La rotation s'effectue depuis la configuration déformée de Pz-plus-bas, qui permet alors à l'atome N₂ de se lier à l'atome Ti₂, alors que la rotation ne se produit pas depuis la configuration déformée Pz, et la molécule revient dans une configuration de type Pz-plus-bas.

Nous analysons alors les interactions entre la DAE et la surface à l'aide de l'outil IGMPlot (pour *Independent Gradient Model Plot*) [25, 26, 27], afin de détecter et d'afficher la localisation des interactions électroniques entre la DAE et la surface pour les étapes clés du mécanisme observé. L'approche IGM telle qu'utilisée ici, travaille avec la densité électronique non relaxée (calculée en faisant la somme des densités électroniques atomiques radiales moyennes sur une répartition sphérique autour des atomes considérés de charge neutre).

Le signe de la seconde valeur propre de la matrice hessienne (λ_2) permet de déterminer la nature de l'interaction. La nature de l'interaction est définie par la couleur : bleu pour les interactions attractives, vert pour les interactions faiblement non liantes ou attractives et rouge pour les interactions non liantes. Voir les figures 1.28 et 1.29.

Les figures 1.28 c) et d) représentent les interactions entre la DAE et la surface pour les configurations après déplacement de l'atome N₂ dans les directions bleu et violet. Les deux répartitions sont de forme similaire, seule l'intensité varie légèrement, la déformation associée à la direction violet étant plus forte et plus proche de la surface (Ti₂-N₂ étant de 2,22 Å contre 2,25Å). Dans le cas de la direction violet, la forme de la répartition des interactions change lorsque les atomes d'hydrogène du groupe NH₂ liés à N₂ pivotent pour permettre à l'atome d'azote de renforcer son interaction avec Ti₂ (voir fig. 1.28 d) et f)). En revanche, dans le cas de la direction bleu, le groupe NH₂ est translaté vers le haut (la forme de la répartition reste la même, voir figures 1.28 c) et e)).

Ainsi, bien que les configurations soient proches et que le criblage ne varie pas de manière significative, le fait de réaliser une exploration à partir de la configuration Pz-plus-bas identifiée par un premier criblage QMSM, et alors considérée comme une configuration intermédiaire de l'adsorption, permet de mettre les configurations adsorbées "à portée" des déformations calculées à partir des MS.

De façon générale, on retiendra que recalculer les MS pour relancer une exploration à partir des configurations rencontrées avec le QMSM permet d'étendre et de préciser l'exploration du paysage énergétique du système.

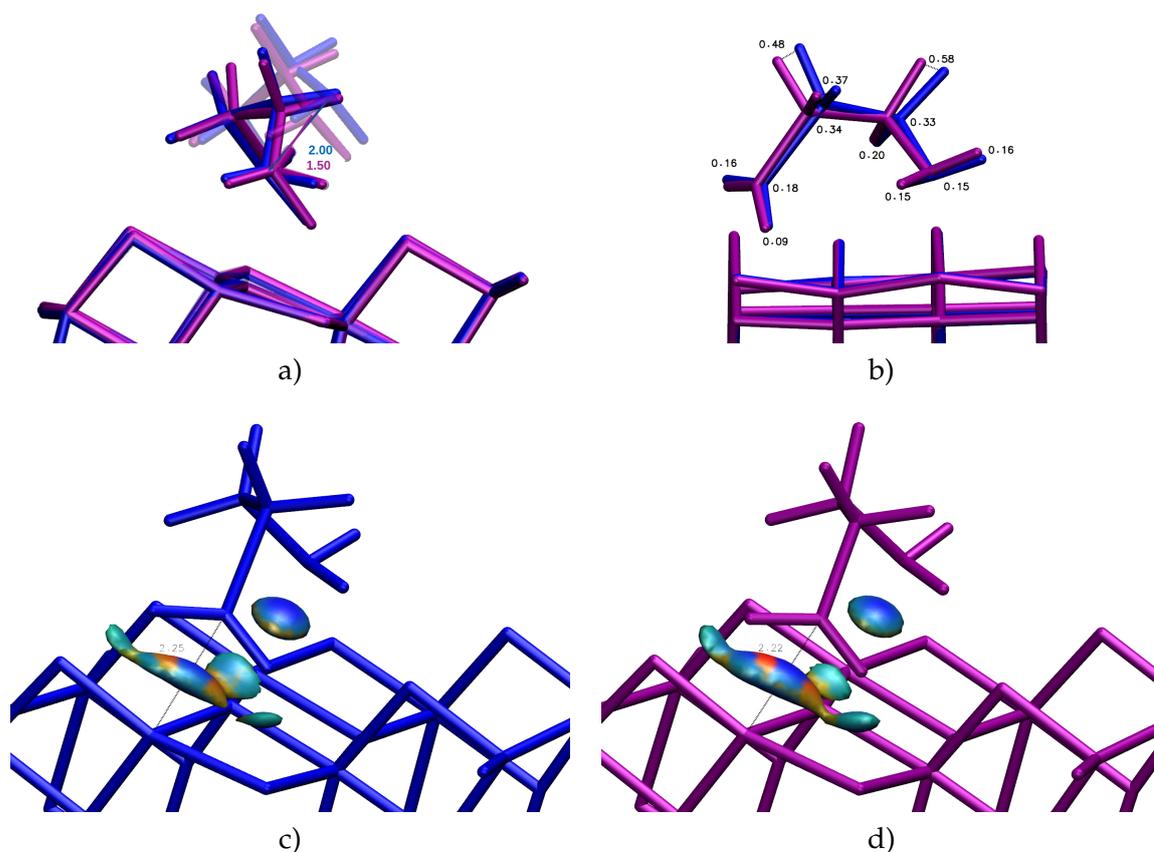


FIGURE 1.28 – En violet la configuration déformée calculée à l'aide des MS en déplaçant l'atome N1 de 1,50 Å pour minimiser le critère $\Delta_{T_{i2}-N2}$ à partir de la configuration Pz, en bleu en déplaçant l'atome N1 de 2,00 Å pour minimiser le même critère à partir de la configuration Pz-plus-bas. a) Les configurations Pz et Pz-plus-bas sont respectivement en transparent bleu et violet. b) Écart de positionnement entre les deux déformations. c) et d) l'analyse IGMPlot des configurations déformées calculées Pz et Pz-plus-bas pour visualiser les interactions entre la DAE et la surface. L'isovaleur choisie pour la représentation des isosurfaces est de 0,045 a.u., avec une coloration correspondante du bleu, vert au rouge $-0,3 \leq \text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0,3$ a.u.

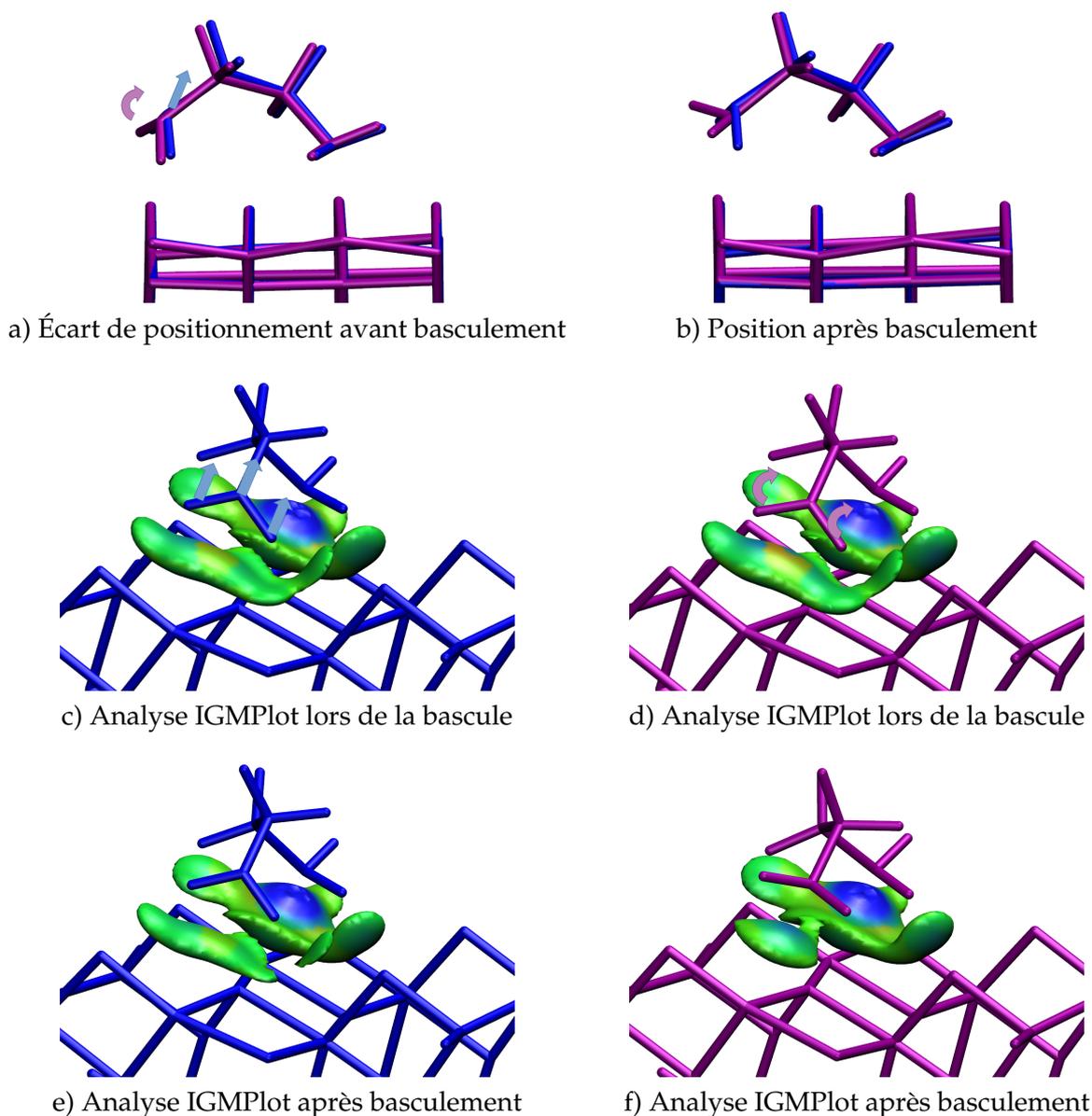


FIGURE 1.29 – Point de divergence entre les deux études de direction. a), c) et d) avant le point de basculement. Le groupe NH₂ de la déformation bleu remonte par translation alors que pour celui de la déformation violet les atomes hydrogène se retournent et permettent à l’azote de se lier à la surface. b), e) et f) après le point de basculement, l’interaction N₂/surface a pris le pas sur les interactions HN₂/surface et HN₂’/surface. L’isovaleur choisie pour la représentation des isosurfaces est de 0,045 a.u, avec une coloration correspondante du bleu, vert au rouge $-0,3 \leq \text{sign}(\lambda^2)\rho \leq 0,3 \text{ a.u.}$

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le couplage QMSM qui permet, à partir des Modes Statiques, de sélectionner les déformations les plus pertinentes à explorer à l’aide de calculs *ab initio*. Les différents paramètres du code ont été énumérés et permettent à l’utilisateur d’orienter l’exploration du système selon ses besoins. Après avoir décrit la procédure générale du QMSM, nous l’avons appliquée pas à pas au cas de l’exploration des mécanismes de désorption et

d'adsorption d'une molécule de DAE sur une surface de TiO_2 .

Le QMSM permet de mettre en évidence des pistes d'exploration parfois non-intuitives en utilisant un critère qui guide l'exploration. Ce critère permet de sélectionner les directions de déplacements atomiques à étudier pour guider les calculs DFT vers de nouvelles configurations.

Les trois points essentiels pour l'utilisation du QMSM sont les suivants :

- Le critère oriente l'exploration en sélectionnant les directions qui optimisent sa valeur. La définition de ce critère est donc importante et relève des différentes stratégies que l'utilisateur souhaite explorer. Grâce à la rapidité d'exécution du criblage QMSM, plusieurs critères peuvent être testés, afin d'affiner la compréhension du système.
- Dans notre étude, nous avons utilisé deux approches permettant d'étudier ces directions : la relaxation des structures déformées à partir des MS et la drag-method menée en suivant les directions sélectionnées. D'autres méthodes pourraient être appliquées. Ces deux approches sont très différentes et peuvent conduire à des résultats différents. Du fait que l'approche par relaxation nécessite beaucoup moins de calculs, elle sera souvent utilisée comme première estimation de la pertinence d'une région qui pourra ensuite, et selon les besoins, être étudiée plus en détails à l'aide d'une NEB ou d'une drag-method par exemple.
- Lorsqu'une nouvelle configuration est rencontrée, recalculer les Modes Statiques pour cette configuration permet de prolonger l'exploration du système.

Dans le but de mettre en évidence les capacités et les limites de notre approche, nous allons confronter le QMSM à de nouveaux systèmes dans les chapitres suivants. Dans le chapitre 2, différents mécanismes de greffage d'un brin d'ADN sur une surface d'oxyde d'aluminium seront étudiés selon que nous cherchons à retrouver un résultat connu ou non. Dans le chapitre 3, sera discutée la possibilité d'utiliser un critère énergétique pour explorer la diffusion de différents défauts dans le silicium.

Étude QMSM du greffage d'un brin d'ADN sur une surface d'alumine

Ce chapitre présente l'exploration des mécanismes de greffage d'un brin d'ADN modèle sur une surface d'alumine à l'aide de l'approche QMSM. La partie 2.1 présente l'intérêt applicatif et méthodologique en expliquant pourquoi et comment va être menée l'exploration QMSM. La partie 2.2 discute des deux principaux mécanismes obtenus. Le premier est guidé étape par étape par l'utilisateur dans le but de retrouver une configuration connue, le critère du criblage portant sur la distance entre deux atomes. Le second mécanisme est étudié sans présupposer sur la configuration finale, le critère porte alors sur la distance d'un groupe d'atomes à la surface de l'oxyde. Nous montrerons dans ce chapitre qu'un tel critère permet plus de liberté lors de l'exploration et respecte mieux la flexibilité du système. La partie 2.3 discute de l'utilité et des limites de l'approche QMSM. Enfin, la partie 2.4 conclut cette exploration et évalue la pertinence de l'approche QMSM pour guider des calculs DFT.

2.1 Présentation de l'étude

2.1.1 Intérêts et motivation

L'assemblage direct et sur mesure de molécules organiques ou biologiques sur des surfaces présente un intérêt technologique majeur. Il est nécessaire, pour cela, de contrôler la façon dont ces molécules s'assemblent. De tels assemblages trouvent des applications dans de nombreux domaines industriels tels que l'adhésion [28, 29], l'énergie [30, 31, 32], les capteurs [33, 34], la santé [35, 36, 37], ou l'environnement [38, 39]. Pour réaliser des architectures aussi complexes, plusieurs caractéristiques cruciales doivent être assurées. Est-il possible de greffer la molécule sur cette surface ? Quel est le type et la force des liaisons entre la molécule et la surface ? Quels groupes fonctionnels sont les plus efficaces pour par exemple maximiser l'interaction entre la molécule et la surface ? L'assemblage est-il ordonné ou chaotique ? Si oui, quels sont les modes de greffage les plus pertinents et comment les explorer ? Comment éviter les configurations indésirables ? etc. Face à ces problèmes fondamentaux et à la complexité des interactions molécule-surface, la caractérisation des modes de greffage en utilisant l'échelle atomique est la première étape pour permettre une conception contrôlée de ces assemblages.

De nombreuses études théoriques ont été menées sur l'assemblage de molécules sur des surfaces [40, 24, 41, 42, 43]. Même si ces calculs sont précis, la plupart d'entre eux se limitent à des calculs statiques utilisant des relaxations *ab initio* et caractérisant uniquement les configurations greffées les plus favorables (c'est-à-dire les minima, sans s'intéresser explicitement aux mécanismes de transition ou aux points-selles). Ces calculs se veulent exhaustifs, mais ils ne prennent pas en compte la flexibilité ou la perte de flexibilité de ces molécules une fois leur configuration d'origine modifiée, alors que la capacité à changer de conformation des molécules organiques joue un rôle déterminant dans leur fonctionnalisation. L'emploi des MS permet d'introduire plus de flexibilité dans le système et l'usage de l'approche QMSM vise à étendre l'échantillonnage et donc la représentativité de l'exploration.

2.1.2 Présentation des systèmes et des données au démarrage de l'étude

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la fonctionnalisation d'une surface d'alumine (Al_2O_3) en utilisant un brin d'ADN (voir figure 2.1 a) et b)). Le modèle d'ADN consiste en une molécule de 2'-desoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP) composée de trois groupes fonctionnels : un groupe phosphate, un sucre et un groupe thymine. Les angles dièdres γ et χ permettent de caractériser la configuration du dTMP.

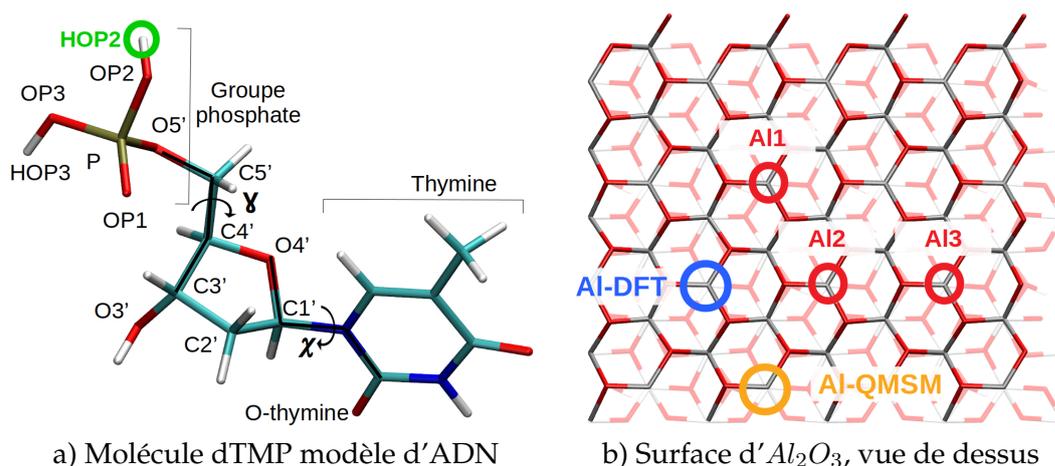


FIGURE 2.1 – a) Molécule de 2'-desoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP). L'atome HOP2, en vert, joue un rôle central dans cette étude. Les angles dièdres γ et χ caractérisent la configuration de la molécule. b) Vue de dessus de la surface d' Al_2O_3 (0001). Les atomes en transparence sont dans les couches plus profondes du substrat, les atomes plus colorés se trouvent sur la surface. Les atomes d'aluminium nommés sont des points d'ancrage pour l'ADN suivant les différents mécanismes. Les couleurs rouge, cyan, bleu foncé, blanc, ocre et gris représentent respectivement les atomes d'oxygène, de carbone, d'azote, d'hydrogène, de phosphore et d'aluminium.

L'exploration des mécanismes de greffage menée dans ce chapitre est le prolongement d'une étude antérieure [44] dont l'objectif était d'identifier les configurations stables adoptées par un brin d'ADN lorsque greffé sur la surface d'alumine. Plusieurs modes d'adsorption ont été identifiés grâce à l'association de mesures infrarouge et de calculs DFT. Dans l'étude DFT, une approche statique a été appliquée en cartographiant toutes les orientations et positions possibles du brin d'ADN au-dessus de la surface d'alumine. Aucune modification (distorsion ou rotation)

du brin d'ADN n'a été prise en compte lors de son positionnement au-dessus de la surface. Les configurations ont été obtenues en le positionnant au-dessus des points d'ancrage possibles sur la surface. Enfin, l'étude précédente ne s'est pas intéressée aux mécanismes de transition entre les configurations découvertes. De cette étude [44], nous retenons essentiellement deux configurations *Up* et *Down-DFT* qui vont servir à démarrer et guider notre exploration. Dans la configuration *Up* illustrée sur la figure 2.2, l'ADN a déjà commencé à se fixer sur la surface : les atomes d'oxygène de la thymine et du sucre forment des liaisons avec les atomes d'aluminium Al1, Al2 et Al3 de la surface. Dans la configuration *Down-DFT* illustrée dans la figure 2.3, le groupe phosphate vient aussi se greffer sur la surface en formant une liaison supplémentaire entre OP1 et Al-DFT. On notera aussi que la liaison OH initialement entre HOP2 et O4' a été brisée et que HOP2 s'est lié à la surface et forme une liaison OH avec OP2. Au démarrage de notre étude, sur la base de ces résultats, nous supposons qu'il existe un chemin réactionnel entre *Up* et *Down-DFT*, chemin que nous cherchons à obtenir. Pour la suite de notre étude, l'énergie de la configuration *Up* est considérée comme l'énergie de référence.

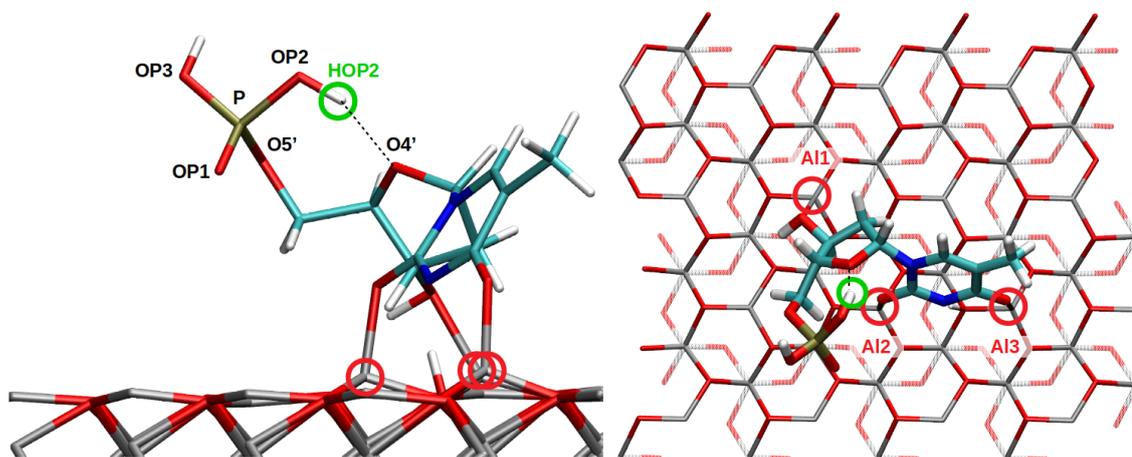


FIGURE 2.2 – Configuration de départ *UP* (Configuration A) pour l'exploration des mécanismes de greffage. Gauche : vue de côté. Droite : vue de dessus. Energie du système 0,00 eV.

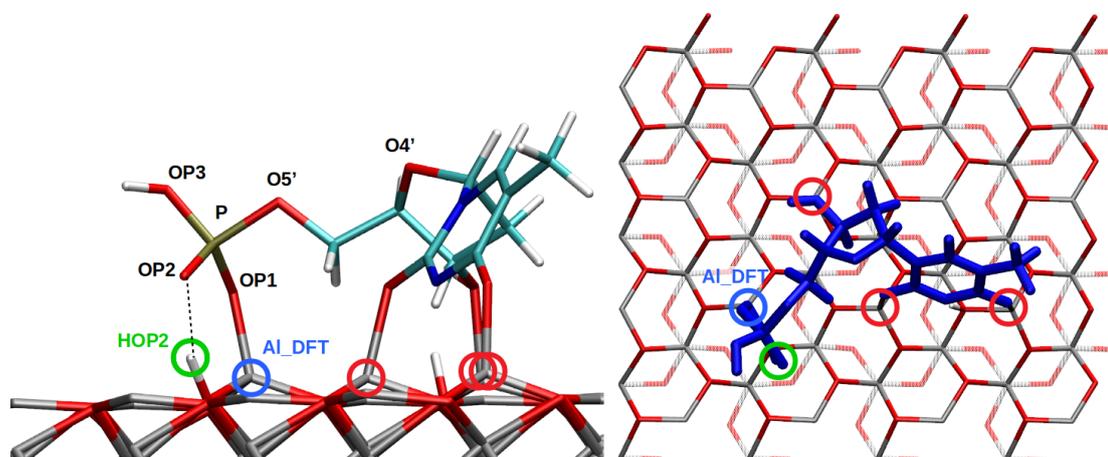


FIGURE 2.3 – Configuration finale *Down-DFT* (Configuration C) pour le mécanisme de greffage guidé. Énergie du système -2,02 eV.

2.1.3 Intérêt méthodologique et objectifs de l'étude

Ce chapitre cherche à répondre à la question suivante : Est-il possible de guider une exploration du paysage énergétique en utilisant l'approche QMSM? Nous verrons que cela est possible et nous nous attacherons à étudier et décrire en quoi l'approche QMSM est pertinente et adaptée pour guider une telle exploration.

Comme mentionné dans la partie 1.7 les méthodes d'exploration de la PES sont : soit peu guidées et dans ce cas elles nécessitent un temps de calcul important pour explorer un mécanisme en particulier, soit très guidées et dans ce cas elles requièrent des connaissances *a priori* sur le système. Un objectif de ce chapitre est de démontrer que l'usage d'un critère, qui sélectionne les déformations, permet d'orienter l'exploration pour trouver un mécanisme particulier.

D'un point de vue applicatif, nous allons chercher à répondre à deux questions. **i)** Est-il possible de retrouver un mécanisme reliant *Up* et *Down-DFT*? Ce premier mécanisme est celui présenté dans la partie 2.2.1. **ii)** Sans connaissance *a priori* sur le système, autre que la configuration de départ *Up*, est-il possible de venir greffer le groupe phosphate sur la surface? Ce mécanisme est présenté dans la partie 2.2.2.

2.1.4 Application de la méthode QMSM

La méthode appliquée est telle que présentée dans la partie 1.4. Les MS sont utilisés pour sélectionner une direction pour le déplacement d'un atome (plusieurs critères seront utilisés et seront décrits au fur et à mesure de leur utilisation). Puis ces déformations sont explorées par une relaxation avec un calcul *ab initio*. Sauf mention contraire, toutes les études des directions sélectionnées par le QMSM sont réalisées en utilisant directement la déformation calculée par les MS qui est ensuite relaxée par un calcul DFT. On reviendra sur ce point dans la partie 2.2. Lorsqu'une nouvelle configuration est découverte, elle est systématiquement caractérisée par un calcul de type NEB pour accéder à l'énergie d'activation. On peut alors choisir une nouvelle configuration à explorer de la même façon que ci-dessus.

Les détails des calculs sont donnés en Annexe B.

2.2 Comparaison entre mécanismes guidés et non-guidés obtenus avec l'exploration QMSM

2.2.1 Exploration guidée pour retrouver Down-DFT

Dans cette section, nous décrivons le déroulement de l'exploration réalisée dans le but de déterminer le mécanisme de diffusion entre la configuration *Up* et *Down-DFT*. Entre *Up* et *Down-DFT*, il est difficile de réaliser un calcul de NEB directement car les deux configurations sont très éloignées, et de proposer des images pertinentes le long du chemin de diffusion. Par ailleurs, dans l'idée de décomposer le chemin de diffusion, il est également difficile de prédire les configurations intermédiaires métastables sans une connaissance précise du système. L'approche QMSM est donc utilisée ici pour aider à comprendre le chemin de diffusion entre ces deux configurations, depuis la configuration *Up*, en identifiant les intermédiaires de réaction.

Premier essai vers *Down-DFT*

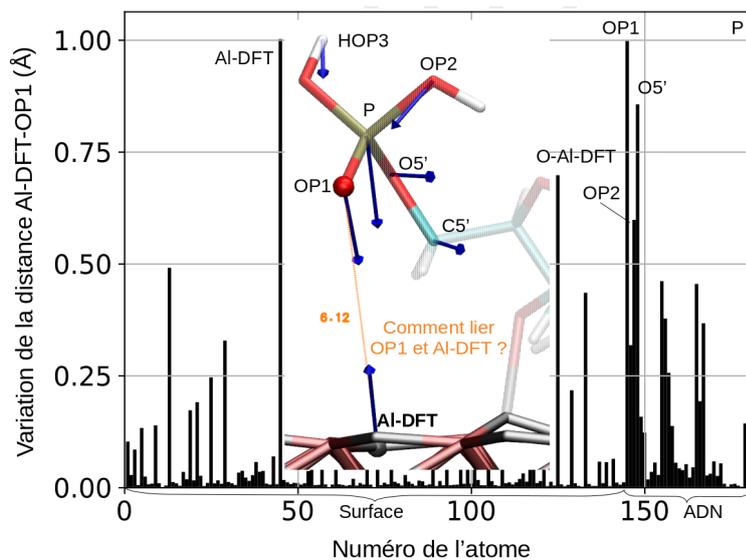
Si l'on compare les figures 2.2 et 2.3, on remarque que la liaison OP1 et Al-DFT se forme. Ainsi, la première stratégie explorée est de former directement cette liaison. Dans le but de rapprocher les atomes OP1 et Al-DFT, le critère utilisé pour ce premier criblage est la minimisation de la variation de distance entre OP1 et Al-DFT. Pour cela nous réemployons le critère de distance précédemment décrit. La figure 2.4 résume les résultats du criblage correspondant au critère $\Delta_{AlDFT-OP1}$, c'est-à-dire la variation de distance entre Al-DFT et OP1. Il est important d'avoir un regard critique sur ces résultats. Rappelons ici que le critère donne la valeur du rapprochement entre OP1 et Al-DFT. De plus, le criblage est réalisé avec une sphère de rayon 1,00 Å. Ici OP1 et Al-DFT sont suffisamment loin (6,12 Å) pour ne pas interagir directement entre eux. Lorsque l'on impose par le biais du criblage à l'atome Al-DFT de se déplacer de 1,00 Å, puis que l'on sélectionne la direction qui optimise le critère, il est normal que cette direction soit dirigée vers l'atome OP1 avec une valeur pour le critère proche de 1,00 Å. Idem pour OP1, dont la direction qui optimise le critère pointe l'atome Al-DFT.

Bien que le processus de sélection propose aussi de tirer les atomes de la surface vers l'ADN, nous ne nous intéressons par la suite qu'aux déformations induites par des atomes de l'ADN. Ici, quatre de ces atomes induisent une déformation de plus de 0,50 Å : les atomes P, OP1, O5' et OP2 (voir figure 2.4 a)). En observant les déformations induites par les déplacements optimisés de ces atomes (respectivement sur les figures 2.4 b), c), d) et e)), il est possible de se faire une idée du comportement général du système. Ces déformations montrent par exemple que HOP2 est maintenu par O4' car il a tendance à suivre le mouvement général du groupe phosphate avec une amplitude plus faible. On remarque aussi que les mécanismes P et OP1 (voir figure 2.4 b), c)) sont similaires et tendent à rapprocher de façon directe OP1 et Al-DFT, c'est-à-dire en rapprochant OP1 dans la direction de Al-DFT.

La force du processus de sélection QMSM est qu'il met en évidence des mécanismes moins intuitifs. Par exemple, les déformations des figures 2.4 d) et e) montrent que pour minimiser la distance OP1 et Al-DFT, on peut déplacer l'atome O5' et ainsi faire tourner dans le sens horaire le groupe phosphate ($\Delta_{AlDFT-OP1} = 0,85$ Å) ou déplacer l'atome OP2 et dans ce cas faire tourner le groupe phosphate dans le sens anti-horaire ($\Delta_{AlDFT-OP1} = 0,60$ Å).

L'étape suivante de l'approche QMSM consiste donc à étudier ces quatre directions en utilisant des calculs de relaxation. L'étude des directions des déplacements optimisés de P et OP1 conduit à une nouvelle configuration dans laquelle OP1 se lie à un autre atome d'aluminium de la surface (Al-QMSM). Nous reviendrons sur cette configuration (appelée configuration E) dans la section suivante. L'étude des déplacements des atomes O5' et OP2 ne permet pas de s'extraire du puits de potentiel, c'est-à-dire que les relaxations conduisent systématiquement le système à revenir dans la configuration initiale UP.

La stratégie de créer directement la liaison OP1 et Al-DFT ne permet pas de trouver un intermédiaire vers *Down-DFT*. En revanche, les relaxations confirment ce qui était observé sur les déformations : la liaison HOP2-O4' retient le groupe phosphate près du sucre et empêche la formation de la liaison OP1 et Al-DFT. Pour la suite de la recherche du mécanisme vers *Down-DFT*, nous démarrons à partir de cette constatation, un nouvel essai est mené en changeant de stratégie, simplement en changeant le critère.



a) Résumé du criblage par les QMSM pour réduire la distance OP1-Al-DFT à partir de la configuration *UP*

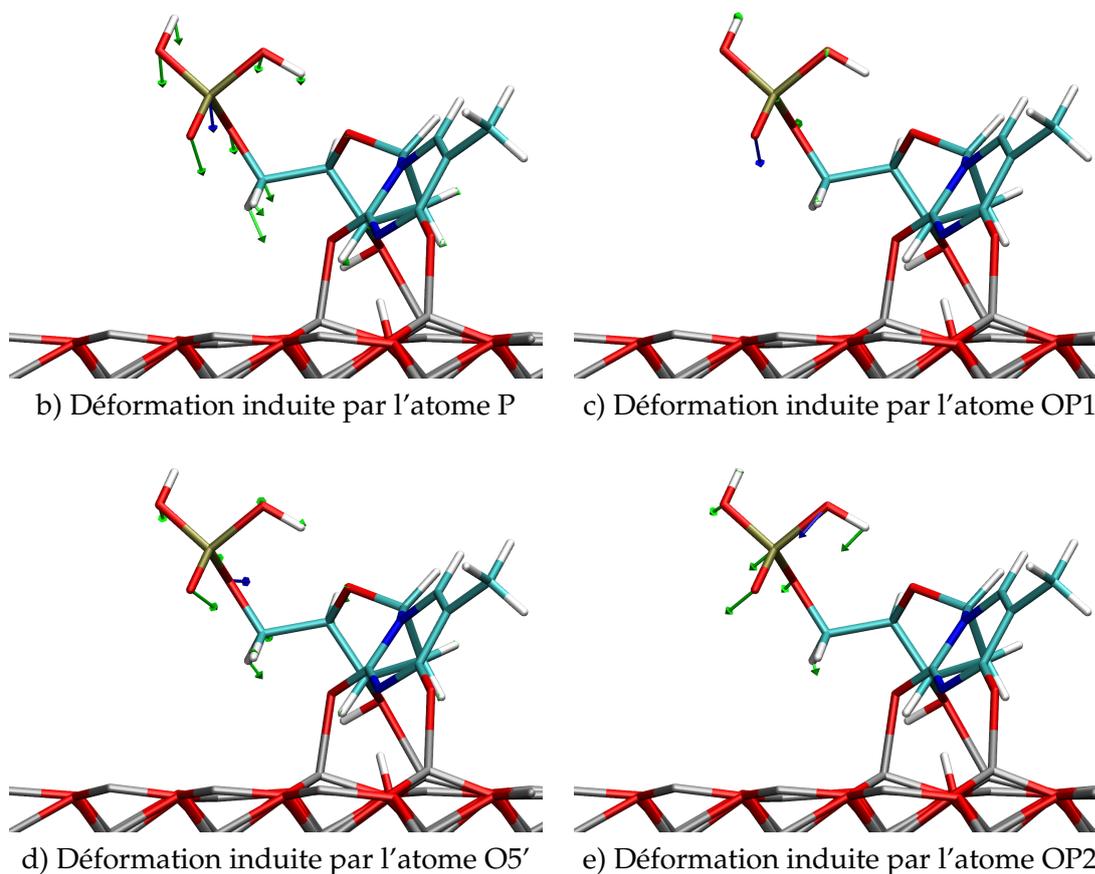


FIGURE 2.4 – a) Le graphique représente les variations de la distance OP1-Al-DFT (initialement de 6,12 Å) induites par le déplacement optimisé de chaque atome. La figure illustre les directions des déplacements, l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère. b, c, d, e) Déformations induites par le déplacement optimisé de différents atomes à partir de la configuration *Up*.

Deuxième essai vers *Down-DFT* : étape 1

Pour ce deuxième essai, le critère est défini dans le but d'éloigner les atomes HOP2 et O4' pour briser leur interaction. le critère utilisé pour ce deuxième criblage est donc la maximisation de la variation de distance entre HOP2 et O4', pour cela on reprend l'équation 1.3. De nouveau, on obtient une sélection de déplacements d'atomes qui optimisent le critère. La figure 2.5 résume les résultats du criblage : les atomes sélectionnés se localisent autour de la liaison d'intérêt et la stratégie d'éloignement direct est privilégiée.

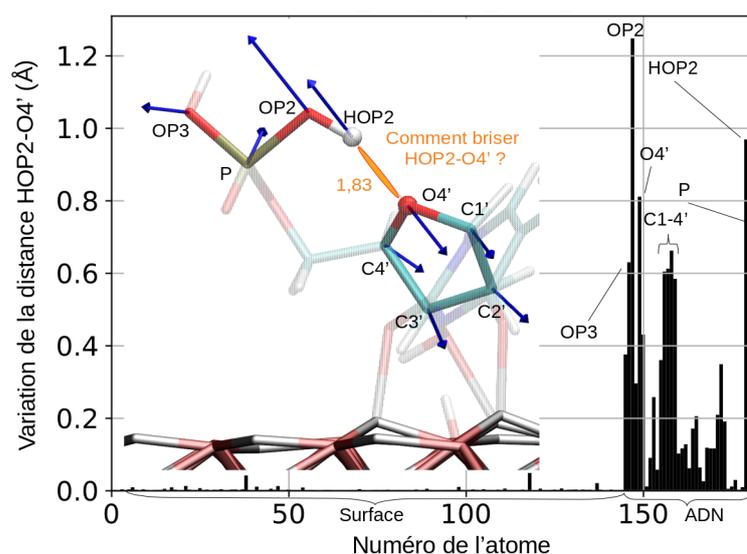


FIGURE 2.5 – Le graphique représente la variation de la distance entre HOP2 et O4' (initialement de 1,83 Å) induite par le déplacement optimisé de chaque atome. La figure illustre les directions des déplacements, l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère.

Outre la valeur du critère et la direction optimale du déplacement, d'autres caractéristiques sont fournies par le criblage et aident l'utilisateur à juger de la pertinence des déformations (voir la table 2.1). On peut par exemple s'intéresser à l'énergie associée à chaque déformation (voir colonne Énergie dans la table 2.1) ou encore à la "délocalisation" de la déformation, notée Λ (voir équation 2.1), qui donne la somme des déplacements induits par une déformation D_i sur tous les atomes j (voir la table 2.1). Le calcul de l'énergie de déformation permet d'évaluer le coût énergétique et donc la facilité avec laquelle une déformation peut se produire. La délocalisation permet d'évaluer dans quelle mesure le système est déplacé par la déformation.

$$\Lambda(D_i) = \sum_j \sqrt{D_i(jx)^2 + D_i(jy)^2 + D_i(jz)^2} \quad (2.1)$$

On voit ici que les atomes du sucre sont liés aux autres atomes de l'ADN. En effet, bouger un atome du sucre de 1,00 Å induit un mouvement de tout l'ADN, d'où une délocalisation importante, alors que déplacer un atome d'hydrogène (HOP2) ne modifie que son environnement local. Il n'y a pas de bonne ou de mauvaise valeur pour la délocalisation. En revanche, l'énergie de déformation renseigne sur la faisabilité d'un mécanisme plutôt qu'un autre. Ici la direction la plus pertinente est portée sur l'atome OP2, pour permettre de s'extraire du puits de potentiel tout en brisant la liaison HOP2 et O4'.

TABLE 2.1 – Informations sur les déformations qui maximisent la variation de distance entre HOP2 et O4' ($\Delta_{HOP2-O4'}$), pour un rayon de criblage de 1,00 Å à partir de la configuration *UP*. On donne également l'énergie de déformation calculée en intégrant l'équation 1.1 sur ∂x_i , ainsi que la valeur Λ de la délocalisation pour la déformation considérée.

Numéro et nom de l'atome	$\Delta_{HOP2-O4'}$ (Å)	Énergie (eV)	Λ (Å)
147 OP2	1,25	1,72	5,29
179 HOP2	0,97	2,04	3,38
149 O4'	0,81	3,37	14,56
180 P	0,72	2,91	9,03
158 C3'	0,66	2,98	14,86
146 OP3	0,63	2,09	7,40
157 C2'	0,61	3,44	19,88
156 C1'	0,60	2,98	17,91
159 C4'	0,58	2,06	15,41

L'étude de la direction qui optimise le déplacement de l'atome OP2, en relaxant la déformation proposée par le QMSM, permet de s'extraire du puits de potentiel à la condition que l'on applique un déplacement de 2,00 Å dans la direction proposée par le criblage. Si l'amplitude est plus faible : 1,00 ou 1,50 Å le système retombe dans la configuration initiale. La déformation et la configuration obtenue après relaxation sont représentées sur les figures 2.6 a) et b). Une barrière d'activation de 0,08 eV est calculée par *CI NEB* entre la configuration *UP* et ce premier intermédiaire pour lequel la liaison HOP2 et O4' est brisée (la distance HOP2 et O4' est de 2,97 Å). L'énergie du système dans la configuration ainsi obtenue, nommée B, est de +0,07 eV comparée à la configuration *UP*, le système est donc moins stable dans cet état.

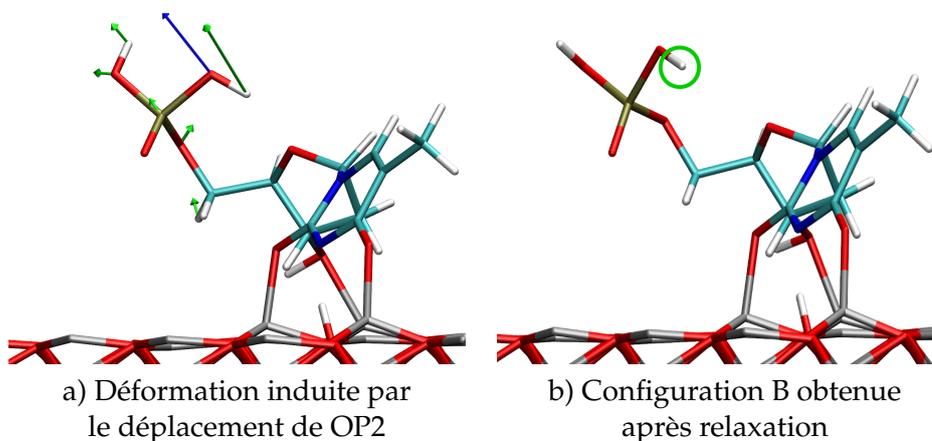


FIGURE 2.6 – Résultat de l'étude de la direction optimisée sur l'atome OP2 pour briser l'interaction HOP2 et O4'. a) Déformation calculée par les MS en déplaçant l'atome OP2 de 2,00 Å pour optimiser la distance HOP2 et O4'. b) Configuration B correspondant à un intermédiaire vers *Down-DFT*. L'atome HOP2 en vert n'est plus en interaction avec O4'.

Deuxième essai vers *Down-DFT* : étape 2

Dans le but de poursuivre l'exploration du mécanisme pour retrouver la configuration *Down-DFT*, une nouvelle boucle QMSM est réalisée depuis la configuration B. Pour cela, la nouvelle matrice hessienne associée à la configuration B est utilisée pour recalculer les MS. À présent que la liaison HOP2 et O4' est brisée nous pouvons reprendre la stratégie visant à rapprocher OP1 et Al-DFT. Les résultats du criblage sont résumés sur la figure 2.7 a).

Il est intéressant de noter que les directions proposées par le criblage sont similaires au premier criblage. En revanche, les déformations induites par le système sont plus grandes (non montrées ici). Du fait de l'existence de la configuration E mentionnée précédemment et que OP1 et Al-DFT sont éloignés (5,22 Å), la déformation pour permettre de créer la liaison OP1 et Al-DFT doit être d'amplitude suffisante pour rapprocher OP1 et Al-DFT tout en empêchant OP1 de se lier à un autre atome d'aluminium de la surface. Or, en appliquant des amplitudes trop importantes, nous risquons de nous éloigner du cadre de l'approximation harmonique et d'obtenir des longueurs de liaison inadéquates par rapport aux longueurs d'équilibre.

L'exemple de la figure 2.7 b) illustre une déformation excessive induite par une amplitude de déplacement trop grande. Le déplacement de l'atome de phosphore de 2,00 Å induit un allongement de la longueur P-OP2 (couleur marron) de 1,62 à 2,06 Å. En revanche, une distorsion de la longueur OP3-HOP3 (couleur violet) de 0,97 à 3,01 Å est observée et jugée excessivement grande, car elle conduit après relaxation à briser la liaison OP3-HOP3. La relaxation de cette déformation conduit à une configuration semblable à *Down-DFT* mais pour laquelle HOP1 n'est plus lié à OP1.

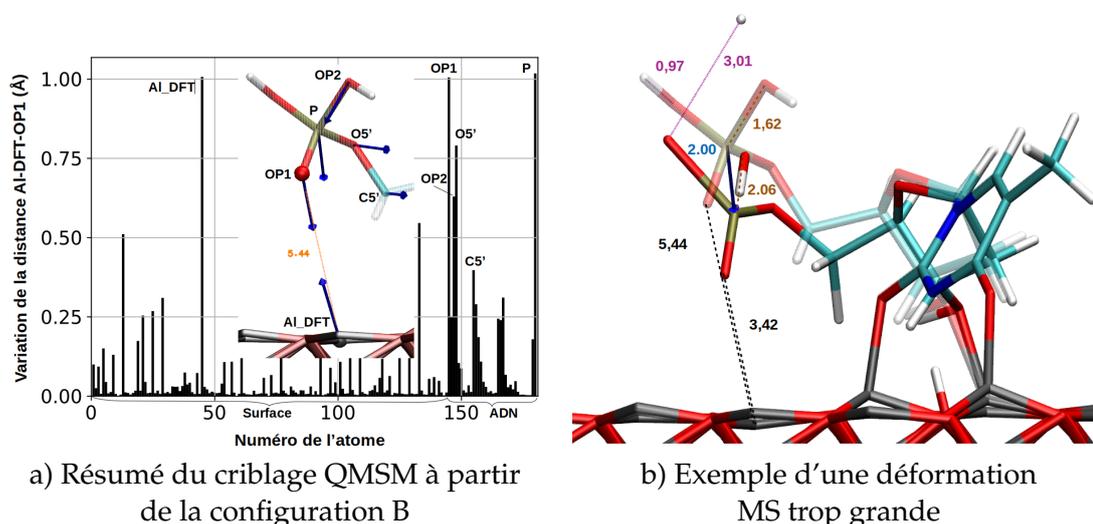


FIGURE 2.7 – a) Le graphique représente les variations de la distance OP1-Al-DFT (initialement de 5,44 Å) induites par le déplacement optimisé de chaque atome. La figure montre les directions de déplacements, l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère. b) Déformation calculée par les MS pour un déplacement de l'atome P de 2,00 Å dans la direction qui optimise la distance OP1-Al-DFT. En transparence, la configuration B.

Pour accéder à la déformation induite par le déplacement de l'atome P de 2,00 Å, il est alors nécessaire de recourir à une drag-method. En déformant pas à pas, il est possible d'étudier la

même direction de façon correcte, en fixant les trois coordonnées de l'atome. En revanche, le coût en calcul est plus important avec cette méthode. Pour les mécanismes présentés précédemment, nous avons fait les calculs pour vérifier que l'étude par relaxation de la déformation calculée par les MS et la déformation calculée par drag-method conduisent aux mêmes résultats.

L'étude par drag-method du déplacement de l'atome P dans la direction qui optimise la distance OP1-Al-DFT permet de trouver la configuration *Down-DFT* recherchée. Une barrière d'activation de 0,13 eV est calculée par *CI NEB* entre la configuration B et *Down-DFT*. L'énergie du système dans la configuration finale obtenue est de -2,02 eV comparée à la configuration *UP*, le système est donc plus stable maintenant qu'il est greffé sur la surface. Un résumé du mécanisme reliant la configuration *UP* et *Down-DFT* est illustré en fin de chapitre (figure 2.14).

2.2.2 Exploration libre vers Down-QMSM

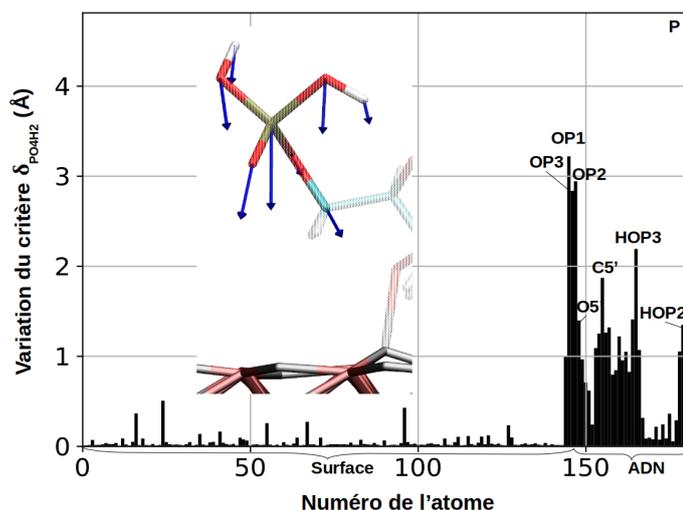
Dans la section précédente, un premier mécanisme de greffage a été exploré. Celui-ci a été contraint pour permettre de retrouver la configuration cible *Down-DFT*. Dans cette section nous allons réaliser une nouvelle exploration à partir de *UP* sans présupposer d'information sur la configuration finale adoptée par le système. C'est en modifiant la construction du critère que l'on est capable d'orienter l'exploration. Cette fois, plutôt que de chercher à briser ou créer une liaison spécifique nous allons chercher à construire un critère qui impose moins de contraintes au système et lui autorise plus de flexibilité en portant sur un groupe d'atomes. Le critère vise à minimiser la distance entre le groupe phosphate, noté PO_4H_2 par la suite, et la surface.

Pour cela nous réemployons le critère précédemment décrit (voir équation 1.4). Le critère $\delta_{PO_4H_2}$ correspond à la somme des distances entre chaque atome du groupe PO_4H_2 au plan de la surface. Pour ce calcul on considère que le groupe phosphate PO_4H_2 est composé des atomes O5', P, OP1, OP2, HOP2, OP3 et HOP3. Par rapport à l'exploration précédente, le critère ne sera pas modifié durant l'exploration pour réduire l'introduction de biais. Bien que le critère soit fixé, l'utilisateur préserve son rôle de décideur pour choisir quelles déformations sont à étudier.

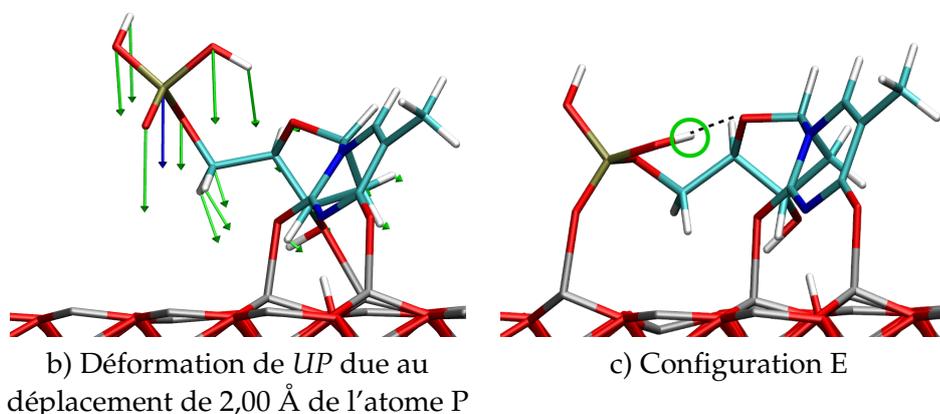
Le mécanisme présenté se déroule en quatre étapes, pour chaque étape, nous présentons a) les résultats du criblage, b) la déformation issue du criblage permettant de s'extraire du puits de potentiel qui, après relaxation, conduit à la configuration présentée en c). Puis un paragraphe apportera les éléments importants pour comprendre le comportement de l'exploration.

Étape 1

La stratégie proposée par le criblage est de rapprocher le groupe PO_4H_2 directement en direction de la surface (voir fig. 2.8 a)). De nouveau, du fait que l'atome P se trouve au cœur du groupe PO_4H_2 , son déplacement induit un fort déplacement du reste du groupe. Pour ce premier déplacement c'est donc le déplacement de l'atome P avec une amplitude de 2,00 Å qui permet de s'extraire du puits de potentiel (fig. 2.8 b)). Après relaxation, la configuration E est obtenue pour laquelle OP1 s'est lié à la surface avec l'atome Al-QMSM. De plus, la liaison HOP2-O4' (initialement de 1,83 Å) existe toujours et a pour longueur 1,85 Å. La configuration E, stabilise le système avec une énergie de -1,09 eV par rapport à *UP* (fig. 2.8 c)). L'évaluation par NEB de l'énergie d'activation montre qu'il n'y a pas de barrière entre la configuration *UP* et E.



a) Résultat du criblage à partir de *UP*



b) Déformation de *UP* due au déplacement de 2,00 Å de l'atome P

c) Configuration E

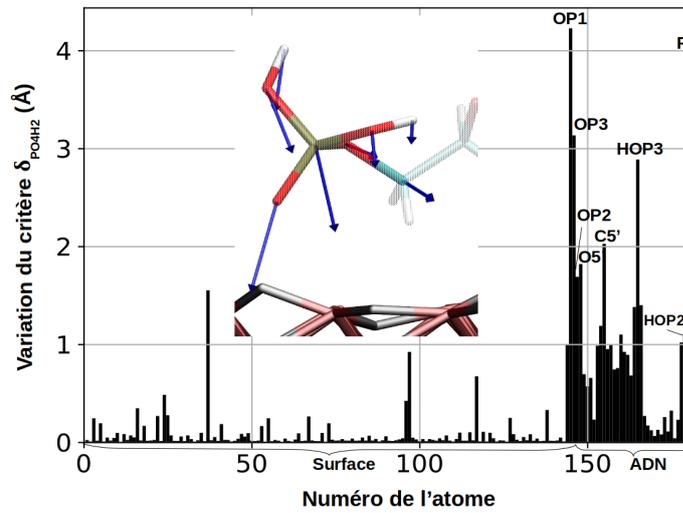
FIGURE 2.8 – Résultats de la première boucle d'exploration QMSM à partir de la configuration *UP* pour minimiser $\delta_{PO_4H_2}$. a) Variations du critère induites par le déplacement optimisé de chaque atome, et directions des déplacements (l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère). b) Déformation qui permet de trouver la configuration E en déplaçant l'atome P de 2,00 Å. c) Configuration E, intermédiaire vers *Down-QMSM*.

Étape 2

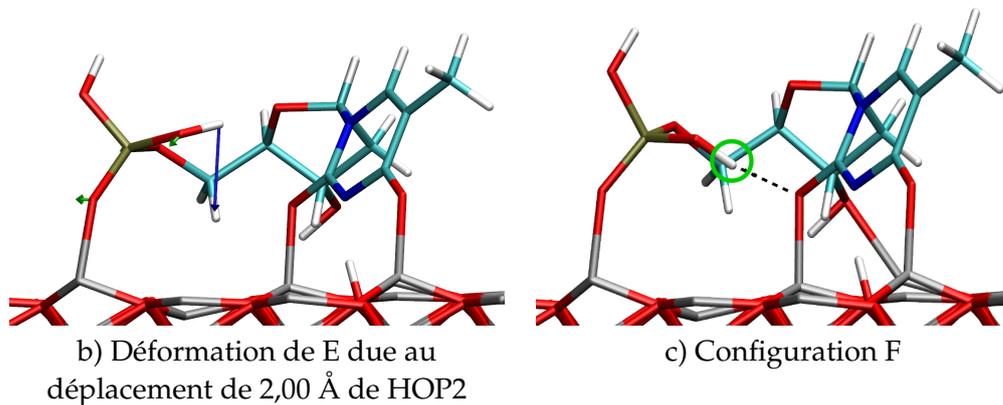
Une nouvelle boucle QMSM est appliquée, cette fois sur la configuration E avec le même critère. À noter que maintenant OP1 est lié à la surface, il est peu probable que l'on puisse le rapprocher davantage de la surface. Les directions des déplacements proposées par le criblage (voir figure 2.9 a)) mettent en avant plusieurs atomes dont l'étude permet de s'extraire du puits de potentiel et conduit à de nouvelles configurations. Celles-ci ne sont pas présentées ici mais détaillées dans l'annexe C. Nous choisissons de montrer le déplacement de HOP2 avec une amplitude de 2,00 Å qui permet de trouver une configuration particulière (voir fig. 2.9 b)).

Après relaxation, on obtient la configuration F dans laquelle HOP2 maintient une liaison OH avec O-thymine d'une longueur de 1,68 Å. Le système est stabilisé avec une énergie de -1,26 eV par rapport à *UP* (soit -0,17 eV par rapport à la configuration E) (voir fig. 2.9 c)). L'évaluation par NEB de l'énergie d'activation montre qu'il existe une barrière très faible ($\sim 10^{-3}$ eV). Ceci correspondant au seuil de précision de la DFT, on considère qu'il n'y a pas de barrière à franchir.

Les autres mécanismes non présentés mènent à des positions greffées similaires, mais seule la F permet de maintenir l'interaction entre HOP2 et un atome d'oxygène de la thymine.



a) Résultat du criblage à partir de la configuration E



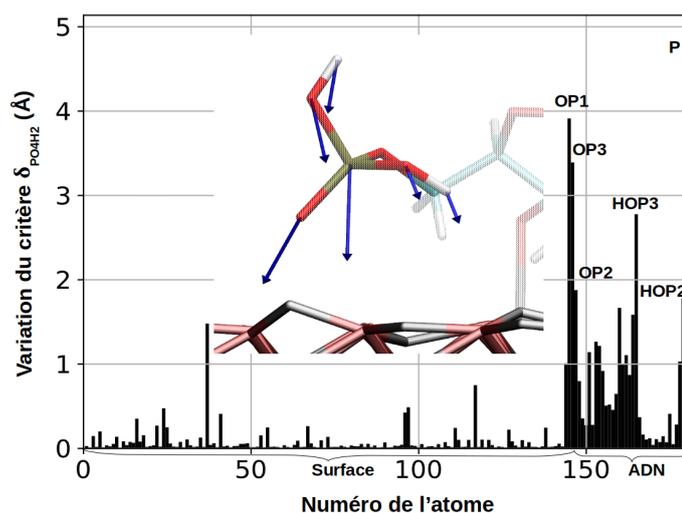
b) Déformation de E due au déplacement de 2,00 Å de HOP2

c) Configuration F

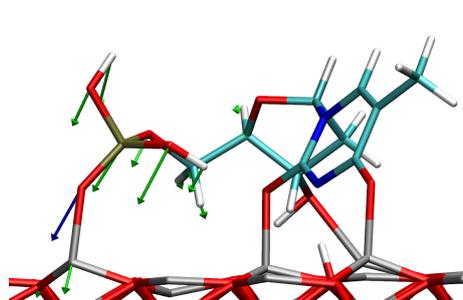
FIGURE 2.9 – Résultats de la deuxième boucle d'exploration QMSM à partir de la configuration E pour minimiser $\delta_{PO_4H_2}$. a) représente les variations du critère induites par le déplacement optimisé de chaque atome et les directions des déplacements, l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère. b) Déformation qui permet de trouver la configuration F en déplaçant l'atome HOP2 de 2,00 Å. c) Configuration F, intermédiaire vers *Down-QMSM*.

Étape 3

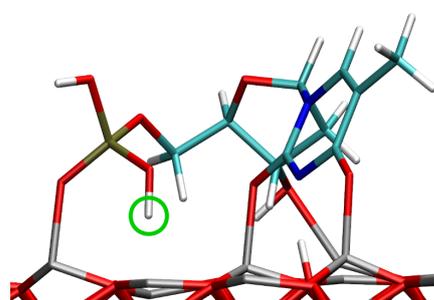
Un nouvelle boucle QMSM est appliquée, cette fois sur la configuration F avec le même critère. Les déformations proposées par le criblage sont énumérées sur la figure 2.10 a). Pour ce troisième déplacement nous choisissons de montrer le déplacement de OP1 avec une amplitude de 1,50 Å (voir figure 2.10 b)). Après relaxation, la configuration G est obtenue. HOP2 pointe la surface (distance avec la surface de 1,62 Å) et se positionne entre trois atomes d'oxygène de la surface (voir figure 2.11). La configuration G stabilise le système avec une énergie de -1,56 eV par rapport à *UP* (soit -0,30 eV par rapport à la configuration F) (voir figure 2.10 c)). L'évaluation par NEB de l'énergie d'activation montre qu'il existe une barrière faible de 0,02 eV.



a) Résultat du criblage à partir de la configuration F



b) Déformation de F due au déplacement de 1,50 Å de OP1



c) Configuration G

FIGURE 2.10 – Résultats de la troisième boucle d’exploration QMSM à partir de la configuration F pour minimiser $\delta_{PO_4H_2}$. a) représente les variations du critère induites par le déplacement optimisé de chaque atome et les directions des déplacements, l’amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère. b) Déformation qui permet de trouver la configuration G en déplaçant l’atome OP1 de 1,50 Å. c) Configuration G, intermédiaire vers *Down-QMSM*.

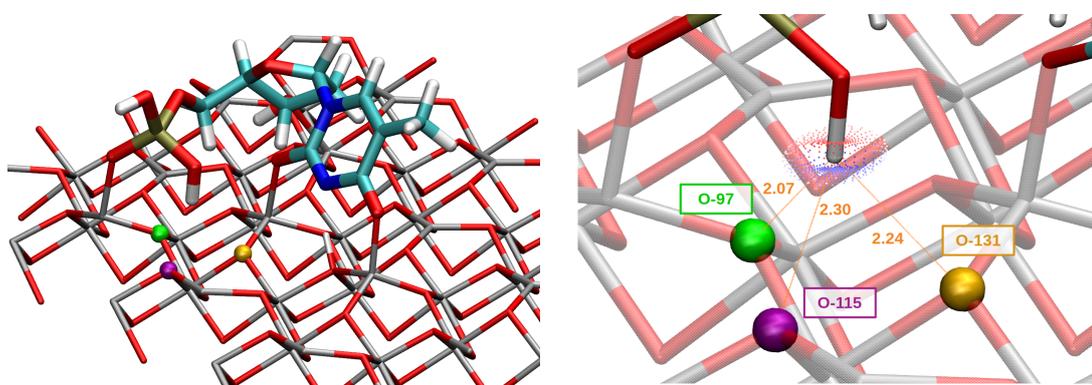


FIGURE 2.11 – Configuration G, à gauche. Les atomes d’oxygène sur lesquels HOP2 peut se fixer sont identifiés en vert, jaune et violet. A droite, zoom sur les trois sites possibles pour la fixation de l’atome HOP2. La sphère déformée correspond au criblage de l’atome HOP2 pour minimiser $\delta_{PO_4H_2}$ en pondérant chaque déformation par l’énergie de déformation.

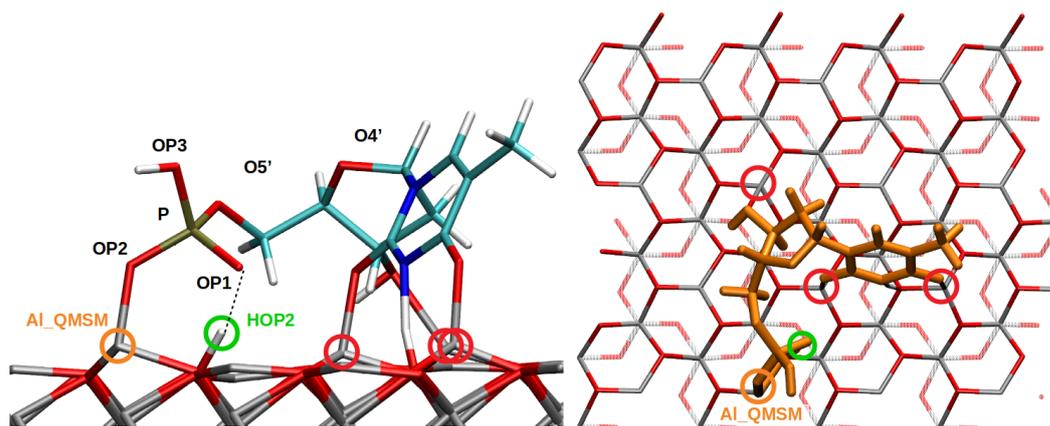


FIGURE 2.13 – Configuration finale obtenue pour le mécanisme de greffage non guidé. Énergie du système -1,77 eV.

Étape 4

La configuration G est particulièrement intéressante car HOP2 se positionne au-dessus de la surface entre trois atomes d'oxygène avec lesquels HOP2 est susceptible de se lier. Cette partie porte sur l'exploration de la configuration G, guidée par le critère qui minimise la distance entre le groupe PO_4H_2 et le plan (voir figure 2.12 a)). La partie 2.3.2 détaille d'autres explorations à partir de cette configuration. Pour ce quatrième et dernier déplacement nous choisissons de montrer le déplacement de OP2 avec une amplitude de 1,00 Å (voir figure 2.12 b)). Après relaxation la configuration nommée *Down-QMSM* associée à la lettre H, est obtenue pour laquelle HOP2 n'est plus lié à OP2 mais à un atome d'oxygène de la surface. La liaison OH est maintenant placée entre les atomes HOP2 et OP2 avec une longueur de 1,52 Å.

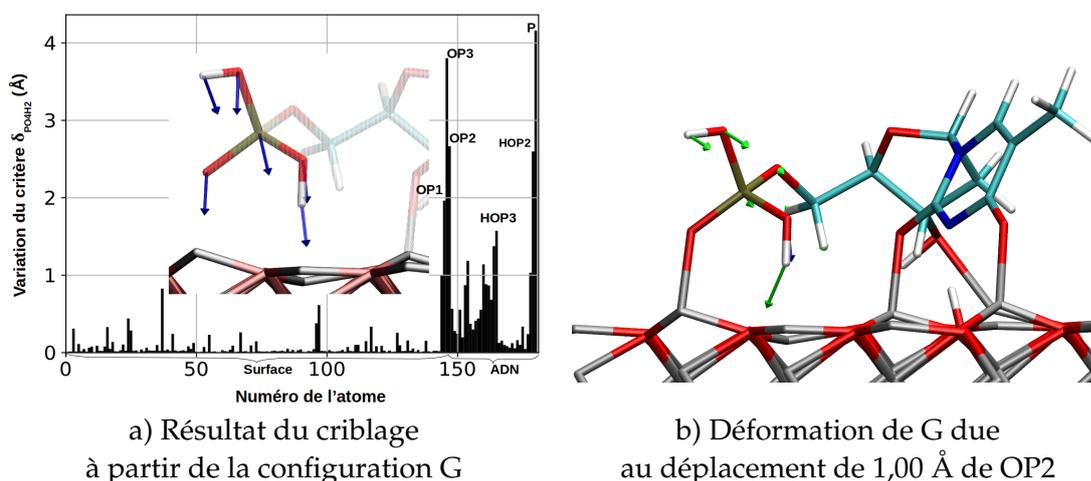


FIGURE 2.12 – Résultats de la quatrième boucle d'exploration QMSM à partir de la configuration G pour minimiser $\delta_{PO_4H_2}$. a) Le graphique représente les variations du critère induites par le déplacement optimisé de chaque atome. La figure illustre les directions des déplacements, l'amplitude des flèches est proportionnelle à la valeur du critère. b) Déformation qui permet de trouver la configuration *Down-DFT* en déplaçant l'atome OP2 de 1,00 Å.

La configuration H stabilise le système avec une énergie de -1,77 eV par rapport à *UP* (soit -0,21 eV par rapport à la configuration G) (voir figure 2.13). L'évaluation par NEB de l'énergie d'activation montre qu'il existe une barrière très faible (de l'ordre du millièème d'eV). Or, comme cela correspond au seuil de précision de la DFT, on considère ici qu'il n'y a pas de barrière d'activation à franchir. L'énergie du système dans la configuration ainsi obtenue est de -1,77 eV comparée à la configuration *UP*, le système est donc plus stable maintenant qu'il est greffé sur la surface. Un résumé du mécanisme reliant la configuration *UP* et *Down-QMSM* est illustré sur la figure 2.14.

2.2.3 Comparaison *Down-DFT* et *Down-QMSM*

Les deux mécanismes présentés dans cette partie sont résumés dans la figure 2.14. Ces mécanismes diffèrent de par l'atome d'aluminium avec lequel OP1 se lie, soit Al-DFT pour le mécanisme contraint (en bleu), soit Al-QMSM pour le mécanisme libre (en orange).

La configuration *Down-DFT* est plus stable que *Down-QMSM*, mais elle nécessite de briser la liaison OH et implique donc une barrière énergétique importante. Le mécanisme pour lequel HOP2 migre vers la surface maintient une liaison O-H avec plusieurs atomes d'oxygène successifs, tout d'abord l'oxygène O4' du sucre, puis celui de la thymine est enfin un oxygène de la surface. Le mécanisme de diffusion est donc plus probable car il ne brise pas la liaison OH et conduit donc à une énergie d'activation plus faible.

2.3 Résultats supplémentaires et approfondissement de l'étude

2.3.1 Comment mieux prendre en compte la flexibilité intrinsèque du système

Dans cette partie, nous allons analyser en détails les configurations obtenues pour les deux mécanismes et montrer que l'exploration QMSM avec un critère global permet de mieux respecter la flexibilité du système. Pour cela, nous allons suivre l'évolution des deux angles γ et χ pour évaluer la flexibilité de la molécule d'ADN (voir figure 2.1a)), puis nous présenterons un potentiel empirique permettant de calculer les contraintes locales sur chaque atome.

Analyse des angles caractéristiques

La table 2.2 donne les valeurs des angles dièdres γ et χ au cours des deux mécanismes de greffage. Le long de l'exploration guidée vers *Down-DFT*, γ varie jusqu'à 6 degrés, alors que le long de l'exploration vers *Down-QMSM* la variation est d'environ 27 degrés. Il en est de même pour l'angle χ , pour lequel la plus grande variation d'amplitude est atteinte au cours de l'exploration libre (16 degrés contre 12 degrés). L'approche QMSM telle qu'appliquée dans cette section montre qu'un critère portant sur un groupe d'atomes autorise plus de liberté de mouvement au système qu'un critère porté sur une liaison spécifique. Ainsi, un critère plus global permet de révéler des mécanismes plus réalistes qui prennent mieux en compte le comportement du système.

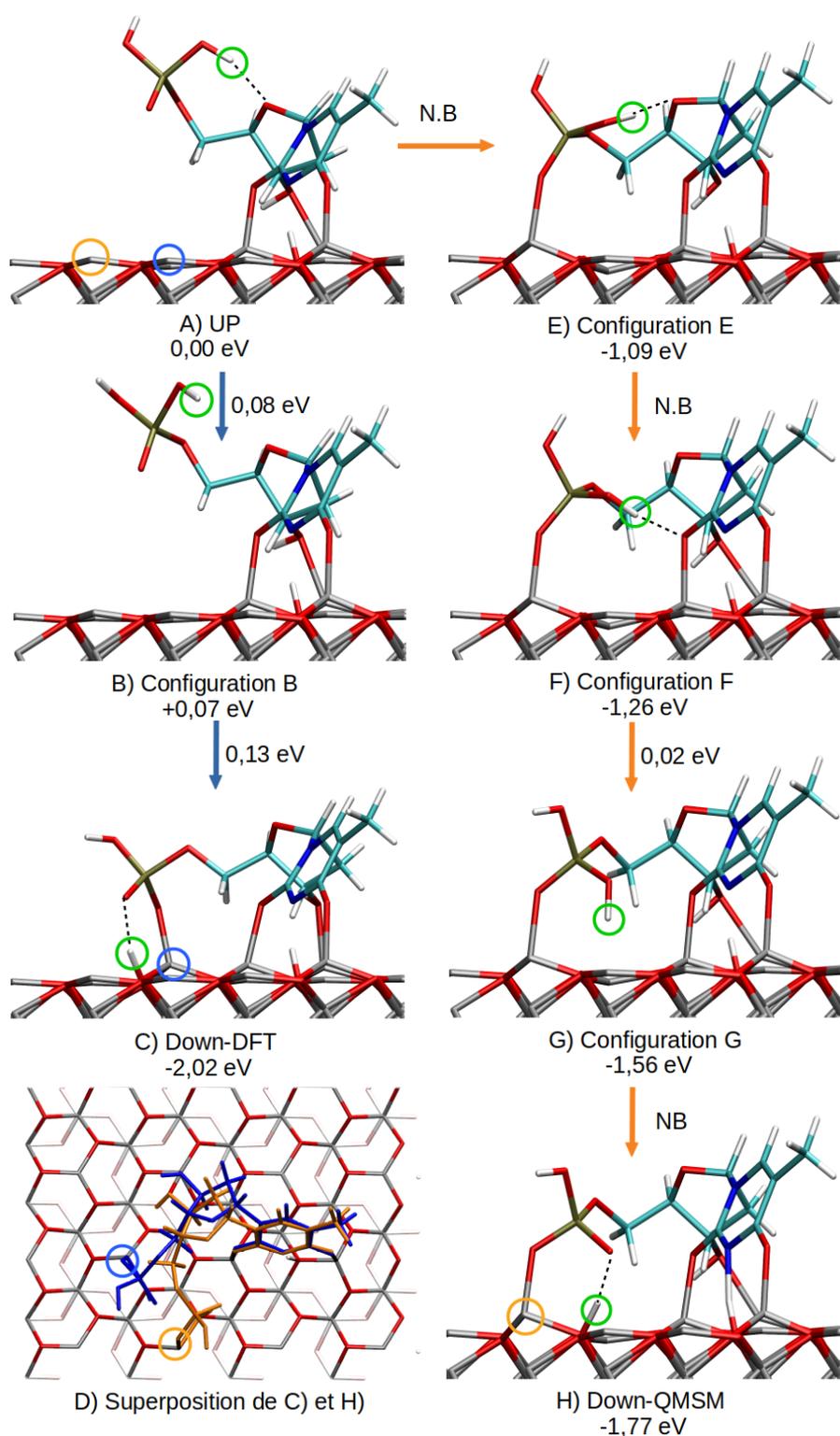


FIGURE 2.14 – Comparaison des deux mécanismes présentés. En bleu, le mécanisme guidé pour retrouver la configuration *Down-DFT* qui nécessite de briser la liaison HOP2-O4' avant de se rapprocher de la surface. En orange, le mécanisme non guidé qui permet la diffusion de HOP2 sans briser la liaison OH en utilisant l'atome d'oxygène de la thymine comme pont vers la surface. Les barrières énergétiques estimées par NEB sont notées le long des flèches, NB (pour No Barrier) signifie que la barrière est inférieure à l'ordre de précision de la DFT (millième d'eV).

TABLE 2.2 – Mesure des angles γ et χ en degrés caractérisant la configuration de la molécule d'ADN (selon la lettre associée, voir fig. 2.14).

Exploration	Configuration	γ	χ
	Isolée	-77,02	-122,61
	A	-179,26	70,80
Exploration guidée	B	-17,28	68,94
	C	-173,09	58,87
	E	168,81	55,25
Exploration libre	F	159,65	54,28
	G	146,64	59,31
	H	152,92	59,31

Analyse des contraintes locales en utilisant un potentiel empirique

Dans le but de prolonger l'analyse et la comparaison entre les deux mécanismes, un potentiel empirique a été utilisé pour calculer les contraintes locales (E_{cl}) portées par chaque atome (voir équation 2.2). Seules les énergies liées à l'élongation des liaisons E_l et à la variation des angle E_θ sont prises en compte. L'énergie est ainsi calculée à partir des écarts de longueurs et d'angles formés par les liaisons, multipliés par des constantes expérimentales. Les valeurs de longueurs et d'angles à l'équilibre ainsi que les constantes expérimentales que nous utilisons sont extraites du champ de force parm99.dat [45] (voir équation 2.3). Ce champ de force étant spécialement dédié aux molécules organiques et biologiques, comme la molécule de dTMP. À noter, que ce potentiel ne permet pas de prendre en compte l'influence des atomes de la surface, c'est pourquoi dans la suite de cette partie, les atomes de la surface ne sont pas représentés.

$$E_{cl} = \sum_{liaison} E_l + \sum_{angle} E_\theta \quad (2.2)$$

$$\begin{array}{ll}
 E_l = k_l(l - l_{eq})^2 & l \text{ et } a \quad \text{Longueur (en \AA) et angle (en }^\circ\text{) de la déformation} \\
 & l_{eq} \text{ et } a_{eq} \quad \text{Longueur (en \AA) et angle (en }^\circ\text{) de la configuration à} \\
 & \quad \quad \quad \text{l'équilibre} \\
 E_\theta = k_\theta(a - a_{eq})^2 & k_l \text{ et } k_\theta \quad \text{Constantes de force obtenues expérimentalement res-} \\
 & \quad \quad \quad \text{pectivement en eV/\AA}^2 \text{ et eV/}^\circ\text{}^2
 \end{array} \quad (2.3)$$

Si l'on s'intéresse aux contraintes locales des configurations *Down-DFT* et *Down-QMSM* (voir figure 2.15) on se rend compte que dans la configuration *Down-DFT* la liaison entre le sucre et le groupe PO_4H_2 est plus contrainte que pour la configuration *Down-QMSM*. En effet, la contrainte sur O5' passe de 1,09 à 0,13 eV et celle de l'atome C5' de 0,57 à 0,27 eV, ce qui tend à montrer que l'approche avec un critère global permet de mieux respecter la flexibilité du système.

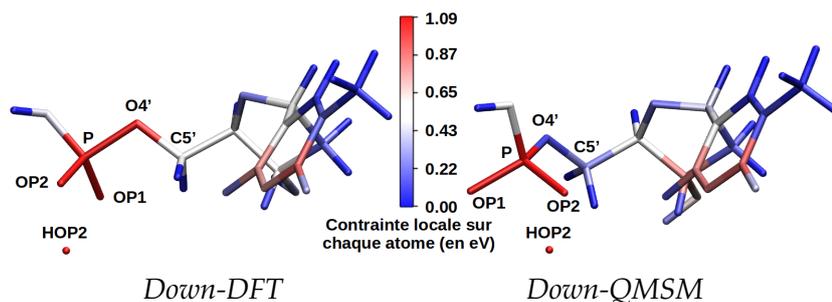


FIGURE 2.15 – Comparaison des contraintes locales calculées avec le potentiel empirique, pour la configuration *Down-DFT* et *Down-QMSM*. Échelle de couleur (en eV) a été ré-échelonnée pour mettre en évidence que les contraintes dans la configuration *Down-QMSM* sont moins élevées que pour la configuration *Down-DFT*, principalement sur O4' et C5'. Les atomes P, OP1, OP2 et HOP2 présentent une contrainte locale supérieure à 1,09 eV. À noter que HOP2 est adsorbé sur la surface, ce qui explique sa contrainte locale importante et le fait qu'il soit dissocié de PO_4H_2 .

Lors de la présentation du premier mécanisme, pour retrouver la configuration *Down-DFT*, nous avons émis l'hypothèse que le sucre contraint le groupe PO_4H_2 à rester proche de lui par l'intermédiaire de la liaison HOP2-O4'. Nous avons jugé que les relaxations obtenues par calcul *ab initio* confirmaient cette hypothèse qualitativement. Ici, il est possible d'utiliser ce potentiel empirique pour vérifier quantitativement que la configuration *UP* contraint plus le groupe PO_4H_2 que la configuration B. La figure 2.16 illustre les contraintes locales pour ces deux configurations. Si l'on regarde quantitativement la valeur des contraintes locales pour les atomes affectés par l'interaction HOP2-O4' on voit que : la contrainte locale de l'atome P passe de 0,26 à 0,17 eV ; OP2 de 0,17 à 0,10 eV ; HOP2 de 0,06 à 0,02 eV et O4' de 0,15 à 0,13 eV. Ainsi, pour chaque atome considéré, la contrainte locale qu'il subit est plus importante lorsque HOP2 est lié à O4'. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle la configuration *UP* maintient le groupe PO_4H_2 proche du sucre et qu'en brisant cette interaction le groupe PO_4H_2 est plus libre de se mouvoir.

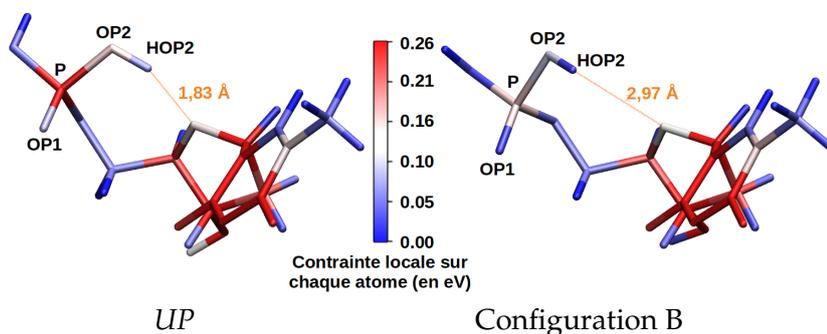


FIGURE 2.16 – Comparaison des contraintes locales calculées avec le potentiel empirique, pour la configuration *UP* et B. L'échelle de couleur (en eV) a été ré-échelonnée pour mettre en évidence que les atomes P, OP2 et HOP2 sont moins contraints une fois libérés de l'interaction avec l'atome d'oxygène du sucre. Les atomes de carbone et d'azote représentés en rouge présentent une contrainte locale supérieure à 0,26 eV.

2.3.2 Analyse d'un cas particulier : configuration G

Dans la diversité des configurations rencontrées lors de l'exploration, l'une des configurations permet de tester le caractère prédictif de l'exploration QMSM. En effet, la configuration G place l'atome HOP2 au-dessus de plusieurs atomes d'oxygène de la surface avec lesquels HOP2 pourrait se lier. Ces trois atomes d'oxygène sont identifiés par leur numéro et une couleur (voir figure 2.11) : O-97 en vert (pour l'atome le plus proche de Al-QMSM), O-131 en jaune (pour le plus proche de l'ADN) et O-115 en violet (pour le troisième). La distance entre HOP2 et ces trois atomes d'oxygène est respectivement de 2,07, 2,30 et 2,24 Å. Bien que HOP2 soit plus proche de l'atome O-97, il est incertain que ce choix soit le plus favorable énergétiquement parlant. Dans cette partie, nous allons voir i) ce que le criblage pondéré par l'énergie de déformation des MS nous apprend et ii) après sélection des directions retenues et de leur étude à l'aide de NEB, quel atome d'oxygène est le plus favorable pour lier HOP2 à la surface.

Criblage pondéré par l'énergie de déformation

Dans le but de tester quel atome d'oxygène est le plus favorable comme site de greffage pour l'atome HOP2, nous avons réalisé un criblage sur l'atome HOP2 avec l'objectif de minimiser la distance entre PO_4H_2 et la surface. Contrairement au criblage présenté dans la partie 2.2.2, réalisé en normant le déplacement de l'atome à 1,00 Å ici le déplacement est normé par rapport à son coût énergétique (comme présenté dans la partie 1.4.2). C'est-à-dire que le déplacement de l'atome HOP2 dans une direction énergétiquement favorable a une amplitude plus grande que si HOP2 se déplace dans une direction répulsive (comme la direction de la liaison HOP2-OP2). Ici, la sphère du criblage s'écrase selon la direction HOP2-OP2, qui coïncide avec la normale au plan. La sélection des directions met en avant une direction qui après exploration permet à HOP2 de se lier à la surface sur l'atome O-97. Il nous reste donc à vérifier que le mécanisme de greffage avec O-97 est bien le plus favorable d'un point de vue énergétique.

Analyse de la configuration G

Dans le but de vérifier quel atome d'oxygène est le plus favorable comme site de greffage pour l'atome HOP2, des calculs NEB ont été réalisés pour évaluer le coût énergétique de la migration de l'atome HOP2 vers les trois atomes d'oxygène de la surface. Le résumé de ces calculs est compilé dans la table 2.3. Pour rappel, l'énergie de la configuration G est de 1,56 eV. Cette analyse permet de dire que la configuration dans laquelle HOP2 se lie à l'atome O-97 est la plus favorable et celle qui implique la barrière d'énergie la plus faible. Pour cet exemple, le criblage pondéré par l'énergie de déformation est donc pertinent pour prévoir le mécanisme le plus favorable d'un point de vue énergétique.

TABLE 2.3 – Présentation de trois mécanismes pour lier HOP2 à la surface selon l'atome d'oxygène avec lequel HOP2 se lie (N.B signifie qu'il n'y a pas d'énergie de barrière détectée).

Oxygène lié à HOP2	Énergie de la configuration (en eV)	Barrière d'activation (en eV)
O-97	-1,77	N.B
O-115	-1,72	0,01
O-131	-1,69	0,08

Dans ce chapitre deux mécanismes ont été présentés. Afin de simplifier le discours, seules les configurations les plus caractéristiques ont été montrées. Mais il est important de se rendre compte de la complexité et de la diversité du paysage énergétique qui vient d'être exploré. L'annexe C présente toutes les configurations rencontrées lors de l'exploration et permet de montrer en quoi une méthode systématique telle que le QMSM est utile pour explorer le paysage énergétique sans se perdre dans la multiplicité des minima.

2.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré la capacité et l'utilité de l'approche QMSM pour guider une exploration. L'utilisation d'un critère pour sélectionner les déformations les plus pertinentes permet d'orienter l'exploration de différentes façons : soit de façon très guidée dans le but de suivre une stratégie choisie par l'utilisateur, par exemple pour briser ou former un liaison, soit de façon plus libre pour respecter la flexibilité du système et permettre à l'exploration de mieux s'adapter aux contraintes locales pour minimiser les barrières énergétiques à franchir.

L'approche QMSM permet de réaliser une exploration représentative des déformations du système et de mieux prendre en compte sa flexibilité intrinsèque. Cette capacité des MS a été vérifiée en réalisant le suivi à la fois des mesures d'angles caractéristiques et de caractérisation des contraintes locales par l'intermédiaire d'un potentiel empirique.

Dans ce chapitre la configuration *UP* utilisée comme point de départ oriente l'exploration. Notre étude permet de conclure que, à partir de *UP* le mécanisme de greffage le plus probable est vers *Down-QMSM*.

Application de l'approche QMSM aux systèmes cristallins : Étude de la migration des défauts dans le silicium et utilisation d'un critère énergétique

Dans ce chapitre, la méthode des MS est appliquée sur des systèmes cristallins. L'approche QMSM est employée sur trois défauts dans le silicium : la mono-lacune ($1V$), le mono-interstitiel ($1I$) et le tétra-interstitiel ($4I$). Ce chapitre comporte deux objectifs majeurs : **i**) Montrer que les MS peuvent être appliqués avec succès pour l'exploration de systèmes cristallins. **ii**) Montrer l'intérêt d'utiliser un critère énergétique pour permettre à l'approche QMSM de réaliser une exploration sans connaissance *a priori* sur le système. Ce chapitre se compose de sept parties. La partie 3.1 introduit rapidement le contexte et l'intérêt méthodologique. La partie 3.2 introduit le critère dit de Keating qui sera largement employé tout au long de ce chapitre. La partie 3.3 étudie le comportement de l'approche QMSM face aux symétries présentes dans le système cristallin. Les trois parties suivantes présentent les résultats sur les différents systèmes : la partie 3.4 porte sur la migration de la mono-lacune ($1V$). La partie 3.5 étudie le mono-interstitiel ($1I$) en position *dumbbell* afin de trouver ses minima dans son voisinage. La partie 3.6 se concentre sur la recherche du mécanisme de migration du tétra-interstitiel ($4I$). Enfin, la partie 3.7 conclut sur l'emploi des MS et de l'approche QMSM dans des systèmes cristallins et sur l'utilité du critère de Keating pour guider l'exploration DFT.

3.1 Présentation de l'étude

3.1.1 Diffusion atomique dans les matériaux et le contexte du silicium

La diffusion dans les matériaux cristallins [46] trouve de nombreuses applications dans les domaines industriels comme par exemple la micro-électronique [47, 48], l'énergie [49, 50], le nucléaire [51, 52] ou encore la corrosion [53]. Pour caractériser précisément les propriétés des matériaux, il est nécessaire de faire le lien entre l'échelle atomique et l'échelle macroscopique.

En effet, pour obtenir des propriétés parfaitement contrôlées et maîtrisées, il peut être nécessaire, lors du procédé de fabrication, de placer précisément un atome à un endroit donné du matériau. Ces questions nécessitent une connaissance exhaustive des modes de diffusion des atomes. Cependant, obtenir une bibliothèque complète de tous les événements possibles de diffusion pour ces atomes représente un véritable défi pour la communauté des sciences des matériaux, même pour le plus simple de ces défauts. Utiliser l'approche QMSM pour sélectionner les directions à étudier présente donc un réel avantage pour leur identification à moindre coût.

Dans ce chapitre, nous aborderons trois défauts ponctuels connus dans le silicium, et dont le comportement peut altérer le fonctionnement des dispositifs micro-électroniques : la mono-lacune (1V), le mono-interstitiel (1I) et le tétra-interstitiel (4I). De nombreuses études théoriques ont été menées sur ces défauts [54, 55, 56, 57], dont plusieurs explorations ou caractérisations avec différents modèles énergétiques [58, 59, 60, 61]. Nous comparerons nos résultats aux références utilisant un modèle *ab initio* [62, 63, 64, 65].

3.1.2 Intérêts méthodologiques et objectifs des études

Nous cherchons ici : **i)** tout d'abord à valider et appréhender le comportement de l'approche QMSM sur les systèmes cristallins. **ii)** Puis à proposer l'emploi d'un critère énergétique pour guider l'exploration QMSM. **iii)** Enfin à valider les résultats que l'on obtient avec l'approche QMSM et à démontrer l'intérêt de son usage pour les systèmes cristallins.

Dans ce chapitre, il s'agit de la première fois que les MS sont appliqués à des systèmes purement cristallins. Il est donc nécessaire de contrôler que les MS et le QMSM respectent les symétries présentes dans les systèmes. Dans le but de permettre plus de versatilité à l'approche QMSM, nous avons construit un critère énergétique basé sur le formalisme de Keating. Ce critère prend ainsi la forme d'un champ de force qui permet notamment d'estimer l'énergie de déformation (noté $E_{Keating}$) associée au déplacement d'un atome. Ce critère, appelé dans la suite de ce document "critère de Keating", est explicité dans la partie 3.2 et sera exploité pour sélectionner les directions à retenir pour étudier les différents systèmes de ce chapitre. Enfin, les résultats obtenus en appliquant l'approche QMSM seront présentés. Nous reviendrons lors de chaque présentation des systèmes sur les objectifs propres à leur exploration. Les détails des calculs sont donnés en Annexe B.

3.1.3 Aparté sur un critère géométrique simple et explication du recours au critère de Keating

Avant de centrer la discussion sur le critère de Keating qui, comme nous allons le voir dans la suite du chapitre, permet de retrouver toutes les configurations possibles du système, nous allons expliquer pourquoi nous avons cherché à aller au-delà des critères utilisés jusqu'à présent. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, un critère géométrique simple (distance entre des atomes par exemple) permet de guider le système selon les besoins de l'utilisateur. Cependant, cela nécessite que l'utilisateur sache vers quoi il souhaite orienter l'exploration. L'idée d'utiliser un critère énergétique, comme le Keating, permet de guider l'exploration seulement selon les directions énergétiquement favorables, sans orienter *a priori* la géométrie des déformations du système.

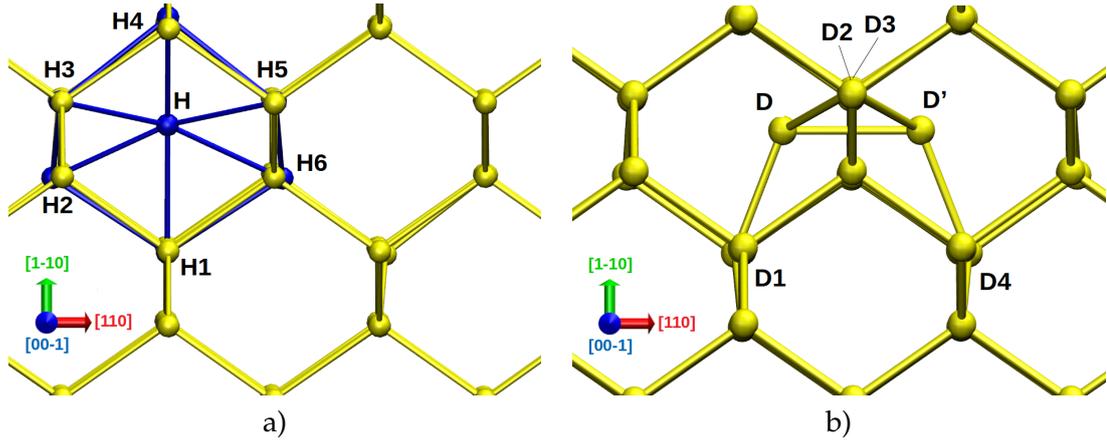


FIGURE 3.1 – a) Configuration hexagonal pour le II de silicium dans deux plans (001) et (110), configuration appelée par la suite H-bleu. b) Configuration dumbbell pour le II de silicium dans deux plans (001) et (110), configuration appelée par la suite D-jaune.

Pour mieux mettre en évidence cette idée, nous allons présenter dans la partie qui suit une exploration "classique", c'est-à-dire avec un critère géométrique simple selon un besoin précis.

L'objectif de cette exploration est de trouver le mouvement des atomes entre deux configurations connues du mono-interstitiel de silicium : les configurations hexagonal et dumbbell voir figures 3.1 a) et b). Ce système sera présenté est exploré en détail avec le critère de Keating dans la partie 3.5. Le critère utilisé, dans cette partie, porte sur la différence des coordonnées des atomes entre leurs positions dans la configuration déformée Cd_i et la configuration finale recherchée. Ainsi, plus la valeur du critère est faible, plus la configuration est proche de la configuration recherchée. L'équation 3.1 permet de calculer Δ_{Config} . Dans cette partie l représente les atomes qui sont le plus déplacés entre la configuration H-bleu et H-jaune, c'est-à-dire les 6 atomes du dumbbell (D, D', D1, D2, D3 et D4).

$$\Delta_{Config} = \sum_{i=1}^l \sqrt{\sum_{j=x,y,z} (Cd_{i,j} - Cf_{i,j})^2} \quad (3.1)$$

La figure 3.2 montre les résultats du criblage QMSM avec le critère Δ_{Config} à partir de la configuration H-bleu pour retrouver la configuration D-jaune. À noter que les atomes H, H6, H4 et H3 ont le plus d'influence sur le critère (voir figure 3.2 b)) et leur déplacement dans les directions sélectionnée tend à les placer en configuration D-jaune.

Utiliser un critère géométrique simple permet d'explorer efficacement le système avec un objectif précis, ici passer de la configuration H-bleu à D-jaune. Cependant, un tel critère nécessite une expertise préalable du système. En utilisant le critère de Keating, nous avons voulu vérifier qu'un critère énergétique est capable d'orienter de façon pertinente l'exploration du système sans connaissance *a priori*. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir que l'étude menée avec le critère de Keating permet de réaliser une exploration exhaustive du système, au prix d'une complexification importante de la phase de criblage.

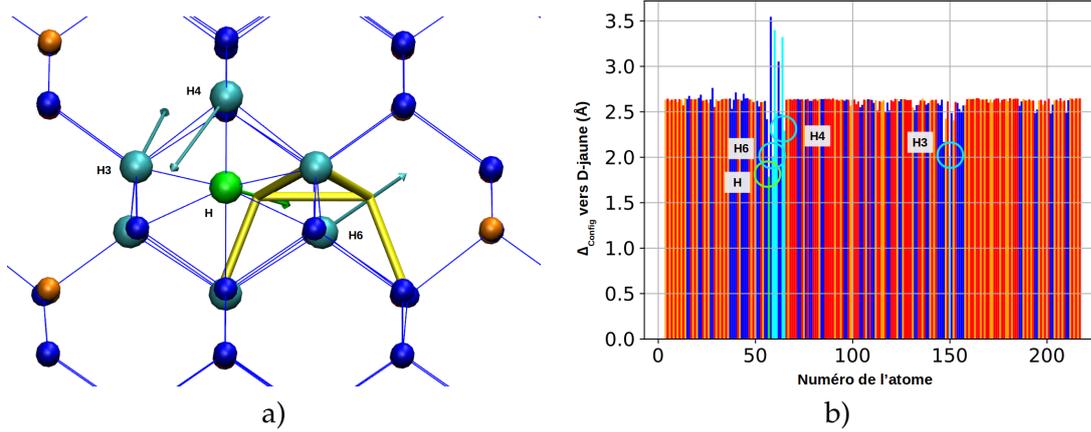


FIGURE 3.2 – Compilation du criblage réalisé sur le système H-bleu avec le critère Δ_{Config} vers D-jaune, a) les directions optimisées sur chaque atome, la configuration D-jaune est représenté en jaune et b) le graphique montrant l’influence de l’atome sur la valeur du critère. Les atomes le plus à l’extérieur de la boîte de modélisation sont en rouge, ceux plus à l’intérieur en orange, l’atome H est en vert, les premiers voisins de l’atome H en cyan et les autres atomes en bleu.

3.2 Présentation et paramétrage du critère construit à partir du formalisme de Keating

L’intérêt d’utiliser un critère énergétique relève de deux motivations. **i)** Tout d’abord cela réduit au maximum le biais introduit par l’utilisateur lors de l’élaboration du critère. En effet, l’usage d’un critère énergétique n’impose pas une direction préférentielle pour les déformations. **ii)** Sélectionner les déformations en retenant la valeur minimale pour le critère de Keating permet *a priori* d’orienter l’exploration vers les configurations qui minimisent elles aussi l’énergie. Dans cette partie, nous allons présenter le formalisme de Keating que nous utilisons pour calculer l’énergie de déformation ($E_{Keating}$) d’une configuration induite par le déplacement d’un atome. Puis nous discutons du paramétrage de ce calcul utilisé ensuite pour guider les explorations.

3.2.1 Présentation du formalisme de Keating

Le formalisme de Keating [66, 67] permet d’estimer l’énergie totale (ou locale) de déformation d’un système par rapport à une configuration de référence, voir équation 3.2. Pour chaque atome du système, les longueurs des liaisons et les angles entre les liaisons sont comparés à une valeur à l’équilibre. Ainsi, si l’atome et les atomes de son environnement proche sont dans leur position d’équilibre, l’énergie de Keating associée à l’atome est nulle.

Pour notre étude dans le silicium, les constantes k_b et k_θ utilisées correspondent à celles de la table I [KT(s-h) parameters] de la Réf. [68]. Dans ce chapitre, le formalisme de Keating est utilisé pour calculer l’énergie introduite par la déformation appliquée par les MS lors de l’étape de criblage. Pour la sélection des déformations, le QMSM va chercher à minimiser l’énergie de Keating $E_{Keating}$, qui sera utilisée comme valeur du critère.

$$E_{Keating} = \frac{1}{2} \left(\sum_i k_b (b_i - b_0)^2 + \sum_{ij} k_\theta (\cos\theta_{ij} - \cos\theta_0)^2 \right) \quad (3.2)$$

k_b et k_θ	constantes de force en eV/Å ² et en eV
b_i et b_0	en Å, longueur de la liaison i respectivement de la configuration après déformation et de la configuration de référence
θ_{ij} et θ_0	angle entre les liaisons $i-j$ de la configuration après déformation et de la configuration de référence

3.2.2 Paramétrage de l'exploration avec le critère de Keating

Afin d'illustrer nos propos, les calculs présentés par la suite porte sur la mono-lacune (1V) de silicium. Nous étudions la migration de la mono-lacune; la direction cible que nous recherchons donc correspond à la direction de la mono-lacune depuis un atome de silicium en position cristalline dans son voisinage. Trois paramètres influencent le calcul de $E_{Keating}$:

- Le rayon de coupure qui correspond à la distance à partir de laquelle on considère que deux atomes forment une liaison.
- La référence utilisée, c'est-à-dire les valeurs de b_0 et θ_0 .
- Le rayon de criblage pour laquelle on calcule $E_{Keating}$, notée R-explo par la suite. Jusqu'à présent R-explo n'était pas considérée comme un paramètre variable du QMSM. Dans le cas d'un critère de distance, la valeur de ce critère croît linéairement avec l'amplitude de la déformation (calculée avec les MS) : la valeur du critère pour une déformation d'amplitude 2,00 Å est égale à la valeur du critère calculé avec R-explo égale 1,00 Å multiplié par un facteur deux. Ce n'est pas le cas pour un critère qui prend en compte des angles, comme le critère de Keating. Ainsi, la direction optimale pour la déformation dans le cas du critère de Keating dépend de R-explo.

La figure 3.3 présente l'influence de ces trois paramètres sur le calcul de $E_{Keating}$, pour une même direction explorée, i.e. en direction de la lacune. Ce graphique permet d'illustrer les deux choix réalisés pour fixer les paramètres variables.

Deux références ont été testées : en rouge, le système considéré comme parfait, pour lequel b_0 et θ_0 sont indépendants de la liaison (respectivement égale à 2,36 Å et 109,5 ° ce qui correspond à la longueur d'équilibre d'une liaison Si-Si dans le cristal de silicium et à l'angle à l'équilibre entre deux liaisons Si-Si-Si [68]) et en vert, le système avec défaut qui correspond à la configuration initiale que l'on explore (ici la mono-lacune). La courbe verte permet de mieux distinguer les déformations entre 0,00 Å et 1,25 Å, car $E_{Keating}$ varie de façon plus significative. De plus, considérer le système initial, i.e. la mono-lacune, comme référence permet d'avoir une énergie de déformation initiale nulle. Ce n'est pas le cas de la courbe rouge, qui, du fait de la présence de la lacune les distances interatomiques, ne correspond pas aux valeurs à l'équilibre. Pour la suite de ce chapitre, le calcul de $E_{Keating}$ sera systématiquement réalisé avec la référence du système exploré.

Plusieurs valeurs pour le rayon de coupure ont été testées : 2,38 Å, 2,50 Å, 2,62 Å et 2,80 Å. Un rayon de coupure trop faible ne permet pas de faire varier significativement la valeur de $E_{Keating}$ (voir courbe cyan). Un rayon de coupure trop grand cause des discontinuités importantes de la valeur de $E_{Keating}$ (voir courbe bleu-marine). Un bon compromis est un rayon de coupure égal à 2,50 Å.

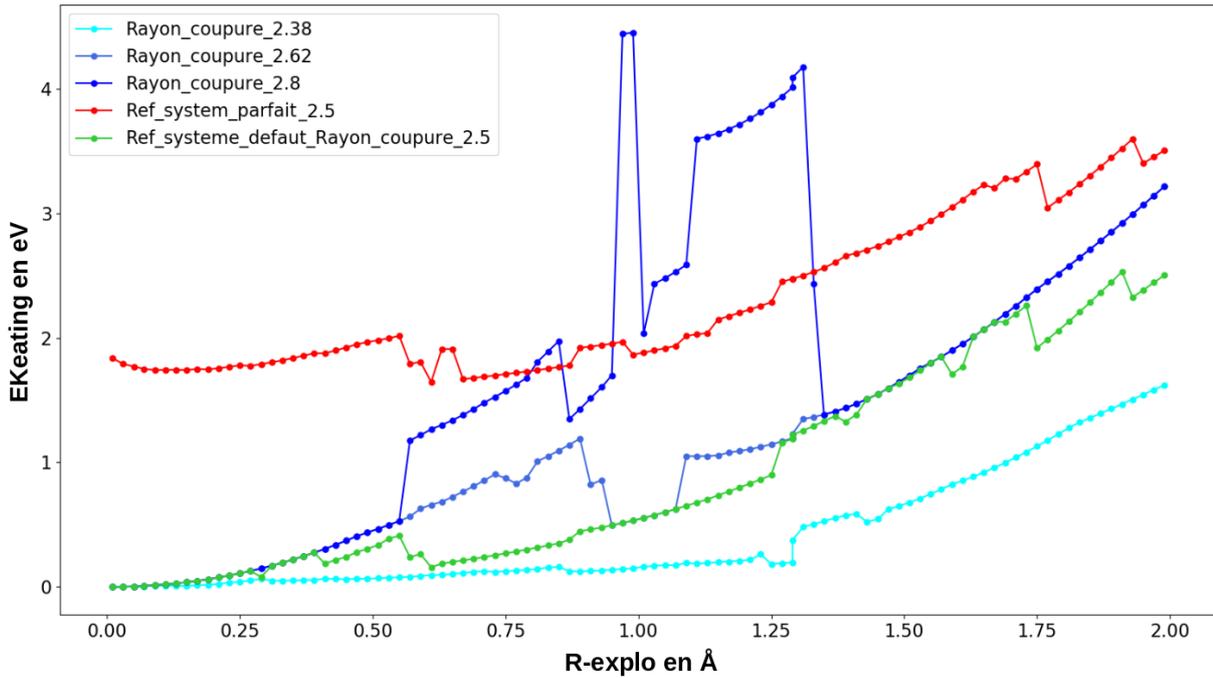


FIGURE 3.3 – Évolution du critère de Keating dans une direction cible vers la lacune, en fonction de R-explo. L'influence du rayon de coupure est étudiée sur les courbes en cyan, bleu, bleu foncé et vert. L'influence de la configuration de référence du calcul de $E_{Keating}$ a aussi été étudiée, le système référence sans lacune (en rouge) et le système référence pour le cas de la mono-lacune sont donnés (en vert). La courbe verte correspond au paramétrage retenue par la suite.

Cette valeur permet de prendre en compte les distorsions élastiques qui apparaissent lors de la diffusion atomique. Pour la suite de ce chapitre, cette valeur est systématiquement adoptée.

De façon générale, plus la valeur de R-explo est grande, plus la déformation est importante, et donc plus $E_{Keating}$ est élevée. Outre les variations sur la valeur du critère, ce paramètre modifie aussi la direction sélectionnée par le QMSM comme montré sur la figure 3.4, décrivant la projection des sphères de criblage lors de la minimisation de $E_{Keating}$ dans le cas de la migration d'un atome en premier voisin de la mono-lacune. La présentation de la mono-lacune et la méthode utilisée pour projeter les sphères seront détaillées dans la partie 3.4.

Le maillage est un paramètre qui influence, dans une moindre mesure, à la fois $E_{Keating}$ et les directions sélectionnées. On considère dans ce chapitre que le maillage est placé de façon à respecter les symétries, et que des points du maillage sont placés sur les plans de symétrie. Ainsi, si la direction se trouve dans le plan de symétrie, l'approche QMSM est capable de sélectionner le point se trouvant exactement sur le plan de symétrie.

3.2.3 Conclusion à propos du formalisme de Keating

L'énergie de Keating permet d'évaluer l'énergie de déformation d'une configuration à partir des coordonnées des atomes. Les paramètres influençant le calcul ont été réglés pour ajuster et fixer le fonctionnement du calcul. À noter que la minimisation de $E_{Keating}$ conduit le plus souvent à déplacer l'atome le plus loin possible des autres atomes. Par la suite, nous utiliserons le critère de Keating pour évaluer les déformations à sélectionner pour les systèmes 1V et 1I.

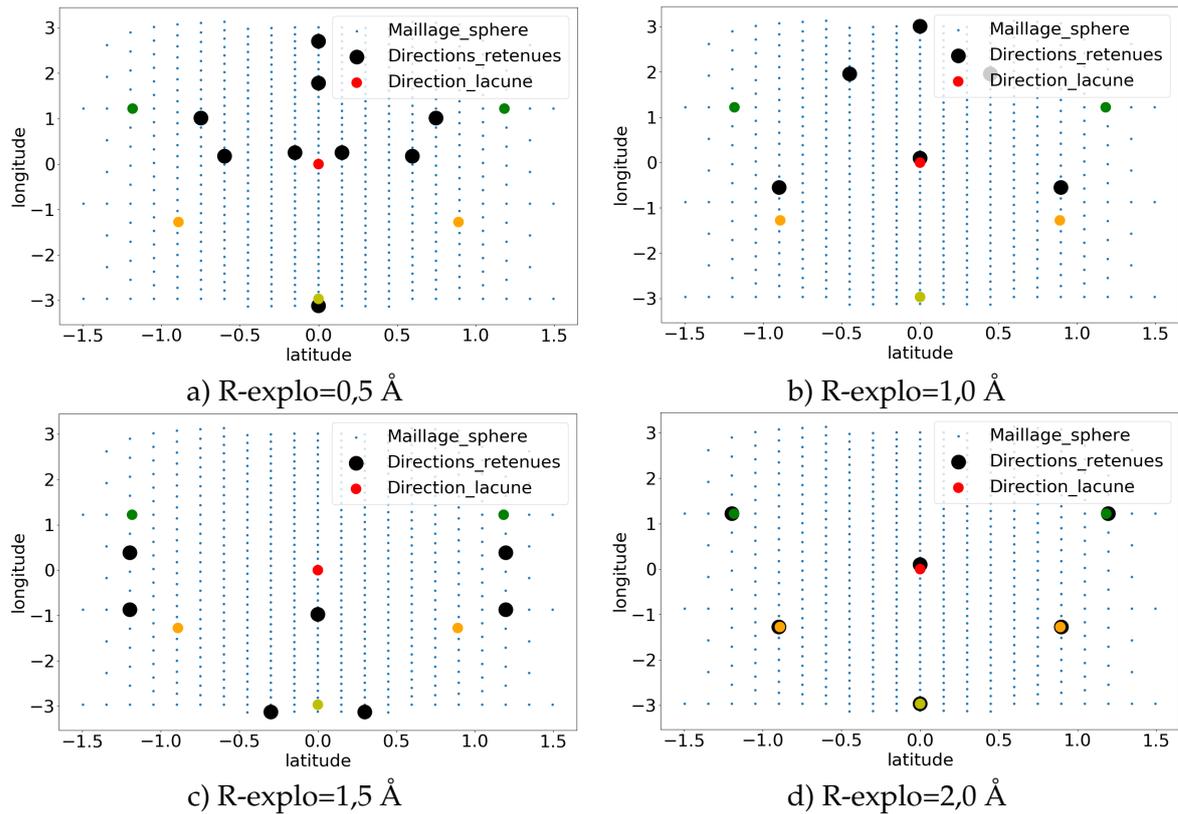


FIGURE 3.4 – Représentation des sphères de criblage pour minimiser l'énergie de Keating d'un atome proche de la lacune (voir partie 3.4) selon la projection cylindrique des sphères. La direction rouge, vers la lacune ainsi que les autres directions (points jaunes, oranges et verts) sélectionnées par le QMSM pour $R\text{-explo}$ égale à $2,00 \text{ \AA}$ servent ici de point de repère. Les directions noires correspondent aux directions sélectionnées par le QMSM pour différentes valeurs de $R\text{-explo}$.

3.3 Vérification du respect des symétries du système cristallin

Pour vérifier que nous respectons bien les symétries du cristal, le système utilisé est le mono-interstitiel de silicium présenté en détail dans la partie 3.5. Nous présentons ici les détails du criblage sur deux atomes D et D' . Ce système comporte deux plans de symétrie, le plan (001) et (110) tels que présentés sur la figure 3.5. Notons que D' est le symétrique de D par rapport au plan de symétrie (110) et D appartient au plan de symétrie (001).

Plus précisément, nous allons vérifier : i) qu'un atome placé sur un plan de symétrie a le même comportement et conduit aux mêmes valeurs du critère de part et d'autre du plan de symétrie, ii) que deux atomes symétriques par rapport à un plan sont associés à deux sphères de criblage elles aussi symétriques par rapport à ce plan.

Pour le premier cas, nous allons couper en deux la sphère de criblage de l'atome D dans le plan (001) en distinguant l'hémisphère dans la direction [001] et [00-1] (voir figures 3.5 a) et c)). Pour le second point, nous allons comparer les deux hémisphères de criblage dans la direction [001] des atomes D et D' qui sont symétriques par rapport au plan (110) (voir figure 3.5 b) et d)).

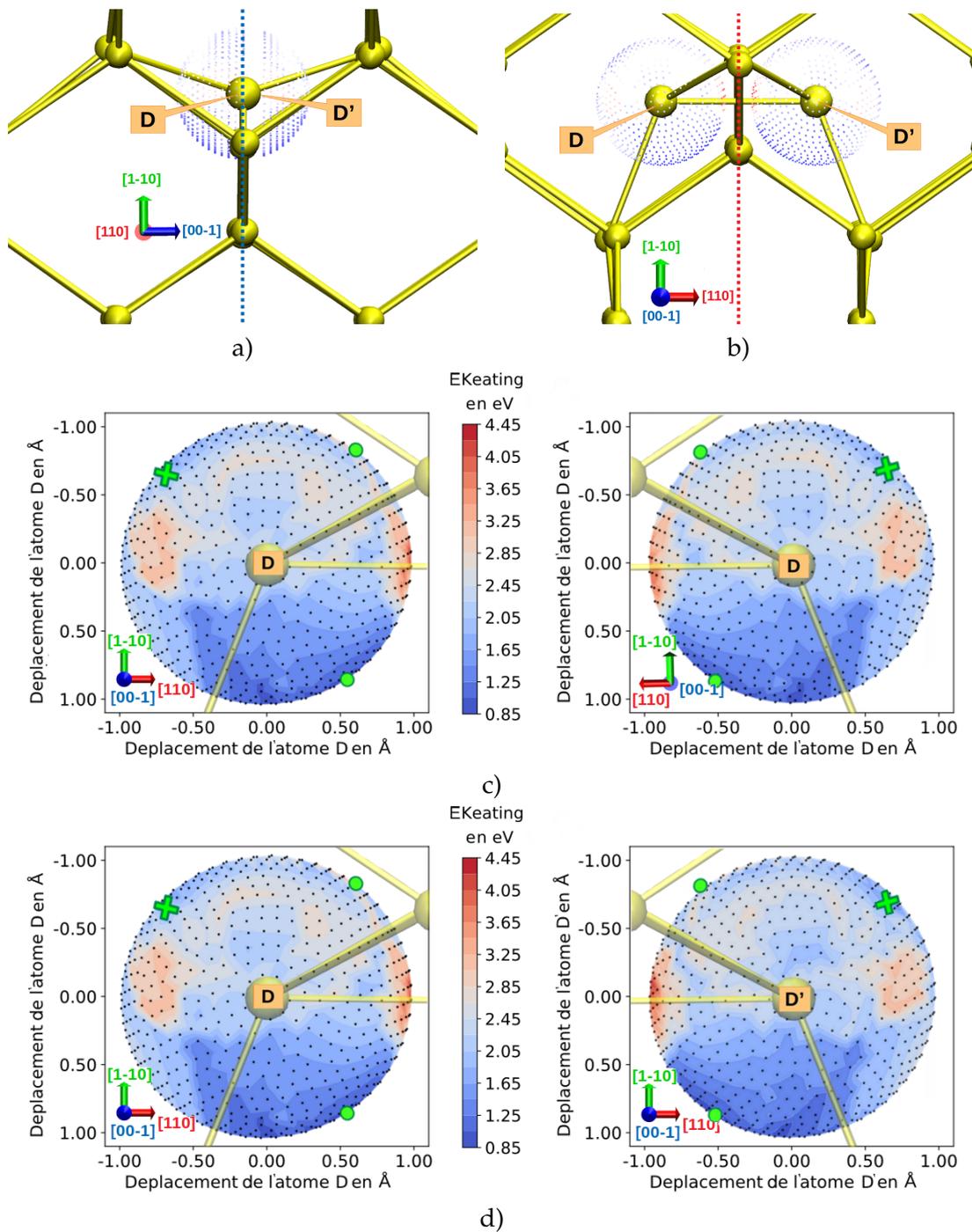


FIGURE 3.5 – Symétries remarquables dans la configuration dumbbell. Deux plans de symétrie sont présents l'un en bleu (001) a) et l'autre en rouge (110) b). c) Projections dans le plan (001) de l'hémisphère de criblage de l'atome D dans la direction [001] et de l'hémisphère de criblage de l'atome D dans la direction [00-1]. Cela permet de voir que la sphère de criblage de l'atome D est coupé en deux hémisphère symétriques selon le plan bleu (001). d) Projections dans le plan (001) de l'hémisphère de criblage de l'atome D dans la direction [001] et de l'hémisphère de criblage de l'atome D' dans la direction [001]. Cela permet de voir que les deux hémisphères de criblage de l'atome D et D' sont symétriques selon le plan rouge (110). Les directions retenues par le QMSM sont visualisées en vert et respectent elles aussi les symétries.

Les figures 3.5 a) et c) montrent que le plan (001) coupe la sphère de criblage de D en deux hémisphères similaires, c'est-à-dire que les deux hémisphères présentent des valeurs identiques et peuvent être déduits l'un de l'autre par simple symétrie.

Les figures 3.5 b) et d) montrent que le plan (110) joue le rôle de plan de symétrie pour les deux sphères de criblage D et D'. Deux atomes symétriques par rapport à un plan, ont des sphères de criblage équivalentes, c'est-à-dire symétriques par rapport au même plan. La figure 3.5 d) montre que les deux hémisphères sont déductibles l'un de l'autre par simple symétrie.

Dans la suite de ce manuscrit, nous considérons que lorsqu'un système présente des symétries : *i*) on réduit l'exploration aux atomes d'un côté du plan de symétrie, dans cet exemple l'exploration des déplacements de l'atome D suffit ; *ii*) au sein d'un criblage, on réduit l'exploration à un seul hémisphère, ici le criblage et l'exploration peuvent être réalisés sur l'hémisphère orienté dans la direction [00-1].

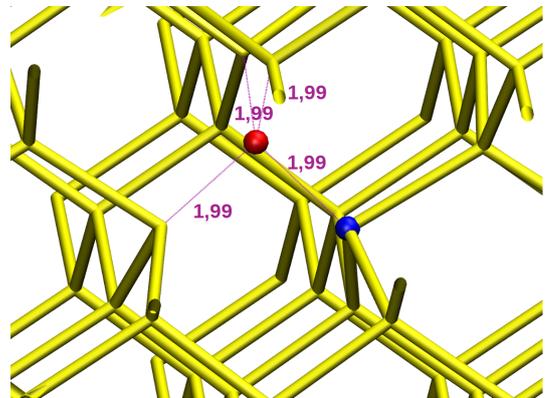
3.4 Exploration de la migration de la mono-lacune 1V

3.4.1 Présentation de l'exploration de la mono-lacune

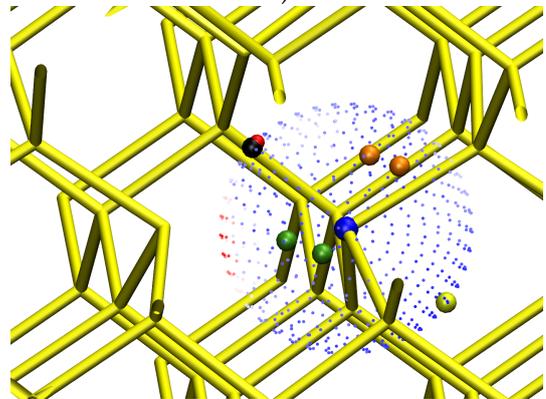
Le premier système exploré est la mono-lacune de silicium, notée 1V par la suite. Plus particulièrement, nous nous intéressons à la migration de la lacune dans un cristal de silicium pur pour laquelle le mécanisme est décrit dans la littérature [69, 70]. L'objectif de cette partie est donc de voir si le QMSM guidé par le critère de Keating permet de décrire correctement la migration de la lacune, et notamment de retrouver le minimum intermédiaire existant. Nous décrivons la démarche telle que nous l'avons appliquée en précisant ensuite comment nous avons construit la stratégie d'exploration. En effet, au début de cette exploration, seule l'étude par relaxation des déformations calculées avec les MS était utilisée. À la suite de cette exploration, l'utilisation de la drag-method pour l'étude d'une direction a été rendue plus systématique.

La figure 3.6 a) présente la configuration 1V. Par symétrie, les quatre atomes de silicium les plus proches de la position de la lacune sont équivalents du point de vue de l'exploration QMSM. L'exploration est donc réalisée sur l'atome bleu. La figure 3.6 b) représente la sphère de criblage d'amplitude 2,00 Å qui minimise l'énergie de Keating. Il est particulièrement intéressant de voir que le critère de Keating permet de sélectionner une direction qui est dirigée vers la position de la lacune (direction noire présente sous la lacune). Les cinq autres directions ne seront pas discutées ici, mais on peut noter qu'elles respectent les symétries du système.

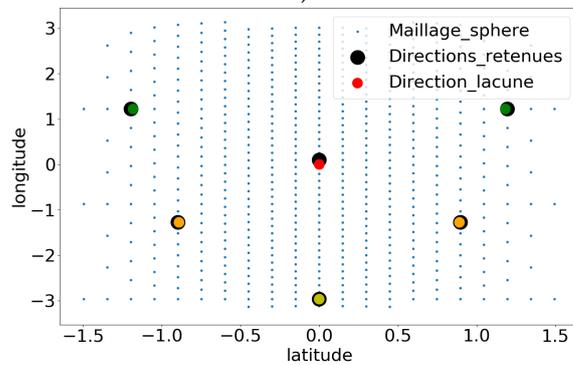
Comme nous l'avons précédemment montré dans la figure 3.4, les directions sélectionnées varient en fonction de R-explo. Lorsque l'on déforme le système avec les MS dans ces directions pour une amplitude de 0,50 Å, 1,00 Å, 1,50 Å et 2,00 Å, le système retombe dans sa configuration initiale pour 0,50 Å et 1,00 Å, et migre pour 1,50 Å et 2,00 Å. Cette étude rapide permet de vérifier que la migration de la lacune avec les MS est réalisable. À présent, nous allons effectuer un criblage minutieux (pour R-explo de 0,01 Å à 2,01 Å avec un pas de 0,02 Å) pour suivre l'évolution de la valeur de $E_{Keating}$ ainsi que la direction sélectionnée. L'objectif est de voir *i*) si l'on arrive à obtenir une configuration intermédiaire connue lors de la migration et *ii*) si la succession de configurations proposées par le QMSM peut être comparée à un chemin réactionnel tel qu'il pourrait être obtenu avec une NEB ou une drag-method.



a)



b)



c)

FIGURE 3.6 – a) Présentation de la configuration mono-lacune explorée, la boule rouge visualise la position de la lacune. b) Résultat du criblage sur l'atome bleu proche de la lacune pour minimiser l'énergie de Keating. Six directions sont retenues, dont deux symétriques l'une à l'autre (vertes et oranges), la direction noire pointe la lacune. c) Projection cylindrique de la sphère selon l'équation 3.3 et centrée sur la direction de la lacune, les points de couleurs représentent les principales déformations retenues par l'approche QMSM selon le critère de Keating.

3.4.2 Outils développés

Afin de mieux suivre l'évolution du critère et de la direction sélectionnée en fonction de la valeur de R-explo, nous avons développé deux outils. Le premier est purement visuel et permet de représenter la sphère dans un plan. Le second permet de déterminer les déformations retenues pour plusieurs valeurs de R-explo et de suivre une déformation spécifique, c'est-à-dire une déformation qui correspond à une succession d'états dans une direction.

Projection cylindrique de la sphère en fonction des coordonnées cartésiennes

Pour permettre un meilleur affichage des directions retenues par le QMSM, on utilise la projection cylindrique de la sphère (voir les équations 3.3) qui permet de calculer la latitude et la longitude de chaque direction en fonction des coordonnées cartésiennes. Dans cette partie, cette représentation sera centrée sur la direction de la lacune, comme c'est le cas dans l'image 3.6 c).

$$\begin{array}{lll} l = \arcsin(z/R) & l, L & \text{Latitude et longitude} \\ L = \text{atan2}(y, x) & x, y, z & \text{Coordonnées cartésiennes centrées sur l'atome déplacé} \\ & R & \text{Norme du vecteur position} \end{array} \quad (3.3)$$

Calcul et suivi d'une déformation spécifique selon le rayon d'exploration

Dans la partie 3.2, nous avons montré que le critère de Keating a une évolution non-linéaire par rapport à R-explo. Ainsi, suivant la valeur de R-explo, la valeur du critère peut changer mais aussi la direction de la déformation retenue. Pour réaliser le suivi de cette direction, nous avons construit un algorithme dont les résultats sont illustrés sur la figure 3.7. Le but de cet algorithme est de suivre l'évolution (direction et valeur) d'une déformation choisie, par exemple vers la lacune. Une première sélection est réalisée par le QMSM pour ne garder que les déformations optimisant le critère. On obtient alors les "directions retenues" (en orange sur la figure 3.7).

Afin de suivre une unique déformation, une deuxième sélection est réalisée. Ici, on s'intéresse à la déformation vers la lacune ; on récupère donc la déformation la plus proche de la direction de la lacune. Ainsi, pour chaque calcul à R-explo fixé, on obtient une déformation caractérisée par : le vecteur du déplacement de l'atome, le numéro de l'atome déplacé, une amplitude pour le mouvement de l'atome (qui correspond à la valeur de R-explo) et une valeur de critère calculée pour la déformation induite sur le système. Il est alors possible de suivre l'évolution de la direction de la déformation (représentée figure 3.8 et dont les détails sont présentés par la suite) et aussi l'évolution de la valeur du critère en fonction de l'amplitude du déplacement égale à R-explo. À partir de l'évolution de la direction de la déformation on peut recréer la succession de configurations qui minimise $E_{Keating}$ dans la direction de la lacune.

Cependant, il est important de noter que du fait du critère utilisé ($E_{Keating}$), il y a des discontinuités dans les déformations retenues, c'est-à-dire qu'entre un rayon de 1,00 Å et 1,02 Å, il est possible qu'une déformation retenue ne soit plus détectée dans la même direction (parfois plus de deux nœuds de maillage séparent deux pas de calcul). Cela s'explique principalement par les discontinuités dans le formalisme de Keating, dues au rayon de coupure utilisé pour déterminer la présence de liaisons.

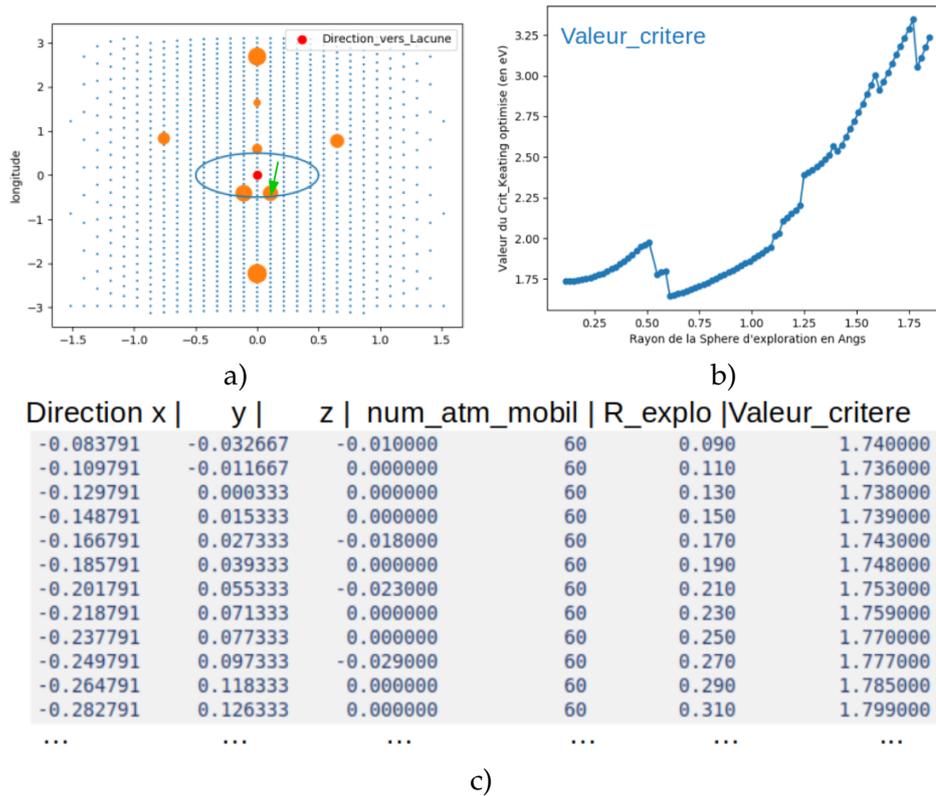


FIGURE 3.7 – Résultat de l’algorithme permettant le suivi de l’évolution de la direction retenue par le QMSM pour suivre la direction de la lacune en rouge. a) Pour chaque point du maillage (points bleus) on calcule $E_{Keating}$. Parmi les directions retenues en orange, on sélectionne la plus proche de la direction de la lacune (flèche verte à l’intérieur du cercle bleu). Cette opération est réalisée pour toutes les valeurs de R-explo. b) Évolution de $E_{Keating}$ en fonction de R-explo pour une direction cible. c) Récapitulatif des directions de l’atome que l’on suit, de la valeur de R-explo et de la valeur de $E_{Keating}$.

3.4.3 Résultats

On s’intéresse ici au mécanisme de migration de la lacune, c’est-à-dire lorsqu’un atome voisin de la lacune échange de position avec la lacune (voir figure 3.8). L’exploration QMSM permet de trouver une configuration pour laquelle un atome proche de la lacune prend la place de la lacune, puis une NEB est réalisée pour déterminer le chemin réactionnel qui servira de référence par la suite (voir points rouge-jaune-orange-vert). Le point D en rouge correspond à la position de départ de l’atome, une position intermédiaire stable pour l’atome déplacé existe au point orange, une fois migré l’atome se positionne en A (point vert). Ce chemin est à comparer avec celui obtenu par la succession de directions retenues en augmentant pas à pas R-explo.

Le résultat de l’approche QMSM pour les différentes valeurs de R-explo fournit la succession des positions de l’atome exploré qui optimisent le critère de Keating dans la direction de la lacune (point de couleur bleu de la figure 3.8). Cette suite de déplacements optimisés conduit à des déformations successives du système, et pour chaque déformation, l’énergie de Keating est calculée. On compare ensuite l’évolution de la valeur de l’énergie de Keating au cours de la succession de déformations et celle de l’énergie au cours du mouvement de la NEB (fig. 3.9).

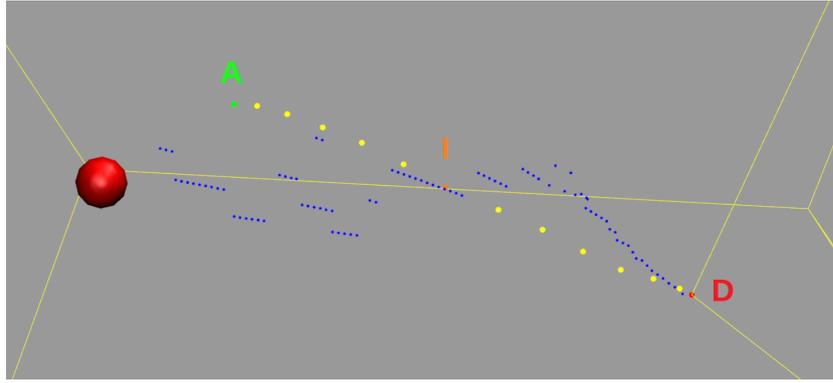


FIGURE 3.8 – Comparaison du chemin réactionnel calculé par NEB et de la succession des déformations retenues sélectionnées lors du criblage QMSM pour la migration d'un atome proche de la lacune (point de Départ D en rouge). Les points jaunes, orange et vert correspondent aux résultats de la NEB et la succession des positions de l'atome calculées avec le QMSM sont illustrées en bleu. Une configuration Intermédiaire stable existe lorsque l'atome déplacé se trouve en I. La position d'arrivée est en A. La position initiale de la lacune est modélisée par la boule rouge.

Aucun minimum ou maximum dans la variation de l'énergie de Keating ne correspond à une configuration stable ou métastable ou à un point-selle. En effet, ni les configurations stables (barre verte) ni les points-selles (barre rouge) ne correspondent à un minimum ou un maximum pour la valeur du critère. Ainsi, $E_{Keating}$ ne semble pas informer sur l'amplitude à appliquer à la déformation pour permettre au système de s'extraire de la configuration initiale ou sur la présence éventuelle d'un minimum.

Si l'on compare les trajectoires proposées par le QMSM et la NEB (voir figure 3.8), on remarque que la trajectoire du QMSM s'éloigne de celle proposée par la NEB pour ensuite la croiser au niveau du point orange, c'est-à-dire de la configuration intermédiaire I. À noter que des discontinuités importantes sont présentes, dues aux discontinuités des valeurs de $E_{Keating}$. Dans la seconde partie de la trajectoire, l'atome se rapproche plus de la position de la lacune, plutôt que de la position où l'atome se place lors de la migration de la lacune (point A en vert). Cela s'explique principalement par le fait que la matrice hessienne calculée au point rouge ne retranscrit pas le comportement du système au-delà d'une certaine distance, surtout si un autre minimum local vient changer la forme de la PES.

Aucune des déformations proposées par le QMSM ne permet de retrouver le minimum intermédiaire. En effet, bien que l'atome passe par la position qu'il adopte dans la configuration intermédiaire (point orange), la relaxation de la déformation associée conduit à la migration de la lacune et non à la configuration de l'intermédiaire.

En revanche, l'étude à l'aide d'une drag-method suivant la direction obtenue par QMSM pour R-explo égale 1,00 Å permet de retrouver le minimum intermédiaire (non présenté dans ce manuscrit).

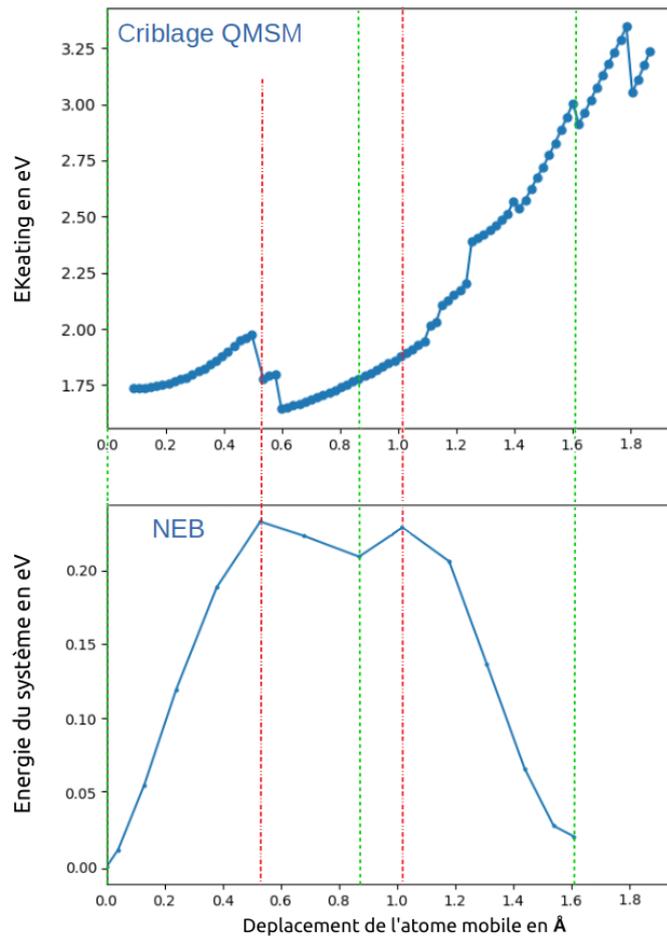


FIGURE 3.9 – En haut : évolution de l'énergie de Keating en fonction de R-explo selon la succession de déformations obtenues par QMSM. En bas : évolution de l'énergie du système en fonction du déplacement de l'atome étudié obtenue par NEB.

3.4.4 Conclusion sur la mono-lacune 1V

Dans cette partie, nous avons détaillé l'exploration d'une direction en utilisant les déformations calculées avec les MS dans le but d'observer le mécanisme de migration de la lacune. En considérant R-explo comme un paramètre variable, nous avons suivi l'évolution de la direction proposée par le QMSM. Les éléments présentés dans ce chapitre montrent que la succession de déformations sélectionnées par le QMSM ne permet pas de retranscrire un chemin réactionnel que l'on obtiendrait par NEB ou par drag-method.

Le critère de Keating permet uniquement d'évaluer le coût énergétique d'une déformation qui ne coïncide pas avec l'énergie du système. Cependant, il permet de retrouver les directions importantes pour la migration du défaut et permet à l'approche QMSM de s'extraire du puits de potentiel initial. La relaxation de la déformation calculée avec les MS permet de s'extraire du puits de potentiel avec un coût calculatoire faible, mais le risque de "sauter" un minimum, c'est-à-dire de passer à côté d'une configuration stable ou métastable possible lors de la diffusion, existe. C'est pourquoi les résultats que l'on obtient sont systématiquement vérifiés par des calculs NEB. L'étude par drag-method est une bonne alternative pour l'exploration mais requiert un coût en calcul plus important.

3.5 Exploration du mono-interstitiel 1I

3.5.1 Présentation du système

Le deuxième système exploré est le mono-interstitiel, noté 1I par la suite. Les mécanismes de diffusion du 1I sont connus [63, 62, 69]. Étudier ce système est intéressant d'un point de vue de la méthode car il existe seulement deux configurations stables : le dumbbell (voir figure 3.10) et l'hexagonal (voir figure 3.11). D'un point de vue énergétique, le dumbbell est le plus stable et servira donc de système de référence dans cette partie. L'hexagonal a une énergie plus élevée de 0,04 eV par rapport au dumbbell. Chacune de ces configurations peut adopter plusieurs orientations. L'objectif de l'exploration QMSM de ce système est donc de retrouver les différents mécanismes de migration entre les deux configurations, mais aussi de montrer que l'on retrouve toutes les orientations de ces deux configurations.

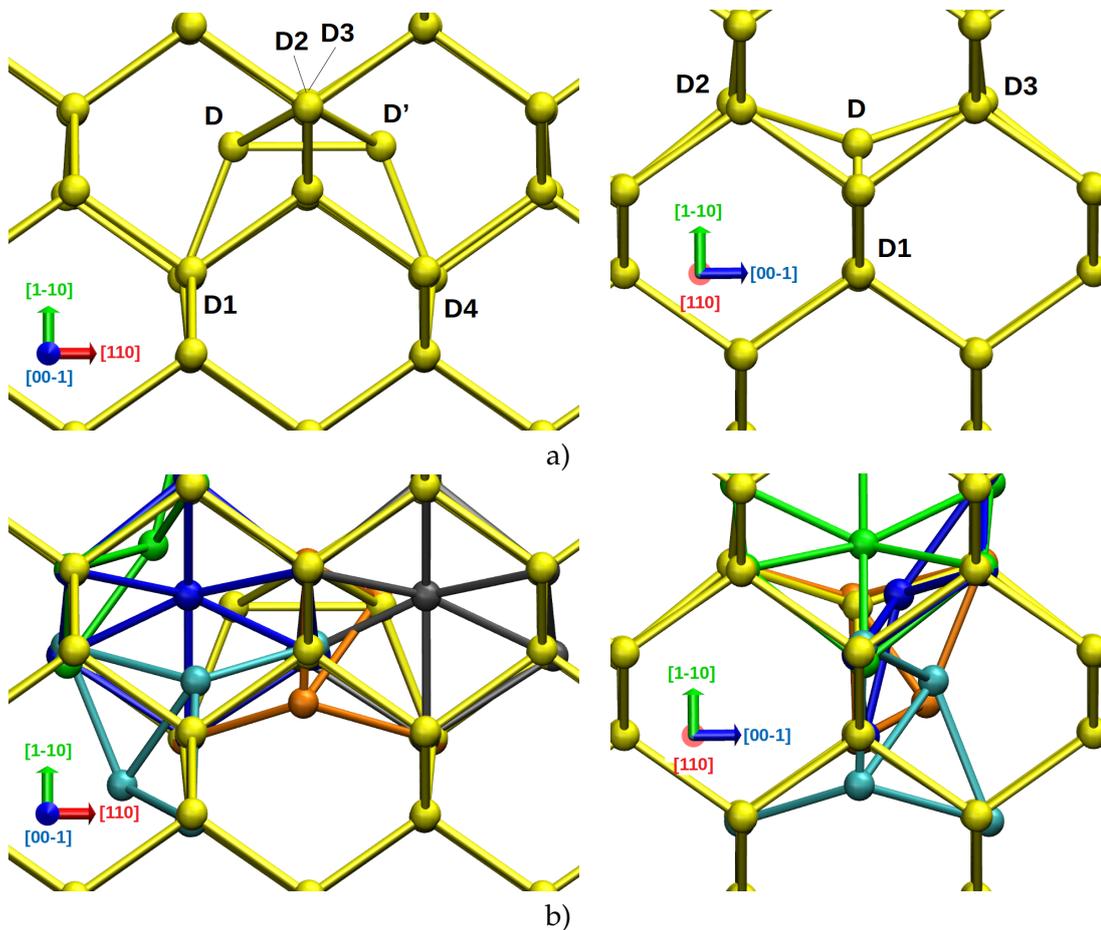


FIGURE 3.10 – a) Configuration dumbbell pour le 1I de silicium dans deux plans (001) et (110), configuration appelée par la suite D-jaune. D et D' forme le dumbbell selon la direction $[110]$. D , D' sont deux atomes en position interstitiel et $D1$ à $D4$ sont les plus proches voisins. b) Configurations rencontrées par l'exploration QMSM de D-jaune.

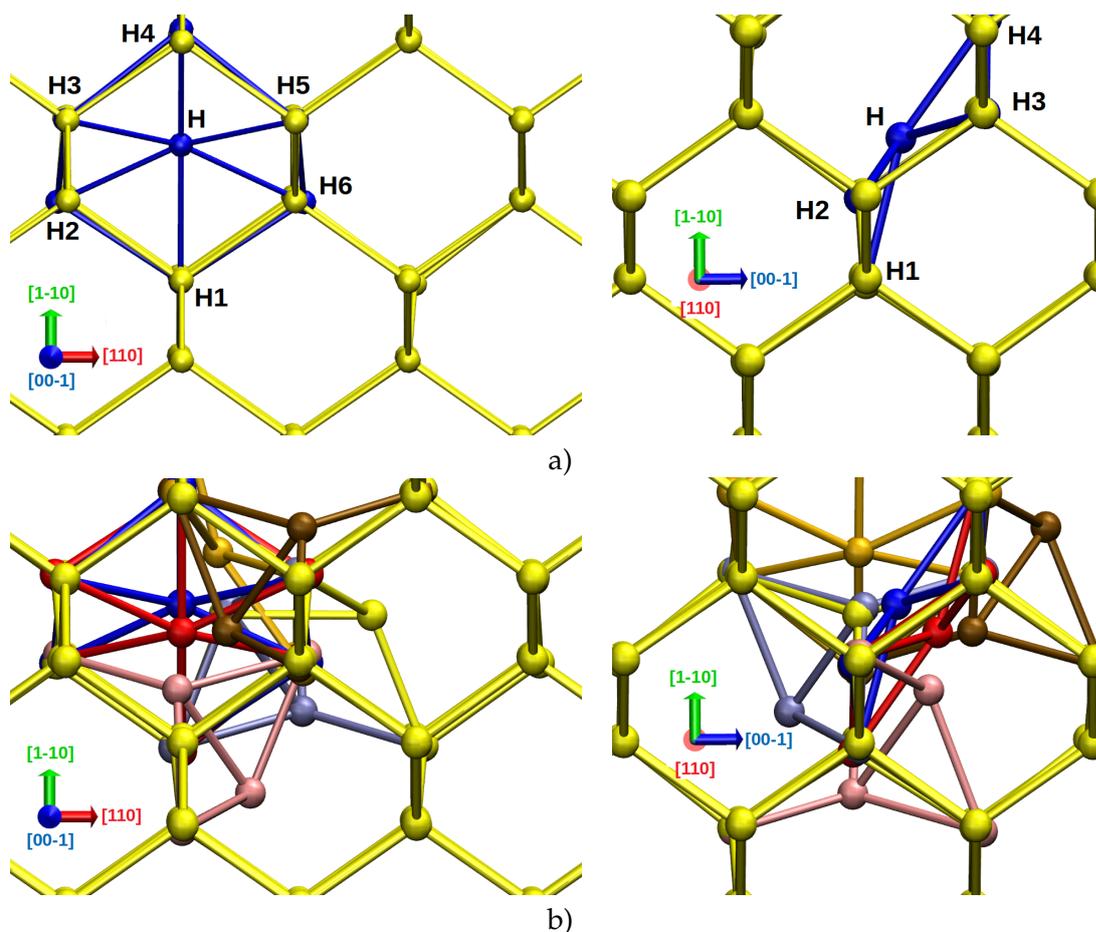


FIGURE 3.11 – a) Configuration hexagonale pour le II de silicium dans deux plans (001) et (110), configuration appelée par la suite H-bleu. H est l'atome en position interstitielle et H1 à H6 sont les plus proches voisins explorés par QMSM. b) Configurations rencontrées par l'exploration QMSM de H-bleu.

3.5.2 Méthode

Pour réaliser cette exploration, nous avons employé l'approche QMSM avec le critère de Keating. Les directions minimisant ce critère ont été étudiées par relaxation des déformations calculées avec les MS pour des amplitudes de 1,00 Å, 1,25 Å, 1,50 Å et 1,75 Å. Du fait des symétries, seuls les atomes D, D1 et D2 ont été explorés pour le dumbbell (voir figure 3.10 a)) et H, H1, H2 et H3 pour l'hexagonal (voir figure 3.11 a)). De plus, pour les atomes D, D1 seules les demi-sphères dans la direction [00-1] ont été criblées.

Des calculs de NEB ont été employés pour analyser les chemins réactionnels entre les minima rencontrés lors de l'exploration. Les directions menant à de nouvelles configurations ont été explorées par drag-method pour vérifier que l'on retrouve systématiquement la configuration intermédiaire proposée par la NEB ou la configuration trouvée en relaxant la déformation calculée avec les MS (dans le cas d'un mécanisme direct).

Avant de présenter l'ensemble des résultats de l'exploration du II, nous donnons les détails du criblage des déplacements de l'atome D de la configuration dumbbell. Le but est d'expliquer les choix méthodologiques réalisés par la suite.

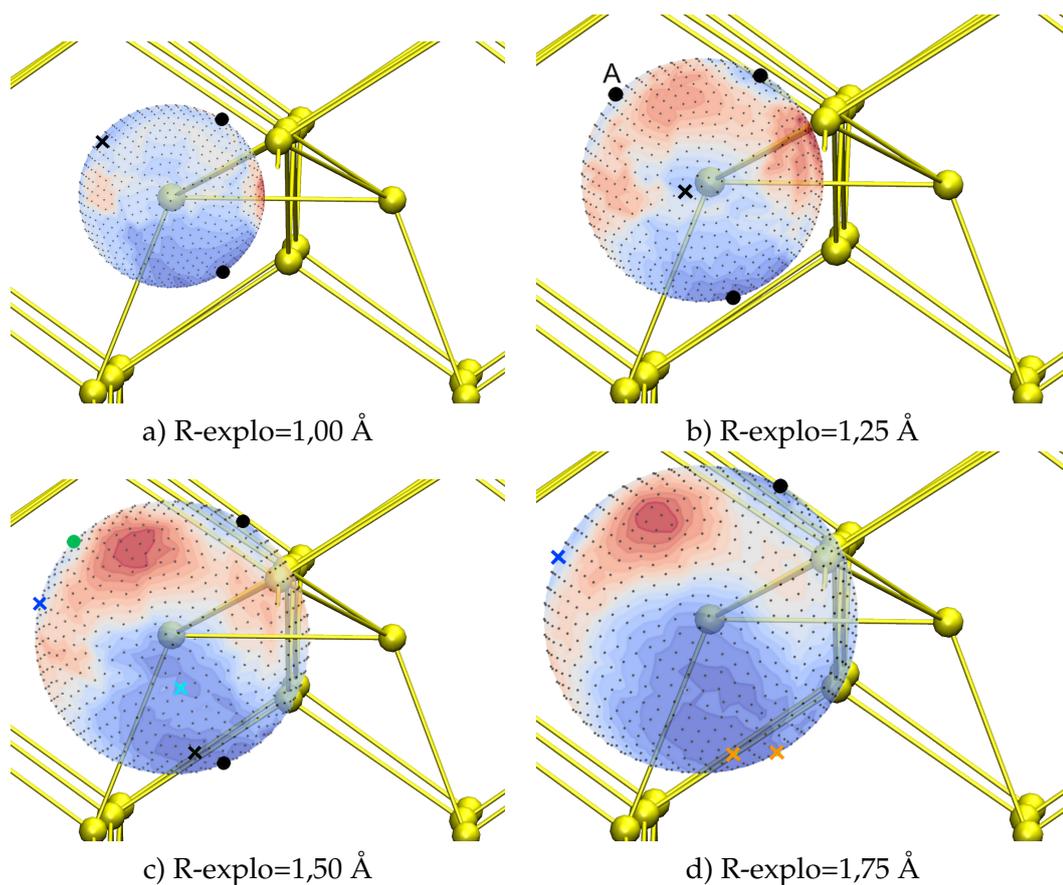


FIGURE 3.12 – Projection de la sphère de criblage de l'atome D en configuration dumbbell pour le critère de Keating dans le plan (001), selon la valeur de R-explo. Les zones bleues correspondent aux régions où le critère de Keating est le plus faible. Les points et croix correspondent aux directions retenues par le QMSM. Les croix correspondent aux directions hors plan ou conduisant à des configurations non symétriques par rapport au plan, les points correspondent à des directions dans le plan. La couleur renseigne sur le résultat de la relaxation de la déformation associée : noir signifie que la relaxation retombe dans la configuration initiale, la couleur renvoie à la configuration associée présentée sur la figure 3.10.

La figure 3.12 montre la projection de la sphère de criblage dans le plan (001) ainsi que les directions sélectionnées par le QMSM. Chaque croix ou point noir correspond à une direction pour laquelle la relaxation associée n'a pas conduit à trouver une nouvelle configuration. Les formes associées à une couleur conduisent à une nouvelle configuration dont la couleur correspond à celle de la figure 3.10. Les croix correspondent aux directions hors plan ou conduisant à des configurations non symétriques par rapport au plan (001), les points correspondent à des directions dans le plan. Au fur et à mesure de l'expansion de la sphère, la projection et les directions retenues évoluent (comme vu précédemment). Ici pour ne pas trop alourdir les calculs, seules les valeurs de R-explo égales à 1,00 Å, 1,25 Å, 1,50 Å et 1,75 Å ont été évaluées. On peut par exemple observer que des directions peuvent "se dédoubler", comme c'est le cas de la direction noire noté A en haut à gauche de R-explo égale 1,25 Å qui pour R-explo égale 1,50 Å fournit deux directions (bleu et verte) puis revient à une seule direction (seule la direction bleu) pour R-explo égale 1,75 Å.

Ainsi, le choix de réaliser le criblage uniquement pour des valeurs de R-explo discontinues apporte un biais à l'exploration. Sur cet exemple, si uniquement l'exploration à 1,75 Å est menée, alors la configuration verte n'est pas rencontrée, c'est pourquoi il est nécessaire de réaliser le criblage pour un pas de R-explo suffisamment petit (ici 0,25 Å).

Pour l'exploration du mono-interstitiel, il a été choisi de limiter la valeur de R-explo à 1,75 Å, car les déformations engendrées au delà de cette amplitude sont jugées trop grandes. Ainsi, le choix de limiter la valeur maximale et le pas de R-explo permet de réduire le nombre de calculs tout en permettant un criblage représentatif. Par la suite, l'utilisation complémentaire des calculs par NEB et drag-method permet de valider les chemins réactionnels.

La direction bleue, pour R-explo égal à 1,50 et 1,75 Å se trouve sur le plan de symétrie (001), mais la relaxation associée à cette direction conduit à la configuration bleue qui est en dehors du plan de symétrie. Notre hypothèse est donc que la déformation associée à cette direction se trouve sur un maximum de la PES et peut tomber d'un côté ou de l'autre pour aboutir à deux configurations symétriques. Une seconde relaxation a été réalisée en déplaçant l'atome D de la configuration déformée de 0,01 Å dans la direction [001]. Cette exploration aboutit à la configuration symétrique à la bleu par rapport au plan (001), validant l'hypothèse précédente.

Pour rappel la même exploration a été réalisée sur D1 et D2 et sur la configuration hexagonal sur les atomes H, H1, H2 et H3. La partie suivante présente uniquement les directions ayant abouties à des configurations d'intérêt.

3.5.3 Résultats

Les résultats des configurations rencontrées avec l'exploration QMSM à partir de la configuration dumbbell et de la configuration hexagonal sont respectivement présentés dans la table 3.1 image 3.10 b) et la table 3.2 image 3.11 b). Depuis le dumbbell, seuls les déplacements de l'atome D permettent de s'extraire du puits de potentiel de la configuration initiale, alors que dans le cas de l'exploration sur l'hexagonal, le déplacement d'atomes en position cristalline peut permettre de trouver de nouvelles configurations. Il est donc important de ne pas limiter l'exploration aux seuls atomes en position interstitiel.

En configuration dumbbell D-jaune, le 1I ne peut qu'évoluer dans une configuration hexagonal. Ce résultat est cohérent avec la Réf. [63] où la diffusion du 1I dans le silicium se fait par sauts successifs entre les configurations de type hexagonal et dumbbell. L'énergie de barrière associée à ce mécanisme est de 0,29 eV. Ce résultat peut être mis en comparaison avec la valeur de 0,15 eV de la Réf [63]¹.

En configuration hexagonal H-bleu, le 1I peut évoluer vers différentes configurations :

- Vers une des six configurations dumbbell comme D-jaune, D-lavande ou Sym-D-orange² ou leur équivalent symétrique (non représenté) selon le plan (110) passant par H de la figure 3.11 b). L'énergie de barrière associée à ce mécanisme est de 0,25 eV.

1. Les modèles énergétiques sont comparables (LDA) en revanche la configuration hexagonal n'est pas identique. Dans la référence, la configuration hexagonal est centrée

2. Cette configuration n'est pas représentée et correspond au symétrique de la configuration orange selon le plan (110) passant par D2 de la figure 3.10 b).

- Vers la configuration H-rouge qui permet à l'atome en position interstitiel de changer de côté de l'hexagone formé par les six atomes voisins les plus proches. L'énergie de barrière associée à ce mécanisme est de 0,03 eV.
- Vers une des trois configurations hexagonal comme H-vert, H-orange-claire ou le symétrique de la configuration H-bleu selon le plan (001) passant par D (non représenté). L'énergie de barrière associée à ce mécanisme est de 0,19 eV.

TABLE 3.1 – Liste des configurations identifiées par QMSM à partir de l'exploration du dumbbell voir figure 3.10 a). Les lettres H et D font respectivement référence à des configurations relaxées de type hexagonal ou dumbbell. Chaque ligne correspond à l'étude d'une direction, l'amplitude de déplacement minimale pour s'extraire du puits de potentiel est notée. Chaque configuration est associée à une couleur présentée sur la figure 3.10 b). La notation 'direct' indique qu'il n'existe pas d'intermédiaire entre les deux configurations, on indique alors l'énergie de barrière associée.

Atome déplacé	Config. atteinte	Magnitude en Å	Intermédiaire
<i>D</i>	H vert	1,50	H bleu
<i>D</i>	H bleu	1,50	direct (0,29 eV)
<i>D</i>	D cyan	1,50	H bleu
<i>D</i>	D orange	1,75	H gris

TABLE 3.2 – Liste des configurations identifiées par QMSM à partir de l'exploration de l'hexagonal. Les lettres H et D font respectivement référence à des configurations relaxées de type hexagonal ou dumbbell. Chaque ligne correspond à l'étude d'une direction, l'amplitude de déplacement minimale pour s'extraire du puits de potentiel est notée. Chaque configuration est associée à une couleur présentée sur la figure 3.10 c). La notation 'direct' indique qu'il n'existe pas d'intermédiaire entre les deux configurations, on indique alors l'énergie de barrière associée.

Atome déplacé	Config. atteinte	Magnitude en Å	Intermédiaire
<i>H</i>	H rouge	1,00	direct (0,03 eV)
<i>H</i>	D jaune	1,75	direct (0,25 eV)
<i>H</i>	H orange-claire	1,50	direct (0,19 eV)
<i>H1</i>	D lavande	1,50	direct (0,25 eV)
<i>H2</i>	D rose	1,50	H rouge
<i>H4</i>	D marron	1,50	H rouge

3.5.4 Discussions

Certaines amplitudes de déplacement permettant de s'extraire du puits de potentiel peuvent être considérées comme grandes. Par exemple dans le cas de l'étude de la direction permettant de passer de la configuration H-bleu à D-jaune, il est nécessaire de déplacer l'atome H de 1,75 Å (cf. table 3.2) par MS pour sortir du puits de potentiel, alors qu'en utilisant une drag-method guidée par le QMSM, le déplacement obtenu dans la partie contrainte est de 0,90 Å. Notons que la distance que doit parcourir l'atome H dans la configuration H-bleu pour atteindre la position D de la configuration D-jaune est de 0,95 Å. La déformation depuis l'atome H-bleu à 1,75 Å est illustrée sur la figure 3.13 b) en couleur violette.

La figure 3.13 a) montre, en rose, la configuration obtenue après six pas de drag-method (soit un déplacement de 0,90 Å de l'atome H par pas de 0,15 Å) et en violet la configuration obtenue après avoir appliqué les MS sur la configuration initiale (en bleu) pour placer l'atome H à 0,90 Å dans la même position. La relaxation de la configuration rose résulte en la configuration D-jaune, alors que la configuration violet retombe dans la configuration H-bleu.

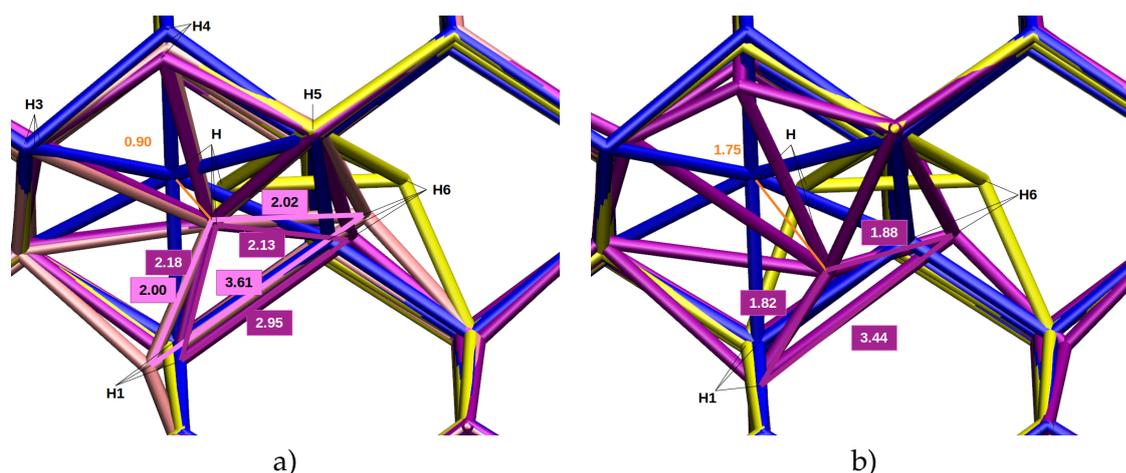


FIGURE 3.13 – Configuration induite par le déplacement de l'atome H dans la direction permettant de retrouver la configuration D-jaune à partir de la configuration H-bleu. a) Déformation obtenue pour un déplacement de l'atome H de 0,90 Å, en rose calculée par drag-method, en violet obtenue pas MS. b) Déformation obtenue à partir des MS pour une amplitude de 1,75 Å.

Pour comparer la déformation induite par le déplacement de l'atome H, calculée avec les MS ou par drag-method, nous suivons l'évolution de cinq distances caractéristiques : H-H6, H-H1, H1-H6, H6-H5 et H-H5 présentées sur la figure 3.14. Plus le déplacement de l'atome est important, plus l'écart entre les déformations par MS et drag-method est important. Pour ce cas d'étude, à partir d'une amplitude de déplacement de 0,50 Å on observe un début de divergence entre les deux courbes. Il n'est pas possible de pousser la comparaison pour des amplitudes plus grandes, puisqu'au delà de 0,90 Å, la drag-method change de puits de potentiel et retrouve la configuration D-jaune. Il est notamment intéressant de noter que la distance H1-H6 vaut 3,61 Å pour une déformation de 0,90 Å par drag method, la liaison Si-Si entre ces deux atomes existante initialement est ici très étendue, alors que pour une déformation à 0,90 Å par les MS,

cette même distance H1-H6 vaut seulement 2,95 Å (fig. 3.13 a)), ce qui ne semble pas suffisant pour casser la liaison. Notons alors que pour une déformation de 1,75 Å obtenue par les MS la distance H1-H6 vaut 3,44 Å (figure 3.13 b)), proche de la déformation de 0,90 Å par drag method. Dans cet exemple, il apparaît que certaines des déformations QMSM, les plus faibles, ne permettent pas de briser les liaisons permettant de transiter vers la configuration désirée pour ce critère énergétique. Notons cependant ici qu'en suivant le critère géométrique tel que discuté brièvement dans le paragraphe 3.1.3, la déformation QMSM à appliquer est de 1,25 Å plus proche de la valeur obtenue par drag-method.

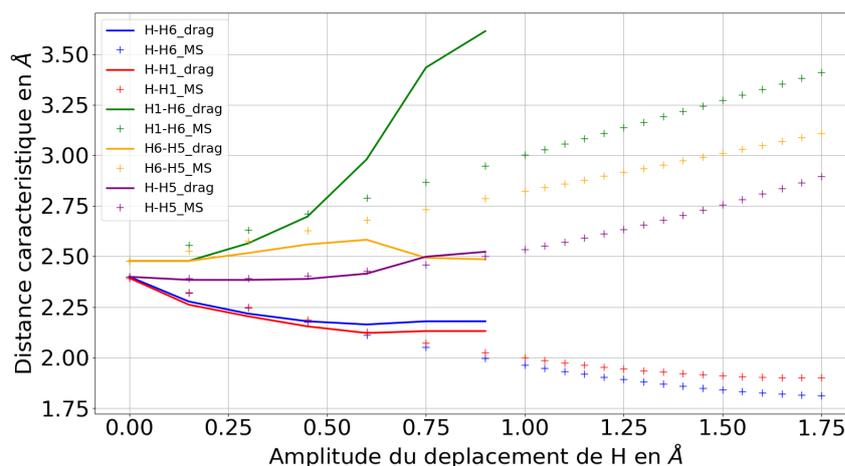


FIGURE 3.14 – Évolution des liaisons H-H6, H-H1, H1-H6, H6-H5 et H-H5 en fonction de l'amplitude de déplacement de H; en trait continu calculée par drag-method, en croix calculée à l'aide des MS.

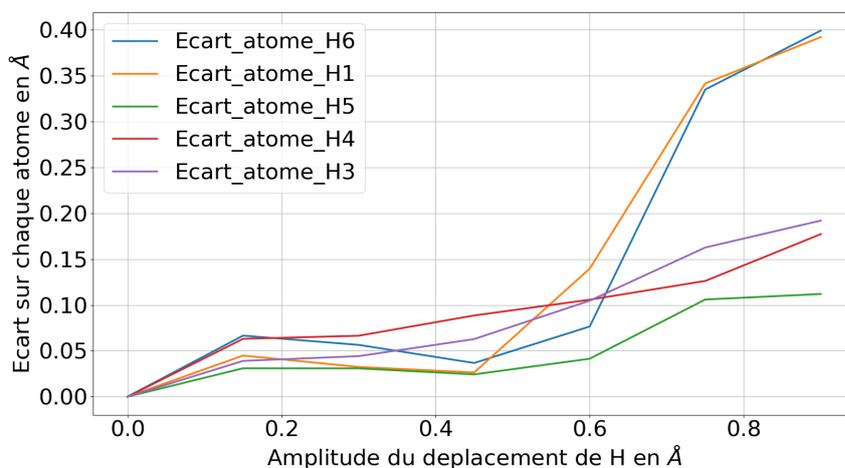


FIGURE 3.15 – Évolution de l'écart de position de l'atome entre la déformation calculée avec les MS et obtenue par drag-method, en fonction du déplacement de l'atome H. Seuls les écarts supérieurs à 0,10 Å sont représentés.

La figure 3.15 représente l'écart entre les positions atomiques pour un même atome dans les systèmes étudiés par l'approche MS ou par drag-method. Dans cette figure, seules les variations des écarts supérieures à 0,10 Å sont tracées, pour tous les autres atomes cet écart est considéré comme non significatif. Nous pouvons remarquer que les écarts importants restent localisés autour de l'atome que l'on déplace, i.e. sur les atomes H6, H1, H3, H4 et H5 premiers voisins de l'atome H (cf. figure 3.11 a) et figure 3.13). En deçà d'une amplitude de déplacement de 0,50 Å les écarts sont faibles (inférieurs à 0,10 Å), dès 0,75 Å des écarts de plus de 0,30 Å sont observés.

De la même façon que dans la partie précédente, l'étude par relaxation des déformations calculées avec les MS peut conduire à manquer un minimum intermédiaire. Dans la table 3.1, on montre que pour atteindre la configuration H-vert ou D-cyan à partir de D-jaune, il est nécessaire de passer par H-bleu. Pour retrouver cet intermédiaire, on doit réaliser une NEB entre les deux configurations ou une drag-method dans la direction proposée par le QMSM.

3.5.5 Conclusion sur le mono-interstitiel 1I

Pour l'exploration du 1I, l'exploration QMSM est parvenue à retrouver tous les mécanismes de la diffusion connus, mais aussi toutes les orientations possibles pour les deux configurations. Sur cet exemple, l'approche QMSM utilisant le critère de Keating est donc exhaustive dans son exploration des mécanismes de diffusion.

Dans cette partie, nous avons montré que l'étude par relaxation de la déformation calculée avec les MS requiert des déplacements et des déformations qui ne sont pas effectivement subits par le système. Pour cette raison, des calculs de NEB ou de drag-method sont menés pour supporter ces études et valider le chemin entre les configurations rencontrées avec le QMSM. Au final, par application successive du QMSM, de configurations en configurations, nous obtenons le chemin de migration illustré sur la figure 3.16 pour le mono-interstitiel 1I.

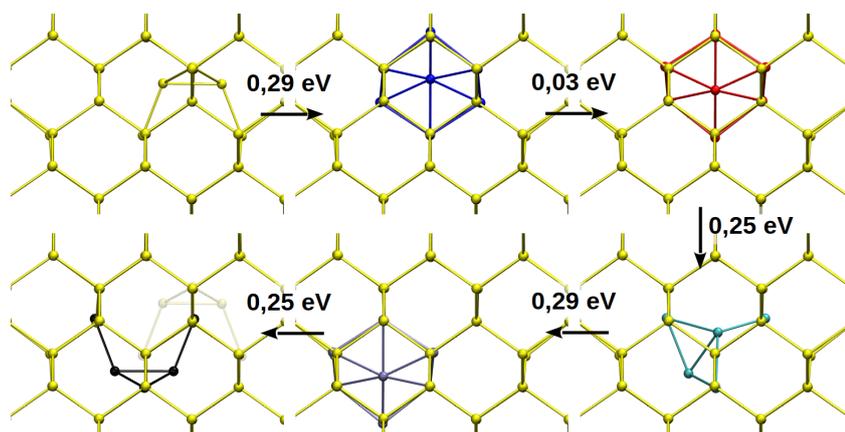


FIGURE 3.16 – Exemple de migration du mono-interstitiel 1I de silicium obtenue par application successive du QMSM. Les barrières d'activation sont données au-dessus des flèches.

Les calculs par drag-method réalisés dans les directions sélectionnées par le QMSM retrouvent systématiquement la première configuration après une barrière d'énergie. Cet élément vient confirmer la conclusion de la partie précédente : l'application progressive de la déformation permet de mieux suivre la déformation du système et ainsi de ne pas manquer d'intermédiaire.

Dans la partie suivante, les études des directions sélectionnées sera exclusivement menée par drag-method en suivant les directions retenues pas le QMSM.

3.6 Exploration d'un mécanisme de migration pour le tétra-interstitiel $4I$

3.6.1 Présentation du système

Nous nous intéressons maintenant à l'identification des mécanismes permettant la migration du tétra-interstitiel noté $4I$. Ce système a été étudié dans la littérature [65, 71]. La configuration la plus stable pour le $4I$ correspond à un regroupement de dix atomes qui s'arrangent sous la forme de deux pentagones dans deux plans parallèles. La figure 3.17 a) donne une représentation de cette configuration nommée $4I^a$. Du fait de la grande diversité des modes de diffusion du $4I^a$, plutôt que de réaliser une exploration exhaustive comme pour le $1I$, nous avons cherché un mécanisme de diffusion entre deux configurations connues. Dans cette partie sont étudiés les mécanismes permettant de passer du $4I^a$ d'une position initiale en bleu ($4I^a$ -bleu) à une position finale en rouge ($4I^a$ -rouge) voir figure 3.17 a) et b).

En passant de la configuration initiale à configuration finale du $4I^a$, un total de douze atomes de silicium sont impliqués dans le processus de migration, ces atomes sont identifiés par la suite de T1 à T12. Les atomes T6 et T12 sont initialement en position cristalline et les autres font partie du regroupement des deux pentagones. Après migration, les atomes T6 et T12 appartiennent au regroupement et finalement les atomes T1 et T7 prennent une position cristalline. On note enfin que ces configurations sont symétriques par rapport à un plan placé entre les deux pentagones.

3.6.2 Méthode

Pour guider le criblage QMSM sur la configuration $4I^a$ -rouge, nous utilisons le critère Δ_{Config} déjà mentionné (voir équation 3.1). Ce critère porte sur la différence des coordonnées des douze atomes (l correspond aux atomes T1 à T12) entre leurs positions dans la configuration déformée lors du criblage et la configuration finale $4I^a$ -rouge. Ce seul critère est utilisé tout au long de cette exploration.

Dans le but de fixer les paramètres susceptibles de faire varier la sélection des directions du QMSM, on choisit de fixer la valeur de R-explo. La table 3.3 montre le déplacement total réalisé par chaque atome durant la migration du $4I^a$. Comme nous allons le voir par la suite, il est nécessaire de tirer les atomes les uns après les autres, la migration du $4I$ passant par plusieurs configurations intermédiaires. Il a donc été choisi de réaliser le criblage pour R-explo égale à 1,50 Å, une valeur qui permet à la fois de considérer les grands mouvements réalisés pendant la migration et de rester dans des déformations d'amplitude correcte.

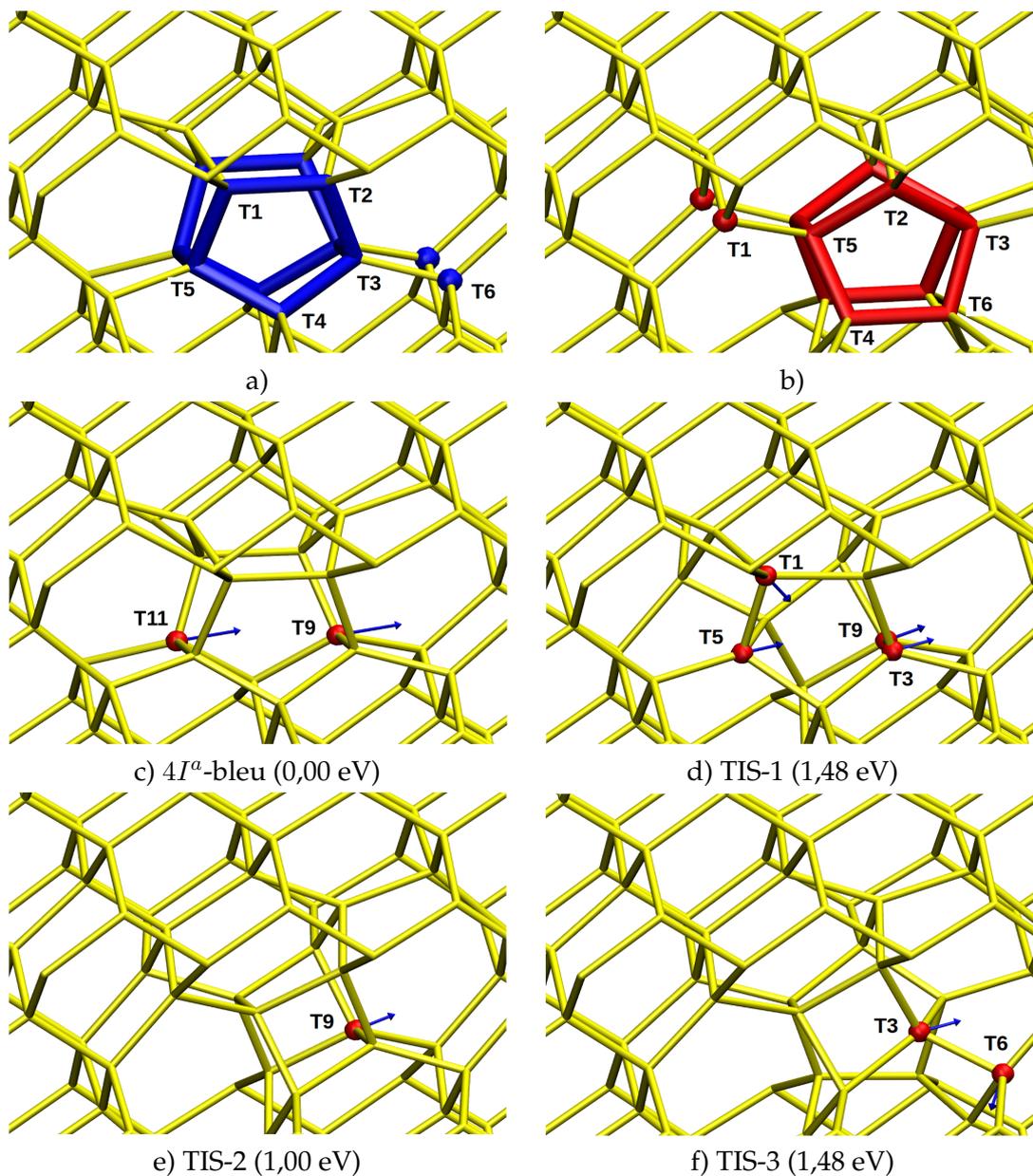


FIGURE 3.17 – a) et b) État fondamental du tétra-interstitiel $4I^a$ respectivement la configuration initiale $4I^a$ -bleu et la configuration finale $4I^a$ -rouge. La configuration $4I^a$ peut être représentée par deux pentagones adjacents. Les atomes qui participent à la diffusion sont notés T1 à T12. Par souci de clarté, un seul pentagone a été marqué, un total de 12 atomes de silicium sont impliqués dans la migration considérée. Il est possible d'identifier de manière similaire les atomes de l'autre pentagone de T7 à T12. Les figures c) d) e) et f) correspondent aux explorations QMSM des configurations intermédiaires de la migration sur différentes configurations : c) $4I^a$ -bleu, d) TIS-1, e) TIS-2 et f) TIS-3.

TABLE 3.3 – Déplacement des atomes du $4I^a$ entre les configurations $4I^a$ -bleu et $4I^a$ -rouge. Les atomes entre parenthèses correspondent à un atome symétrique de l'atome précédent.

Atome	Déplacement durant la migration en Å
T1 (T7) T6 (T12)	1,18
T2 (T8) T4 (T10)	0,78
T3 (T9) T5 (T11)	2,02

Dans cette partie, uniquement l'étude par drag-method sera utilisée, puis des NEB seront utilisées pour caractériser les résultats. Enfin, nous nous intéresserons uniquement à trouver le chemin de moindre énergie, ainsi nous explorerons en priorité les configurations nécessitant le moins d'énergie pour être atteintes.

3.6.3 Résultats

Les résultats des configurations rencontrées avec l'exploration QMSM à partir de la configuration $4I^a$ -bleu et des minima successifs rencontrés sont présentés dans la table 3.4 et illustrés sur la figure 3.17 c), d), e) et f). À noter que les configurations $4I^a$ -bleu admet un plan de symétrie, ce qui permet de réduire l'exploration sur un seul des pentagones.

TABLE 3.4 – Liste des configurations identifiées par QMSM à partir de l'exploration de $4I^a$ -bleu et des configurations successives rencontrées TIS-1, TIS-2 et TIS-3. Chaque ligne correspond à une étude de direction sur un atome à partir d'une configuration. Pour chaque nouvelle configuration présentée est fournie l'énergie totale relative du système comparée au système référence $4I^a$ et la barrière d'activation associée. Du fait que les configurations $4I^a$ -bleu et TIS-2 soient symétriques, une exploration similaire à celle présentée peut être menée sur l'atome symétrique à l'atome déplacé. Le nom de l'atome symétrique est fourni entre parenthèses.

Config. de départ	Atome déplacé	Config. atteinte (énergie en eV)	Barrière en eV
$4I^a$ -bleu	T11 (T5)	TIS-1 (1,48)	2,23
$4I^a$ -bleu	T9 (T3)	TIS-1' (0,97)	1,08
TIS-1	T5	TIS-2 (1,00)	1,28
TIS-1	T9	TIS-2' (2,07)	0,71
TIS-1	T3	TIS-2' (2,07)	0,71
TIS-1	T1	TIS-2'' (3,16)	Non-calculée ¹
TIS-2	T9 (T3)	TIS-3 (1,48)	1,76
TIS-3	T6	$4I^a$ -rouge (0,00)	0,75
TIS-3	T3	$4I^a$ -rouge (0,00)	0,75

¹ Comme l'on recherche le chemin le moins énergétique et que cette configuration requiert déjà 3,16 eV l'énergie de barrière est supérieure à cette valeur et on choisit de l'exclure, car trop coûteuse.

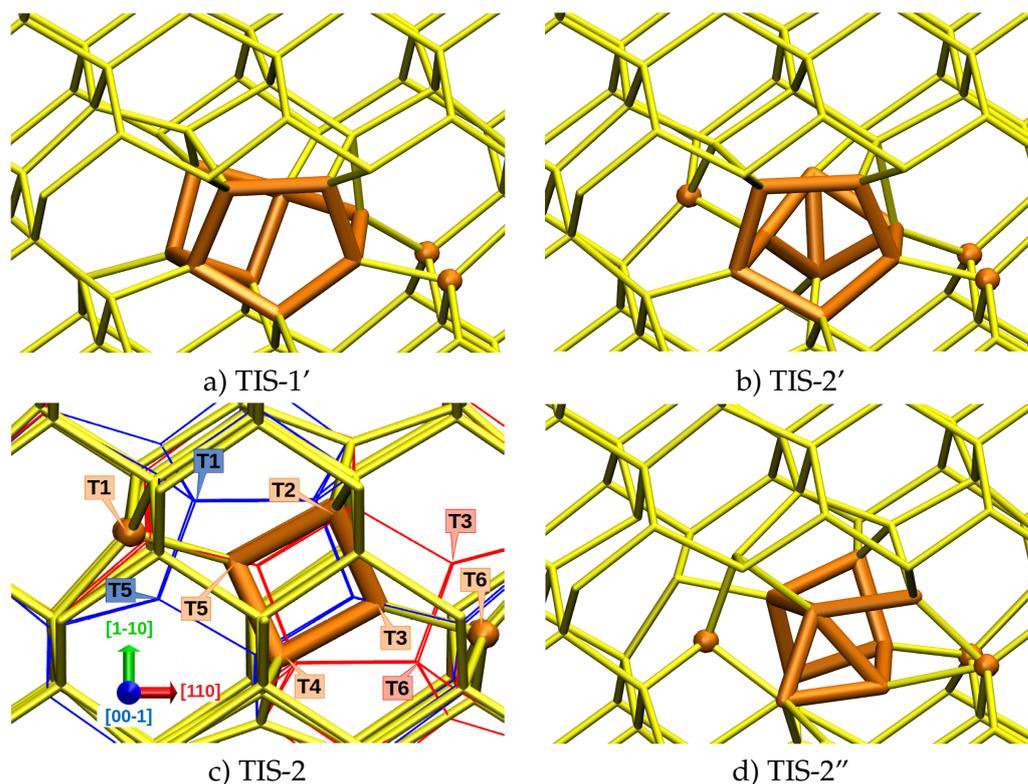


FIGURE 3.18 – Configurations métastables identifiées par le QMSM rencontrées lors de l'étude de la migration du $4I^a$. a) TIS-1' et b) TIS-2'. c) TIS-2 sur laquelle sa configuration symétrique est mise en évidence par rapport au plan de migration du défaut, en bleu la configuration de départ et en rouge la configuration finale. d) TIS-2''.

À partir de la configuration $4I^a$ -bleu, deux directions permettent de s'extraire du puits de potentiel portées par les atomes T11 et T9 (voir figure 3.17 c)). L'étude de ces directions sur les atomes T11 et T9 par drag-method permet de trouver respectivement les configurations TIS-1 et TIS-1' (figures 3.17 d) et 3.18 a)). On réalise alors des NEB entre ces configurations et la configuration $4I^a$ -bleu pour accéder aux énergies de barrière, respectivement de 2,23 et 1,08 eV.

À partir de la configuration TIS-1, quatre directions permettent de s'extraire du puits de potentiel portées par les atomes T5, T9, T3 et T1 (voir figure 3.17 d)). L'étude par drag-method permet d'atteindre trois nouvelles configurations TIS-2 en déplaçant T5, TIS-2' en déplaçant T9 ou T3 et TIS-2'' en déplaçant T1. La configuration TIS-2 (figure 3.18 c)) réduit l'énergie du système de 0,48 eV et requiert une énergie d'activation de 1,28 eV. La configuration TIS-2' (figure 3.18 b)) requiert une énergie d'activation plus faible (0,71 eV) mais augmente l'énergie du système de 0,59 eV. La configuration TIS-2'' (figure 3.18 d)) n'a pas été explorée car son énergie (3,16 eV) est considérée trop grande en comparaison des autres niveaux d'énergie.

La configuration TIS-2 joue un rôle central dans le mécanisme de migration présenté. La figure 3.18 c) permet de se rendre compte que la configuration TIS-2 se trouve entre les deux configurations $4I^a$ -bleu et $4I^a$ -rouge. Dans cette configuration, deux atomes des deux pentagones se sont replacés sur des positions cristallines, et le tétra-interstitiel prend la forme de deux losanges dans deux plans superposés. Les atomes T1 (T7) et T6 (T12) ont un rôle symétrique l'un par rapport à $4I^a$ -bleu et l'autre à $4I^a$ -rouge de même que T5 (T11) et T3 (T9).

À partir de la configuration TIS-2, une direction permet de s'extraire du puits de potentiel depuis l'atome T9 (voir figure 3.17 e)). L'étude de cette direction permet de trouver la configuration TIS-3 (voir figure 3.17 f)). Du fait des symétries, une exploration des déplacements de l'atome symétrique à T9 (T3) permet de trouver une configuration similaire à TIS-3. L'énergie d'activation pour cette transition est de 1,76 eV. La configuration TIS-3 a la même conformation que la configuration TIS-1 mais orientée différemment. Le chemin réactionnel correspond à la transition inverse à celui emprunté pour passer de TIS-1 à TIS-2.

À partir de la configuration TIS-3, deux directions permettent de s'extraire du puits de potentiel depuis les atomes T6 et T3 (voir figure 3.17 f)). Ces deux directions conduisent à la même configuration : $4I^a$ -rouge et permettent ainsi de clore le mécanisme de migration. Une énergie d'activation de 0,75 eV est requise. Le chemin réactionnel correspond à la transition inverse à celui emprunté pour passer de la configuration $4I^a$ -bleu à TIS-1.

Les configurations TIS-1' et TIS-2' ont elles aussi été explorées mais elles ne permettent pas de trouver un chemin de migration pour retrouver la configuration $4I^a$ -rouge. L'exploration à partir de ces configurations permet de dire que ces configurations ont tendance à revenir sur la configuration TIS-1 et TIS-2. Ces deux configurations correspondent à des configurations métastables qui ont des énergies de barrière faibles et reviennent facilement dans leur configuration permettant la migration de $4I^a$.

3.6.4 Discussion

La figure 3.19 illustre le chemin de moindre énergie (en noir) pour le mécanisme de migration du tétra-interstitiel. Les énergies maximales atteintes durant les études par drag-method sont également représentées (pics colorés).

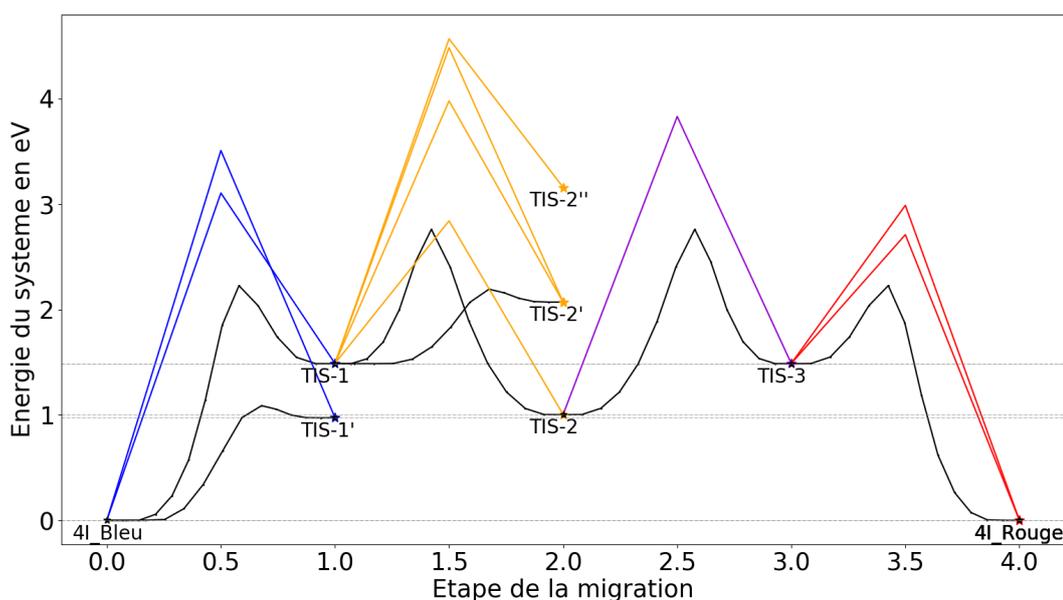


FIGURE 3.19 – En noir, le chemin d'énergie minimum de la migration du $4I$ obtenu après calcul des barrières d'activation à l'aide de la NEB. L'étude par drag-method est aussi illustrée par les pics en couleur.

Dans tous les cas, l'estimation de l'énergie d'activation par drag-method est plus élevée que la valeur obtenue par NEB. Une fois encore, ces méthodes sont différentes dans les contraintes qu'elles imposent au système. Nous allons illustrer cela en prenant pour exemple la déformation induite par le déplacement de l'atome T3 permettant de passer de la configuration TIS-3 à I_4^a -rouge.

La figure 3.20 permet d'illustrer les différences de mouvements d'atomes entre le criblage QMSM (figure 3.20 a)), le mouvement calculé par drag-method associé à la direction retenue par ce criblage (figure 3.20 b)), et le chemin proposé lors du calcul de NEB (figure 3.20 c)). En bleu sur la figure 3.20 a) le mouvement calculé à l'aide des MS ayant conduit à retenir cette direction d'étude est représenté : l'atome T3 est déplacé de 1,50 Å selon la flèche bleue et le système se déforme selon les flèches cyan (notamment sur les atomes T4 et T6). En rouge et orange sur la figure 3.20 b), l'étude de la direction bleue (qui est la même que la direction rouge) par drag-method. Lorsqu'une inversion de force a lieu sur l'une des composantes de T3 (au bout de la flèche rouge), le système est alors relaxé en relâchant la contrainte sur l'atome T3 et les mouvements des atomes suivent les flèches oranges. En vert sur la figure 3.20 c), le mouvement imposé par l'utilisateur lors de la NEB.

Une nouvelle fois, ces trois méthodes très différentes ne traitent pas de façon identique le chemin emprunté par les atomes. Maintenant que nous connaissons le chemin entre la configuration TIS-3 et I_4^a -rouge, nous identifions clairement le mouvement des atomes à réaliser, comme illustré dans le cas de la NEB (chemin considéré comme optimisé) qui déplace les atomes T3 et T6 dans deux directions colinéaires mais de sens opposé (flèche verte sur T3). Sur cette base, observons par exemple le criblage QMSM portant sur l'atome T3 : le mouvement de l'atome T6 est correctement retranscrit, tel que sur le chemin considéré comme optimisé, mais pas le mouvement de l'atome T4. Il en est de même pour la drag-method. Hors, le déplacement en contraignant uniquement l'atome T3 dans une direction QMSM (proche à celle de la flèche verte sur T3) a plutôt tendance à repousser l'atome T6 dans une autre direction (flèche cyan sur T6). Bien que finalement, les deux mouvements (MS et drag-method) permettent d'obtenir la configuration I_4^a -rouge, la barrière obtenue est ainsi surestimée : 1,22 eV pour la drag-method vs 0,75 eV pour la NEB.

Notons encore que sans l'identification par le QMSM de la configuration finale, le chemin proposé pour le calcul de NEB n'aurait pas pu être construit. Il faut donc bien comprendre que le déplacement qui permet au QMSM de s'extraire du puits de potentiel ne correspond pas systématiquement au mouvement optimal pour passer d'une configuration à une autre. Le QMSM permet de fournir à la NEB la configuration finale à atteindre et la NEB permet d'optimiser le chemin réactionnel entre les deux configurations ainsi révélées.

Cette discussion permet aussi de mieux délimiter l'hypothèse réalisée dans la partie 1.4 selon laquelle cribler les déformations induites par chaque atome dans toutes les directions de l'espace permet une exploration représentative du système. Dans le chapitre 3.7 nous présenterons des pistes pour améliorer cet aspect.

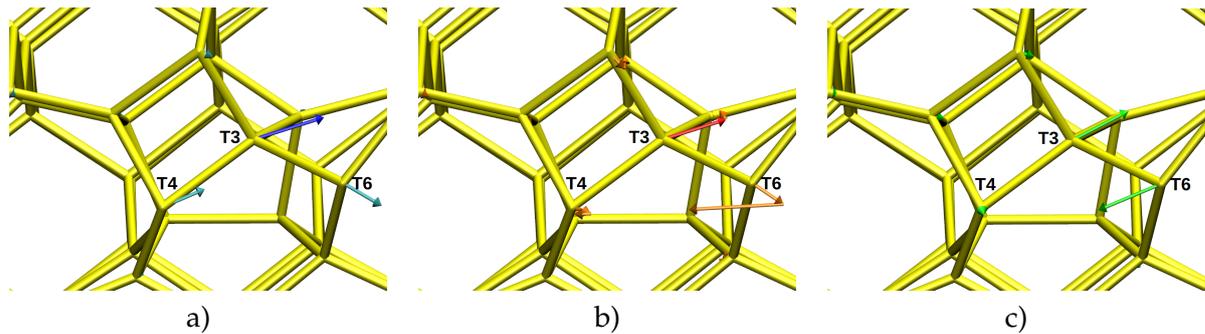


FIGURE 3.20 – Configuration TIS-3 sur laquelle les mouvements des atomes pour obtenir la configuration I_4^a -rouge sont matérialisés par des flèches : a) En bleu, la direction optimisée trouvée par le criblage QMSM sur l'atome T3. En cyan la déformation induite par le déplacement de 1,50 Å de T3 selon la direction bleu. b) En rouge, le déplacement imposé sur l'atome T3 lors de l'étude par drag-method. En orange, la réponse du système au cours de la drag-method. Après un déplacement de 1,35 Å (au bout de la flèche rouge), on retire la contrainte sur T3 et on relâche le système les atomes suivent alors les flèches oranges. c) En vert, le mouvement proposé à la NEB pour relier la configuration initiale et la configuration trouvée avec le QMSM.

3.6.5 Conclusion sur le tétra-interstitiel $4I^a$

Le chemin réactionnel de migration que nous proposons (voir figure 3.19) permet donc en quatre étapes de faire migrer le $4I^a$ avec un barrière énergétique maximale de 2,76 eV, en deux temps depuis le minimum intermédiaire TIS-1 avec une barrière de 1,48 eV, puis 1,28 eV pour franchir la barrière énergétique entre TIS-1 et TIS-2. Le mécanisme consiste à faire migrer un à un les différents atomes formant les pentagones. Ces résultats peuvent être mis en comparaison avec les études Réf. [65, 3]. L'étude [3] réalise une exploration autour de la configuration $4I^a$ et retrouve les configurations TIS-1 et TIS-1'. L'étude [65] analyse la formation du $4I^a$ à partir de la combinaison du tri-interstitiel et du mono-interstitiel. Pour que le défaut $4I^a$ migre en passant par une configuration tri-interstitiel et mono-interstitiel, une barrière énergétique d'au moins 2,92 eV [65] est nécessaire ; 0,92 eV pour passer du $4I^a$ à une configuration appelée I_4 -chain et 2,00 eV pour une dissociation en tri-interstitiel et mono-interstitiel.

Enfin, le QMSM associé à la drag-method a montré son efficacité pour l'exploration d'un mécanisme précis dans un système cristallin complexe en réduisant de façon importante le nombre de directions et d'atomes à étudier. Le mécanisme de migration proposé est cohérent avec la littérature et l'emploi de la NEB permet de caractériser les barrières d'activation du mécanisme.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre le couplage QMSM a été appliqué à des systèmes cristallins pour étudier la migration de défauts. C'est la première fois que les MS sont appliqués à un système de ce type. Nous avons pu vérifier que notre approche respecte les symétries du système, ce qui permet de réduire l'exploration.

Un critère énergétique similaire à un champ de force basé sur le formalisme de Keating a été utilisé dans le but de sélectionner les déformations qui minimisent l'énergie de déformation. Ce critère permet d'explorer le système sans présupposer d'informations *a priori* sur son évolution et sans orienter l'exploration vers une géométrie donnée. Nous avons présenté les multiples paramètres qui influencent ce critère et principalement R-explo qui correspond à l'amplitude du déplacement de l'atome exploré.

L'étude de la migration de la mono-lacune et du mono-interstitiel permettent de retrouver les mécanismes de migration du défaut. L'étude de la direction identifiée par le QMSM peut être réalisée par relaxation de la structure déformée ou par drag-method. Nous avons pu voir que la drag-method permet de ne pas manquer d'intermédiaire. Malgré une augmentation du coût en calcul, la drag-method semble donc être une façon plus rigoureuse pour appliquer la déformation dans la direction sélectionnée par le QMSM par rapport au calcul visant à multiplier la déformation calculée à partir des MS par l'amplitude de déplacement. Afin d'être représentatif pour l'exploration du système, il est nécessaire de réaliser l'exploration sur chaque configuration rencontrée, pour plusieurs valeurs de R-explo et sur tous les atomes au voisinage de la zone étudiée. Pour ces deux systèmes, le QMSM a permis de retrouver la liste exhaustive des configurations et des mécanismes de migration du défaut en réduisant l'exploration aux directions les plus pertinentes.

Enfin, l'exploration d'un mécanisme précis dans le cas du tétra-interstitiel entre deux configurations connues a permis de retrouver un chemin réactionnel probable. Cet exemple montre à nouveau la capacité du QMSM à orienter l'exploration selon le besoin de l'utilisateur ainsi que sa capacité à réduire l'exploration aux déformations les plus pertinentes et de proposer des directions préférentielles de façon immédiate. L'utilisation de calculs NEB permet d'optimiser le chemin réactionnel entre la configuration d'origine et la configuration mise en évidence par le QMSM.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est de proposer une nouvelle méthodologie permettant de guider l'exploration du paysage énergétique afin de limiter le coût associé et de proposer des directions pertinentes "à l'aveugle". Nous avons pour cela utilisé les Modes Statiques pour explorer de façon rapide et systématique la réponse d'un système en réponse à une contrainte. Des calculs de relaxation ou de drag-method permettent ensuite d'étudier les effets des contraintes proposées par les Modes Statiques et sélectionnées selon un critère donné, ce qui permet de limiter l'utilisation de calculs *ab initio* aux stratégies les plus pertinentes.

Dans ce manuscrit, le couplage QMSM a été appliqué sur plusieurs systèmes dans le but d'évaluer ses performances et de proposer un protocole de calcul. Une première application des mécanismes de greffage d'une molécule modèle d'ADN sur une surface d'alumine a permis de montrer l'utilité d'un critère paramétrable par l'utilisateur pour sélectionner la région d'intérêt. Plus particulièrement, à partir des configurations d'une précédente étude [44] le QMSM est parvenu à trouver un chemin réactionnel non-intuitif pour lequel il est nécessaire de briser une liaison hydrogène. Cependant, ce mécanisme de greffage initialement retenu ne correspond pas à celui le plus probable du fait de la présence de barrières énergétiques importantes. Ainsi, un critère portant sur un groupe d'atome (plutôt que sur une liaison comme c'est le cas pour le mécanisme précédent) permet plus de flexibilité au système et trouve un chemin réactionnel avec des barrières énergétiques plus faibles. Ce second mécanisme permet de faire migrer un atome d'hydrogène vers la surface en utilisant plusieurs atomes d'oxygène afin de ne briser à aucun moment la liaison hydrogène.

Une seconde étude sur la migration de défauts dans une matrice de silicium a permis d'aborder un nouveau type de critère, basé sur l'énergie du système. Cette étude a montré que le QMSM respecte les symétries du système sur lequel il est appliqué. Cette étude a aussi permis de montrer le caractère exhaustif du couplage QMSM et d'apporter une nuance quant à l'utilisation de relaxation pour la phase d'étude des directions retenues. Dans le but de réaliser une exploration sans *a priori*, nous avons élaboré un critère de la forme d'un champ de force basé sur le formalisme de Keating dans le but de calculer l'énergie de déformation associée au déplacement de l'atome. Ainsi, les mécanismes explorés ne sont pas biaisés pour répondre à une contrainte géométrique, mais pour minimiser une énergie de déformation. Ce critère a permis d'explorer la mono-lacune et le mono-interstitiel. Ce critère de Keating dépend de l'amplitude de déplacement de l'atome criblé. Nous avons donc réalisé une analyse fine du criblage pour

une amplitude de déplacement variable et montré que l'étude par relaxation des déformations calculées à partir de MS ne permet pas systématiquement de trouver les mêmes minima que par drag-method. Suite à cela, nous avons généralisé l'emploi de la drag-method pour la phase d'étude des directions retenues par le QMSM. Pour le mono-interstitiel, l'exploration QMSM guidée par le critère de Keating a permis de retrouver toutes les configurations et mécanismes de migration connus, montrant sur un exemple concret que le couplage QMSM peut être exhaustif. Enfin, nous avons réalisé l'exploration du tétra-interstitiel pour trouver un mécanisme précis et ainsi vérifier sur un second exemple qu'un critère portant sur un groupe d'atomes permet de retrouver un chemin réactionnel en réduisant l'exploration aux régions pertinentes et en respectant la flexibilité du système.

Enfin une troisième application sur l'adsorption et la désorption d'une molécule modèle d'amine sur une surface d'oxyde de titane a permis de mettre en évidence l'apport du QMSM pour guider des drag-method. Plus particulièrement la drag-method classique permet de ne pas contraindre deux coordonnées de l'atome déplacé alors que la drag-method guidée par le QMSM nécessite de bloquer les trois coordonnées pour garder la cohérence de la direction. Outre le fait que le QMSM permet d'identifier les directions les plus intéressantes, il facilite l'extraction du système de régions plateaux pour lesquelles l'énergie du système évolue peu.

Nous avons décrit dans ce manuscrit deux méthodes pour étudier les directions proposées par le QMSM : la relaxation des déformations calculée avec les MS et la drag-method suivant les directions proposées par les MS. La drag-method est la méthode la plus sûre pour obtenir tous les minima intermédiaires. Cependant, la relaxation permet de réduire le temps de calcul. Ainsi, utiliser les déformations calculées avec les MS pour explorer le paysage énergétique est une bonne solution pour s'extraire du puits de potentiel, mais il est nécessaire de valider le chemin réactionnel en utilisant par exemple la méthode NEB.

Au fur et à mesure de nos calculs, nous avons pu établir que la procédure la plus adéquate pour obtenir des résultats précis est la suivante : i) utiliser les MS pour calculer les déformations locales du système (d'amplitude inférieure à 1,00 Å), ii) selon les besoins, soit utiliser la relaxation de la déformation calculée à partir des MS, si l'objectif est uniquement de s'extraire du puits de potentiel et que les déplacements engendrés sont de l'ordre de 1,00 Å, soit utiliser la drag-method pour explorer la direction retenue par le QMSM, si on s'intéresse au chemin réactionnel, iii) valider le chemin réactionnel emprunté à l'aide d'un calcul NEB.

Plusieurs perspectives de développement sont envisagées pour la suite :

- Optimiser le processus de criblage. L'utilisation d'un maillage déterminé (bien que paramétrable) demeure lourde. Dans le but d'accélérer le calcul qui détermine les directions optimales, il est possible d'envisager d'utiliser un algorithme de minimisation plutôt qu'un échantillonnage discret. Cette stratégie pourrait ainsi permettre d'accélérer le processus de sélection du QMSM et ainsi améliorer l'ergonomie d'utilisation du programme. Par ailleurs, même si c'est un aspect purement opérationnel, un gain de temps substantiel pourrait être obtenu si la phase de criblage était parallélisée.

- Nous avons rencontré des cas où le déplacement d'un atome unique ne permet pas de rendre compte de mouvements corrélés d'atomes. Il est possible d'envisager d'utiliser les MS pour calculer la déformation induite par le déplacement de plusieurs atomes. Cependant utiliser la même approche que celle présentée dans ce manuscrit (maillage discret) ne semble pas adéquat, car le calcul passerait d'une complexité linéaire à quadratique et le caractère rapide du couplage QMSM serait perdu. Une piste serait d'analyser les MS pour identifier des atomes provoquant des mouvements corrélés, c'est-à-dire d'identifier, dans les MS de A, les directions qui déplacent l'atome B dans la même direction que le mode statique de B déplace l'atome A.
- Nous avons principalement étudié les directions sélectionnées à l'aide de relaxation. Il pourrait être pertinent de coupler le QMSM avec d'autres méthodes d'exploration, comme par exemple la méthode ARTn. ARTn explore des directions aléatoires pour s'extraire du puits de potentiel, l'exploration étant considérée représentative lorsqu'un grand nombre de directions a été testé. Les directions sélectionnées par le criblage QMSM pourraient servir de données d'entrée pour l'exploration de ARTn et ainsi accélérer l'exploration en réduisant le nombre de directions à tester pour être représentatif.
- Enfin, l'idée d'automatiser la boucle QMSM et principalement l'étape d'étude des directions pour réduire le coût en ressource humaine a été discutée. Cependant, dans le cadre de la thèse, nous avons préféré garder un contrôle manuel sur les calculs *ab initio* lancés.

Enfin, nous avons décrit dans ce manuscrit une nouvelle approche que nous pensons prometteuse pour l'exploration du paysage énergétique de tout type de système. Les exemples présentés montrent le potentiel et les aboutissants du couplage QMSM. Le code utilisé évolue encore et les bases de l'approche sont d'ores et déjà opérationnelles. Le couplage QMSM facilite la mise en œuvre de l'exploration du paysage énergétique, permet de réduire l'appel aux calculs *ab initio* aux régions les plus pertinentes et s'adapte aux besoins de l'utilisateur.

Calcul des Modes Statiques

Extrait et adapté de la thèse de M. Brut [72].

Le calcul des modes statiques est basé sur la matrice hessienne qui contient les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées atomiques. Les éléments de cette matrice peuvent être déterminés par un calcul, quantique ou classique, de l'énergie, en fonction de la taille du système à traiter, ou encore de la précision voulue. Un calcul préalable d'énergie totale est donc nécessaire pour fournir les deux éléments de base à la résolution des modes statiques : la matrice hessienne H et les coordonnées atomiques de la molécule étudiée.

L'énergie totale E peut être développée en série entière, comme dans l'équation suivante A.1 :

$$E = E_0 + H_{i,j}x_i x_j + K_{i,j,k}x_i x_j x_k + L_{i,j,k,l}x_i x_j x_k x_l \dots \quad (\text{A.1})$$

où les $H_{i,j}$ sont les éléments de la matrice hessienne. Les matrices K, L, ... représentent les dérivées d'ordres supérieurs de l'énergie, soit la contribution anharmonique, et x_i les coordonnées cartésiennes des déplacements atomiques pour une configuration à l'équilibre d'énergie E_0 . La version actuelle du code se place dans l'approximation harmonique, seule la matrice hessienne H est prise en compte.

Le vecteur force, gradient de l'énergie, peut alors s'écrire à l'aide des termes de la matrice H :

$$-F_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} = \sum_j H_{i,j} x_j \quad \begin{array}{l} F_i \quad \text{Vecteur force sur l'atome } i \\ x_i \quad \text{Vecteur déplacement sur l'atome } i \end{array} \quad (\text{A.2})$$

Afin d'éliminer les trois translations et les trois rotations qui laissent la molécule invariante, trois atomes (n_i, n_j, n_k) sont fixés respectivement en translation, en azimut et en longitude. On obtient alors une matrice de taille $(3N_{atm} - 6) * (3N_{atm} - 6)$. N_{atm} étant le nombre d'atomes dans le système.

A ce stade, deux approches peuvent être envisagées pour résoudre le problème. A l'équilibre et en l'absence de forces extérieures, tous les déplacements x_j sont nuls. En appliquant une force sur un seul atome dans une direction x, y, z donnée, c'est-à-dire, en faisant disparaître toutes les forces F_i exceptée une, on peut alors trouver les déplacements x_j en résolvant le système d'équations (A.2). Les déplacements sont alors normés à la force appliquée.

Une autre façon d'aborder le problème est de considérer un déplacement donné x_l , résultant de l'application de la force associée F_l , les déplacements sont alors normés au déplacement x_l .

Les deux approches sont équivalentes. La seconde présente néanmoins certains avantages : d'une part, elle peut se transposer plus aisément en coordonnées internes, associées aux coordonnées généralisées dans le formalisme Lagrangien. Par ailleurs, elle permet d'éviter le calcul direct des forces de répulsion entre atomes proches, difficiles à estimer.

Nous choisissons donc d'adopter la seconde approche : x_l est associé à la contrainte de Lagrange, F_l agit comme une force de réaction dont la connaissance n'est pas nécessaire dans le formalisme Lagrangien.

Dans un premier temps, la l^{ieme} ligne de la matrice hessienne associée à la contrainte F_l est éliminée du système d'équations (A.2). Il en va de même pour la l^{ieme} colonne, contenant tous les termes en x_l . En nommant cette colonne B, et A le reste de la matrice $(3N_{atm} - 7) * (3N_{atm} - 7)$, il nous reste alors à résoudre le système $A.X + B = 0$, où le vecteur X contient les déplacements atomiques imposés par la contrainte.

Nous avons choisi la méthode itérative de Gauss-Seidel, bien adaptée au traitement de ce problème. En effet, outre une convergence rapide, cette méthode présente l'avantage de nécessiter peu de stockage, et donc d'engendrer peu de perte d'information et d'accumulation d'erreur. Elle convient donc particulièrement bien au calcul des déformations et de leur propagation, même faible, loin de la source d'excitation.

Cette méthode repose sur un calcul itératif, x_{k+1} est calculé à partir de $x_k = (x_1^k \dots x_n^k)$ avec la relation A.3 :

$$x_i^{k+1} = \frac{B_i - \sum_{j=1}^{i-1} A_{ij}x_j^{k+1} - \sum_{j=i+1}^n A_{ij}x_j^k}{A_{ii}} \quad (A.3)$$

La suite des vecteurs x_{k+1} converge vers la solution du système avec une erreur ϵ faible, le critère d'arrêt est alors A.4 :

$$\max |x_i^k - x_i^{k+1}| < \epsilon \quad (A.4)$$

La solution X du système, c'est-à-dire la déformation moléculaire correspondant à une contrainte spécifique, est appelée un "mode statique". Ainsi calculé, le mode statique déterminé est normé au déplacement x_l . Par conséquent, en faisant appel au système (A.2), la l^{ieme} équation peut être utilisée pour déterminer la force de réaction F_l , à laquelle le mode peut être également normé par la suite.

Ainsi pour chaque atome (excepté les atomes fixés en translation, azimuth et longitude) on obtient trois Modes Statiques. Chaque Mode Statique (noté $MS_i[x,y,z]$) représente la déformation induite par le déplacement élémentaire de l'atome i dans la direction x, y ou z.

En combinant les trois modes statiques MS_i d'un atome, on est capable de connaître la déformation de tout le système due au déplacement de l'atome i dans n'importe quelle direction.

Enfin, l'énergie E associée à la déformation peut être calculée à l'aide de l'équation A.5 :

$$E = \sum_{i,j} H_{i,j}x_ix_j \quad (A.5)$$

Plus d'informations sont disponibles dans la thèse de M. Brut [72] (chapitre 3 et Annexe-D).

Détails des calculs

Systèmes DAE/surface

Les calculs sont réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une fonctionnelle de type revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE), utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle qu'implémentée dans VASP5.4.4. Les pseudopotentiels sont de type *Projector Augmented Wave* (rPBE-PAW) [73, 74]. Une correction des forces de van der Waals, employant la méthode "Becke-Johnson" (DFT-D3) [75, 76] est utilisée. Une énergie de coupure de 400 eV est utilisée pour définir le nombre d'ondes planes utilisées. Une correction dipolaire est introduite et orientée le long du vecteur normal au plan de la surface. L'optimisation de la géométrie est réalisée avec des critères de convergence de 10^{-5} eV pour l'énergie du système et de 10^{-5} eV/Å pour les forces sur les atomes. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille $2 \times 2 \times 1$ centrée en Γ .

La surface de TiO_2 est modélisée selon la structure périodique de l'anatase avec une orientation (101). La maille unitaire est répétée deux fois selon la direction [10-1] et une seule fois selon la direction [010]. Un vide de 33 Å est ajouté dans la direction du vecteur normal à la surface. La super-cellule finale mesure $10,3 \times 7,6 \times 43$ Å³ avec une surface de 78,28 nm², et est composée de 24 atomes de titane et 48 atomes d'oxygène. Pour simuler le volume d'oxyde sous la surface, les atomes d'oxygène et de titane composant les deux couches inférieures sont maintenus fixes. Aux 72 atomes du substrat, on ajoute une ou deux molécules de DAE soit 8 atomes d'hydrogène, 2 atomes de carbone et 2 atomes d'azote par molécule de DAE. Au total le système se compose de 84 atomes dont 60 libres de relaxer pour une molécule de DAE ou 96 atomes dont 72 libres de se relaxer pour deux molécules de DAE.

La phase du criblage QMSM est réalisée avec un échantillonnage homogène de 600 directions et un rayon d'exploration de 1,00 Å. Les critères utilisés pour choisir les directions optimales dépendent du mécanisme étudié et sont décrits dans la partie 1.6.

Deux approches sont possibles pour l'étude de ces directions. L'approche par relaxation des déformations induites par les déplacements sélectionnés est réalisée pour une amplitude croissante de 1,00 Å, 1,50 Å et 2,00 Å. L'approche par drag-method est effectuée en déplaçant l'atome, selon la direction sélectionnée par le QMSM, de 0,15 Å entre chaque pas de calcul. Lorsqu'une composante de force sur l'atome déplacé change de signe, la configuration est alors relaxée en relâchant la contrainte sur cet atome. La méthode *Climbing-Image Nudged Elastic Band*

(CI-NEB) [77] est utilisée pour déterminer les barrières d'énergie des mécanismes identifiés. Le chemin entre ces minima est discrétisé en huit images.

Systèmes ADN/surface

Les calculs sont réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une fonctionnelle de type revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE), utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle qu'implémentée dans VASP5.4.4. Les pseudopotentiels sont de type *Projector Augmented Wave* (rPBE-PAW) [73, 74]. Une correction des forces de van der Waals, employant la méthode "Becke-Johnson" (DFT-D3) [75, 76] est utilisée. Une énergie de coupure de 500 eV est utilisée pour définir le nombre d'ondes planes utilisées. Une correction dipolaire est introduite et orientée le long du vecteur normal au plan de la surface. L'optimisation de la géométrie est réalisée avec des critères de convergence de 10^{-6} eV pour l'énergie du système et de 10^{-4} eV/Å pour les forces sur les atomes. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille $2 \times 2 \times 1$ centrée en Γ .

La surface d'alumine Al_2O_3 a été modélisée selon une structure de type corindon périodique avec une orientation (0001). La maille unitaire est répétée en $4 \times 2 \times 2$ dans les trois directions de x, y et z de l'espace. Un vide de 25 Å est ajouté dans la direction du vecteur normal à la surface. La super-cellule finale mesure $19,057 \times 16,503 \times 34$ Å³ avec une surface de 3,145 nm², et est composée de 96 atomes d'aluminium, 160 atomes d'oxygène et 37 atomes d'hydrogène. Pour simuler le volume d'oxyde sous la surface, les atomes d'oxygène et les atomes d'aluminium de la couche inférieure sont maintenus fixes. Aux 293 atomes du substrat, on ajoute les 36 atomes de la 2'-desoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP), soit un total de 329 atomes dont 180 libres de relaxer.

La phase du criblage QMSM est réalisée avec un échantillonnage homogène de 600 directions et un rayon d'exploration de 1,00 Å. Les critères utilisés pour choisir les directions optimales dépendent du mécanisme étudié et sont décrits dans le chapitre 2.

Deux approches sont possibles pour l'étude de ces directions. L'approche par relaxation des déformations induites par les déplacements sélectionnés est réalisée pour une amplitude croissante de 1,00 Å, 1,50 Å et 2,00 Å. L'approche par drag-method est effectuée en déplaçant l'atome, selon la direction sélectionnée par le QMSM, de 0,20 Å entre chaque pas de calcul. Lorsqu'une composante de force sur l'atome déplacé change de signe, la configuration est alors relaxée en relâchant la contrainte sur cet atome. La méthode CI-NEB [77] est utilisée pour déterminer les barrières d'énergie des mécanismes identifiés. Le chemin entre ces minima est discrétisé en huit images.

Systèmes silicium

Les calculs sont réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une approche Perdew-Zunger de type approximation de la densité locale (LDA) telle qu'implémentée dans le code Quantum Espresso [19]. Un "smearing" de 0,004 Rydberg est utilisé. Une énergie de coupure de 20 Rydberg est utilisée pour définir le nombre d'ondes planes utilisées. L'optimisation de la géométrie est réalisée avec des critères de convergence de 10^{-6} eV pour

l'énergie du système et de 10^{-5} eV/Å pour les forces sur les atomes. Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin seul le point gamma a été utilisé.

La super-cellule cubique de silicium mesure $30,61 \times 30,61 \times 30,61$ Å³ a été modélisée avec 216 atomes de silicium en configuration cristalline. Pour la mono-lacune et le mono-interstitiel, un atome est retiré et ajouté au système respectivement. Pour le tétra-interstitiel, quatre atomes sont ajoutés. Les atomes en bord de boîte sont fixes pour éviter que le système ne se décale lors des phases de relaxations contraintes.

La phase du criblage QMSM est réalisée avec un échantillonnage homogène de 1100 directions afin de respecter les symétries du système. Plusieurs rayons de criblage sont utilisés, 1,00 Å, 1,25 Å, 1,50 Å, 1,75 Å et 2,00 Å. Les critères utilisés pour choisir les directions optimales dépendent du mécanisme étudié et sont décrits dans le chapitre 3.

Deux approches sont possibles pour l'étude de ces directions. L'approche par relaxation des déformations induites par les déplacements sélectionnés est réalisée pour une amplitude croissante de 1,00 Å, 1,25 Å, 1,50 Å, 1,75 Å et 2,00 Å. L'approche par drag-method est effectuée en déplaçant l'atome, selon la direction sélectionnée par le QMSM, de 0,15 Å entre chaque pas de calcul. Lorsqu'une composante de force sur l'atome déplacé change de signe, la configuration est alors relaxée en relâchant la contrainte sur cet atome. La méthode CI-NEB [77] est utilisée pour déterminer les barrières d'énergie des mécanismes identifiés. Le chemin entre ces minima est discrétisé en quatorze images.

Autres résultats obtenus pour le système ADN/surface

Le but de cette annexe est de donner un aperçu de la multiplicité des configurations rencontrées lors de l'exploration du système ADN/surface présenté dans le chapitre 2. Les figures C.1 et C.2 compilent toutes les configurations identifiées par l'approche QMSM discutées dans ce chapitre, ainsi que les calculs NEB associées. La complexité du système et la multiplicité des configurations possibles sont dues aux atomes d'hydrogène du groupe PO_4H_2 qui peuvent adopter des positions variées sans changer de façon importante la position des autres atomes du système. Comme vu dans le chapitre 2, HOP2 peut se lier à trois différents atomes d'oxygène de la surface O-97, O-115 et O-131. Dans cette annexe, les configurations H, I et J font respectivement référence aux configurations pour lesquelles HOP2 est lié à O-97, O-115 et O-131. Pour chacun de ces trois cas, HOP3 peut adopter plusieurs orientations, les différentes versions de chaque configuration sont identifiées, par exemple I, I' et I''.

La figure C.2 n'est pas exhaustive et constitue un échantillon des configurations possibles. Cette complexité justifie le besoin d'utiliser des méthodes, telle que l'approche QMSM, pour orienter l'exploration et éviter de se perdre dans la multiplicité des configurations rencontrées.

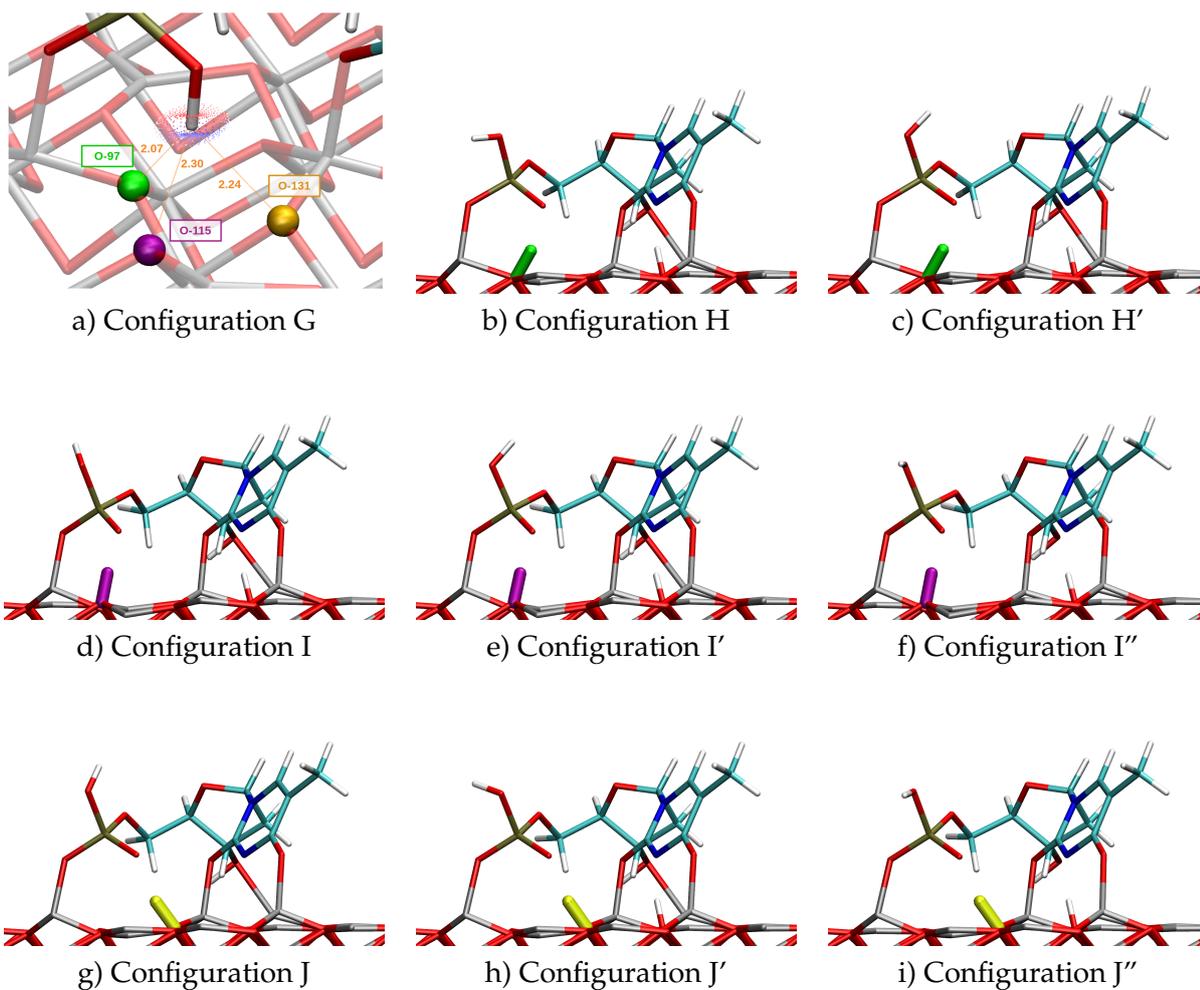


FIGURE C.1 – a) Configuration G qui permet d'identifier les trois sites possible pour que HOP2 ce greffe à la surface. b) et c) configurations rencontrées permettant à HOP2 de se lier à O-97. d), e) et f) configurations rencontrées permettant à HOP2 de se lier à O-115. g), h) et i) configurations rencontrées permettant à HOP2 de se lier à O-131.

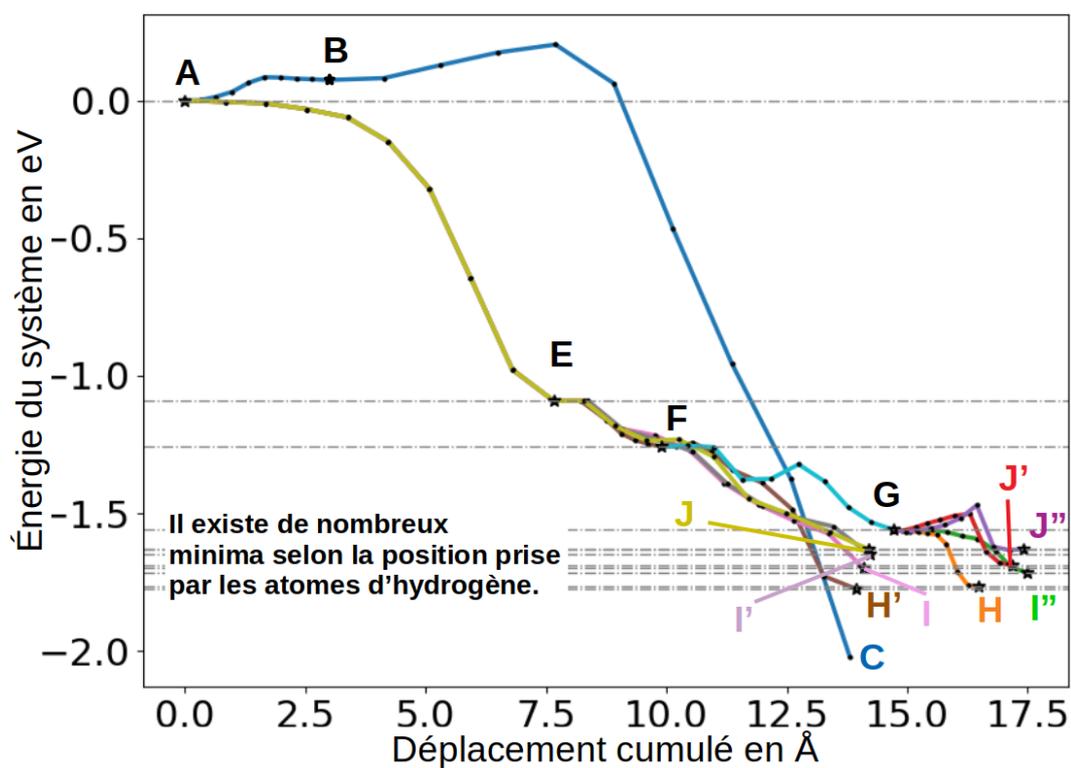


FIGURE C.2 – Compilation de toutes les configurations rencontrées durant l’exploration QMSM. Des NEB sont réalisées entre chaque configuration. Les lettres A, B, C, E, F, G, H correspondent aux configurations des mécanismes principaux présentées dans le chapitre 2. Les lettres H, I et J font référence aux configurations pour lesquelles HOP2 est respectivement lié à O-97, O-115 et O-131. L’ensemble des configurations est présenté sur la figure C.1.

Bibliographie

- [1] M. Brut, A. Estève, G. Landa, G. Renvez, and M. Djafari Rouhani, "The Static Modes: An alternative approach for the treatment of macro- and bio-molecular induced-fit flexibility," The European Physical Journal E, vol. 28, no. 1, p. 17, 2009.
- [2] M. Trochet, A. Sauv -Lacoursi re, and N. Mousseau, "Algorithmic developments of the kinetic activation-relaxation technique: Accessing long-time kinetics of larger and more complex systems," The Journal of Chemical Physics, vol. 147, no. 15, p. 152712, 2017.
- [3] A. Jay, C. Huet, N. Salles, M. Gunde, L. Martin-Samos, N. Richard, G. Landa, V. Goiffon, S. De Gironcoli, A. H meryck, and N. Mousseau, "Finding Reaction Pathways and Transition States: r-ARTn and d-ARTn as an Efficient and Versatile Alternative to String Approaches," Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 16, no. 10, p. 6726, 2020.
- [4] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, "Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions," in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, p. 385, World scientific, 1998.
- [5] G. Henkelman and H. J nsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points," The Journal of Chemical Physics, vol. 113, no. 22, p. 9978, 2000.
- [6] J. K stner, "Umbrella sampling," WIREs Computational Molecular Science, vol. 1, no. 6, p. 932, 2011.
- [7] G. Bussi and A. Laio, "Using metadynamics to explore complex free-energy landscapes," Nature Reviews Physics, vol. 2, no. 4, p. 200, 2020.
- [8] A. L. Dewyer, A. J. Arg uelles, and P. M. Zimmerman, "Methods for exploring reaction space in molecular systems: Exploring reaction space in molecular systems," Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science, vol. 8, no. 2, p. e1354, 2018.
- [9] S. Maeda and Y. Harabuchi, "On Benchmarking of Automated Methods for Performing Exhaustive Reaction Path Search," Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 15, no. 4, p. 2111, 2019.
- [10] J. P. Unsleber and M. Reiher, "The Exploration of Chemical Reaction Networks," Annual Review of Physical Chemistry, vol. 71, no. 1, p. 121, 2020.

- [11] N. A. Zarkevich and D. D. Johnson, "Nudged-elastic band method with two climbing images: Finding transition states in complex energy landscapes," The Journal of Chemical Physics, vol. 142, no. 2, p. 024106, 2015.
- [12] M. Brut, A. Estève, G. Landa, and M. Djafari Rouhani, "Toward in Silico Biomolecular Manipulation through Static Modes: Atomic Scale Characterization of HIV-1 Protease Flexibility," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 118, no. 11, p. 2821, 2014.
- [13] M. Brut, A. Estève, G. Landa, G. Renvez, M. Djafari Rouhani, and M. Vaisset, "Atomic Scale Determination of Enzyme Flexibility and Active Site Stability through Static Modes: Case of Dihydrofolate Reductase," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 115, no. 7, p. 1616, 2011.
- [14] G. Renvez, A. Estève, G. Landa, M. Brut, M. Djafari-Rouhani, and A. Dkhissi, "The electrostatic probe: a tool for the investigation of the $\alpha\beta(1-16)$ peptide deformations using the static modes," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 13, no. 32, p. 14611, 2011.
- [15] M. Brut, A. Estève, G. Landa, G. Renvez, M. D. Rouhani, M. Vaisset, and D. Gauchard, "Deformation of thiolated nucleic acid deposited on a silicon surface: A Static Mode approach," Materials Science and Engineering : B, vol. 169, no. 1, p. 23, 2010.
- [16] D. Case, H. Aktulga, K. Belfon, I. Ben-Shalom, S. Brozell, D. Cerutti, T. C. III, V. Cruzeiro, T. Darden, R. Duke, G. Giambasu, M. Gilson, H. Gohlke, A. Goetz, R. Harris, S. Izadi, S. Izmailov, C. Jin, K. Kasavajhala, M. Kaymak, E. King, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, M. Machado, V. Man, M. Manathunga, K. Merz, Y. Miao, O. Mikhailovskii, G. Monard, H. Nguyen, K. O'Hearn, A. Onufriev, F. Pan, S. Pantano, R. Qi, A. Rahnamoun, D. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C. Simmerling, N. Skrynnikov, J. Smith, J. Swails, R. Walker, J. Wang, H. Wei, R. Wolf, X. Wu, Y. Xue, D. York, S. Zhao, , and P. Kollman, "Amber 20," 2020. University of California, San Francisco.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, "Gaussian~16 Revision C.01," 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [18] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," Physical Review B, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.

- [19] Giannozzi, Paolo and Baseggio, Oscar and Bonfà, Pietro and Brunato, Davide and Car, Roberto and Carnimeo, Ivan and Cavazzoni, Carlo and de Gironcoli, Stefano and Delugas, Pietro and Ferrari Ruffino, Fabrizio and Ferretti, Andrea and Marzari, Nicola and Timrov, Iurii and Urru, Andrea and Baroni, Stefano , "Quantum espresso toward the exascale," The Journal of Chemical Physics, vol. 152, no. 15, p. 154105, 2020.
- [20] M. Deserno, "How to generate equidistributed points on the surface of a sphere," 2004. https://www.cmu.edu/biolphys/deserno/pdf/sphere_equi.pdf.
- [21] A. Hemeryck, A. Motta, C. Lacaze-Dufaure, D. Costa, and P. Marcus, "DFT-D study of adsorption of diaminoethane and propylamine molecules on anatase (101) TiO₂ surface," Applied Surface Science, vol. 426, p. 107, 2017.
- [22] A. Hémercyck, A. Motta, J. Swiatowska, C. Pereira-Nabais, P. Marcus, and D. Costa, "Diaminoethane adsorption and water substitution on hydrated TiO₂ : a thermochemical study based on first-principles calculations," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 15, no. 26, p. 10824, 2013.
- [23] A. G. Thomas and K. L. Syres, "Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces," Chemical Society Reviews, vol. 41, no. 11, p. 4207, 2012.
- [24] D. Costa, C.-M. Pradier, F. Tielens, and L. Savio, "Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity," Surface Science Reports, vol. 70, no. 4, p. 449, 2015.
- [25] C. Lefebvre, G. Rubez, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, and E. Hénon, "Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 19, no. 27, p. 17928, 2017.
- [26] C. Lefebvre, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, and E. Hénon, "The Independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations," ChemPhysChem, vol. 19, no. 6, p. 724, 2018.
- [27] M. Ponce-Vargas, C. Lefebvre, J.-C. Boisson, and E. Hénon, "Atomic Decomposition Scheme of Noncovalent Interactions Applied to Host-Guest Assemblies," Journal of Chemical Information and Modeling, vol. 60, no. 1, p. 268, 2020.
- [28] D. Mercier, J. C. Rouchaud, and M. G. Barthés-Labrousse, "Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases," Applied Surface Science, vol. 254, no. 20, p. 6495, 2008.
- [29] E. Ruckenstein and Z. Li, "Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization," Advances in Colloid and Interface Science, vol. 113, no. 1, p. 43, 2005.
- [30] S. Bonakala, A. D. Pathak, A. Deyko, C. Christova, I. Rudra, and G. Verbist, "First-Principles Characterization and Experimental Validation of the Solid-Solid Interface in a Novel

Organosulfur Cathode for the Li-S Battery," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 15, p. 18101, 2020.

- [31] A. Mahapatra, D. Prochowicz, M. Mahdi Tavakoli, S. Trivedi, P. Kumar, and P. Yadav, "A review of aspects of additive engineering in perovskite solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 1, p. 27, 2020.
- [32] X. Lin, D. Cui, X. Luo, C. Zhang, Q. Han, Y. Wang, and L. Han, "Efficiency progress of inverted perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, 2020.
- [33] D. Hetemi, V. Noël, and J. Pinson, "Grafting of Diazonium Salts on Surfaces: Application to Biosensors," *Biosensors*, vol. 10, no. 1, p. 4, 2020.
- [34] L.-R. Lee, V. K. Karapala, Y.-L. Lin, H.-C. He, and J.-T. Chen, "Intelligent Environmental Sensing: Fabrication of Switchable, Reusable, and Highly Sensitive Gas Sensors with Spiropyran-Grafted Anodic Aluminum Oxide Templates," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 22, p. 11870, 2020.
- [35] B. Kasprzyk-Hordern, "Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, no. 1, p. 19, 2004.
- [36] P. Jain, B. Patidar, and J. Bhawsar, "Potential of Nanoparticles as a Corrosion Inhibitor: A Review," *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 6, no. 2, p. 43, 2020.
- [37] V. Maurice and P. Marcus, "Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales," *Progress in Materials Science*, vol. 95, p. 132, 2018.
- [38] P. Claus, "Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds," *Topics in Catalysis*, vol. 5, no. 1, p. 51, 1998.
- [39] H. Chouirfa, H. Bouloussa, V. Migonney, and C. Falentin-Daudré, "Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 83, p. 37, 2019.
- [40] D. Loffreda, "Theoretical insight of adsorption thermodynamics of multifunctional molecules on metal surfaces," *Surface Science*, vol. 600, no. 10, p. 2103, 2006.
- [41] O. Borck and E. Schröder, "First-principles study of the adsorption of methanol at the α -Al₂O₃(0001) surface," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 1, p. 1, 2005.
- [42] M. Poberžnik, D. Costa, A. Hemeryck, and A. Kokalj, "Insight into the Bonding of Silanols to Oxidized Aluminum Surfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 17, p. 9417, 2018.
- [43] F. Tielens, M. Gierada, J. Handzlik, and M. Calatayud, "Characterization of amorphous silica based catalysts using DFT computational methods," *Catalysis Today*, vol. 354, p. 3, 2020.
- [44] T. Calais, B. Playe, J.-M. Ducéré, J.-F. Veyan, S. Rupich, A. Hemeryck, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, Y. J. Chabal, and A. Estève, "Role of Alumina Coatings for Selective and Controlled

Bonding of DNA on Technologically Relevant Oxide Surfaces," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, no. 41, pp. 23527–23543, 2015.

- [45] J. Wang, P. Cieplak, and P. A. Kollman, "How well does a restrained electrostatic potential (RESP) model perform in calculating conformational energies of organic and biological molecules?," Journal of Computational Chemistry, vol. 21, no. 12, p. 1049, 2000.
- [46] J. Zhong, L. Chen, and L. Zhang, "High-throughput determination of high-quality interdiffusion coefficients in metallic solids: a review," Journal of Materials Science, vol. 55, no. 24, p. 10303, 2020.
- [47] S. Ke, D. Li, and S. Chen, "A review: wafer bonding of Si-based semiconductors," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 53, no. 32, p. 323001, 2020.
- [48] S. Y. Chen, Z. W. Wu, K. X. Liu, X. J. Li, N. Luo, and G. X. Lu, "Atomic diffusion behavior in Cu-Al explosive welding process," Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 4, p. 044901, 2013.
- [49] F. Sturm, M. Trempa, S. Schwanke, K. Schuck, C. Kranert, C. Reimann, and J. Friedrich, "Solid state diffusion of metallic impurities from crucible and coating materials into crystalline silicon ingots for PV application," Journal of Crystal Growth, vol. 540, p. 125636, 2020.
- [50] J. Collins, J. P. de Souza, M. Hopstaken, J. A. Ott, S. W. Bedell, and D. K. Sadana, "Diffusion-Controlled Porous Crystalline Silicon Lithium Metal Batteries," iScience, vol. 23, no. 10, p. 101586, 2020.
- [51] A. Lushchik, E. Feldbach, E. A. Kotomin, I. Kudryavtseva, V. N. Kuzovkov, A. I. Popov, V. Seeman, and E. Shablonin, "Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics," Scientific Reports, vol. 10, no. 1, p. 7810, 2020.
- [52] L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.-C. Marinica, and P. Olsson, "Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe-X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys," Acta Materialia, vol. 191, p. 166, 2020.
- [53] N. Djamel and A. Samira, "Mechanism of Cu²⁺ ions uptake process by synthetic NaA zeolite from aqueous solution: Characterization, Kinetic, intra-crystalline diffusion and thermodynamic studies," Journal of Molecular Liquids, vol. 323, p. 114642, 2021.
- [54] V. S. Proshchenko, P. P. Dholabhai, T. C. Sterling, and S. Neogi, "Heat and charge transport in bulk semiconductors with interstitial defects," Physical Review B, vol. 99, no. 1, p. 014207, 2019.
- [55] I. Martin-Bragado, I. Avci, N. Zographos, M. Jaraiz, and P. Castrillo, "From point defects to dislocation loops: A comprehensive modelling framework for self-interstitial defects in silicon," Solid-State Electronics, vol. 52, no. 9, p. 1430, 2008.
- [56] A. Jay, M. Raine, N. Richard, N. Mousseau, V. Goiffon, A. Hémerlyck, and P. Magnan, "Simulation of Single Particle Displacement Damage in Silicon–Part II: Generation and Long-Time Relaxation of Damage Structure," IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 64, no. 1, p. 141, 2017.

- [57] A. Platonenko, F. S. Gentile, J. Maul, F. Pascale, E. A. Kotomin, and R. Dovesi, "Nitrogen interstitial defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational properties," Materials Today Communications, vol. 21, p. 100616, 2019.
- [58] L. A. Marqués, L. Pelaz, P. Castrillo, and J. Barbolla, "Molecular dynamics study of the configurational and energetic properties of the silicon self-interstitial," Physical Review B, vol. 71, no. 8, p. 085204, 2005.
- [59] M. Trochet, L. K. Béland, J.-F. Joly, P. Brommer, and N. Mousseau, "Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method," Physical Review B, vol. 91, no. 22, p. 224106, 2015.
- [60] Y. A. Du, T. J. Lenosky, R. G. Hennig, S. Goedecker, and J. W. Wilkins, "Energy landscape of silicon tetra-interstitials using an optimized classical potential," Physica Status Solidi B, vol. 248, no. 9, p. 2050, 2011.
- [61] L. A. Marqués, M. Aboy, M. Ruiz, I. Santos, P. López, and L. Pelaz, "Molecular dynamics simulation of the early stages of self-interstitial clustering in silicon," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 42, p. 235, 2016.
- [62] W.-K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, and S. Ihara, "Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects," Physical Review Letters, vol. 83, no. 12, p. 2351, 1999.
- [63] R. J. Needs, "First-principles calculations of self-interstitial defect structures and diffusion paths in silicon," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 11, no. 50, p. 10437, 1999.
- [64] P. Rinke, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, "Defect Formation Energies without the Band-Gap Problem: Combining Density-Functional Theory and the \$GW\$ Approach for the Silicon Self-Interstitial," Physical Review Letters, vol. 102, no. 2, p. 026402, 2009.
- [65] Y. A. Du, R. G. Hennig, T. J. Lenosky, and J. W. Wilkins, "From compact point defects to extended structures in silicon," The European Physical Journal B, vol. 57, no. 3, p. 229, 2007.
- [66] P. N. Keating, "Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure," Physical Review, vol. 145, no. 2, p. 637, 1966.
- [67] N. Salles, N. Richard, N. Mousseau, and A. Hemeryck, "Strain-driven diffusion process during silicon oxidation investigated by coupling density functional theory and activation relaxation technique," The Journal of Chemical Physics, vol. 147, no. 5, p. 054701, 2017.
- [68] S. Lee, R. J. Bondi, and G. S. Hwang, "*ab initio* parameterized valence force field for the structure and energetics of amorphous SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) materials," Physical Review B, vol. 84, no. 4, p. 045202, 2011.
- [69] D. Caliste. Thèse. Simulations multi-échelles de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005.
- [70] F. Corsetti and A. A. Mostofi, "System-size convergence of point defect properties: The case of the silicon vacancy," Physical Review B, vol. 84, no. 3, p. 035209, 2011.

- [71] N. Arai, S. Takeda, and M. Kohyama, "Self-Interstitial Clustering in Crystalline Silicon," Physical Review Letters, vol. 78, no. 22, p. 4265, 1997.
- [72] M. Brut. Thèse. Nouvelle approche méthodologique pour la prise en compte de la flexibilité dans les interactions entre molécules biologiques : les Modes Statiques. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009.
- [73] Y. Zhang and W. Yang, "Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"," Physical Review Letters, vol. 80, no. 4, p. 890, 1998.
- [74] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," Physical Review B, vol. 59, no. 11, p. 7413, 1999.
- [75] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," The Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [76] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," Journal of Computational Chemistry, vol. 32, no. 7, p. 1456, 2011.
- [77] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths," The Journal of Chemical Physics, vol. 113, no. 22, p. 9901, 2000.

Résumé

La modélisation à l'échelle atomique est aujourd'hui un pilier majeur dans de nombreux domaines de l'industrie, de la compréhension des défauts intrinsèques dans les matériaux semi-conducteurs constituant les composants de la micro-électronique, jusqu'à la conception de médicaments. Le principal verrou repose sur la connaissance du paysage énergétique servant à identifier des événements atomiques utilisés dans les modèles d'échelles supérieures. Les méthodes *ab initio* comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent d'accéder précisément à ces informations mais sont coûteuses en ressources humaines et temps de calcul.

Notre objectif est de développer une méthode d'exploration du paysage énergétique pour réduire ces coûts. Le couplage QMSM utilise les Modes Statiques pour explorer rapidement l'espace des configurations et sélectionner les déplacements les plus pertinents pour guider l'évolution du système. Les MS permettent de déplacer de manière systématique chaque atome du système, dans chaque direction de l'espace, et de calculer la déformation induite. À l'aide d'un critère défini par l'utilisateur, les déplacements les plus susceptibles de conduire à une nouvelle configuration sont sélectionnés. Ces déformations peuvent alors être utilisées comme guide pour étudier le paysage énergétique à l'aide de calculs DFT. Lorsqu'une nouvelle configuration est atteinte, un nouveau cycle de QMSM peut permettre de prolonger l'exploration. L'atout principal du QMSM tient en trois points. i) Une rapidité d'exécution qui permet de réaliser une exploration systématique du système. ii) Une adaptabilité importante qui permet à l'utilisateur d'orienter l'exploration là où il le souhaite. iii) Une prise en compte de la flexibilité intrinsèque qui permet de proposer des déformations pertinentes.

Ce manuscrit débute par une description du couplage QMSM sur un exemple simple. Le processus qui permet la sélection des déformations à explorer est appliqué à cet exemple et permet de présenter les différents outils développés qui facilitent la prise de décision de l'utilisateur. Les possibilités d'exploration offertes par l'approche QMSM sont décrites à partir de l'étude de l'adsorption et de la désorption d'une molécule de diaminoéthane sur une surface d'oxyde de titane. Une étude des mécanismes de greffage d'un brin d'ADN modèle sur une surface d'alumine permet ensuite de montrer l'intérêt d'utiliser le QMSM pour guider des calculs DFT et indique la possibilité d'orienter l'exploration selon l'objectif de l'utilisateur. Une autre étude, ciblant la migration de défauts dans un cristal de silicium, permet de valider l'approche sur des systèmes cristallins. L'emploi d'un critère énergétique permet de réaliser une exploration sans information *a priori* sur le système. Pour conclure, les bonnes pratiques d'utilisation du QMSM ainsi que les perspectives de développements sont présentées.

Abstract

Atomic scale modeling has become a strategic tool in many industrial fields, going from understanding of the intrinsic defects in semiconductor materials for microelectronic components, to the design of pharmaceutical molecules. The main difficulty is about knowledge and characterization of the energy landscape, necessary to identify atomic events further used in higher scale models. Ab initio methods such as ones based the Density Functional Theory (DFT) provide precise access to this information but are costly in human resources and in computational time.

The aim of this PhD work is to develop a method to explore the energy landscape, in order to reduce these costs. QMSM coupling uses Static Modes to quickly explore the configuration space and to select the most relevant deformations to guide the exploration of the system. Static Modes allows to systematically move each atom of the system, in all directions, and calculate the induced strain field. These deformations can then be used as a guide to analyze the energy landscape, using DFT calculations. When a new configuration is reached, a new cycle of QMSM may extend the exploration. The main advantages of QMSM can be summarized in three points. i) First, the calculation speed allows a systematic exploration of the system. ii) An important adaptability allows the user to guide the exploration. iii) Accounting for intrinsic flexibility makes it possible to propose relevant deformations.

This manuscript begins with a presentation of the concept of energy landscape, focusing on methods used during the thesis. QMSM coupling is then detailed on a simple example : we present the whole process and the tools that we have developed to select the relevant deformations. We then illustrate the intrinsic capability of the QMSM approach to help in the energy landscape exploration through a first study case : the adsorption and desorption mechanism of a diaminoethane molecule on a titanium oxide surface. Our approach is then tested to study the grafting mechanisms of a model DNA strand on alumina surface. This study shows the interest of using QMSM to guide DFT calculations and indicates the possibility of orienting the exploration according to the user's goal. Another study, focused on the migration of defects in a silicon crystal, validates the approach on crystalline systems. The use of an energy criterion makes it possible to carry out an exploration without a priori information on the system. To conclude, some good practice for use of QMSM and prospects for developments are presented.

