

Prédiction de chlorures d'hydrogène H_xCl_y stables sous haute pression par algorithme évolutionnaire USPEX et calculs DFT

Gilles Frapper,¹ Shuyin Yu,² Qingfeng Zeng,² Artem R. Oganov^{2,3}

(1) Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Michel Brunet (bât. B27) - TSA 51106 - 86073 Poitiers Cedex 9, France

gilles.frapper@univ-poitiers.fr

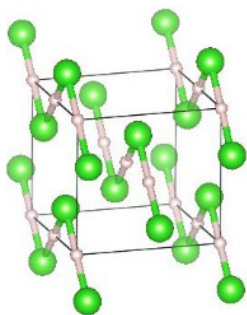
(2) Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, People's Republic of China

(3) Department of Geosciences, Center for Materials by Design, Institute for Advanced Computational Science, State University of New York, Stony Brook, New York 11794-2100, USA

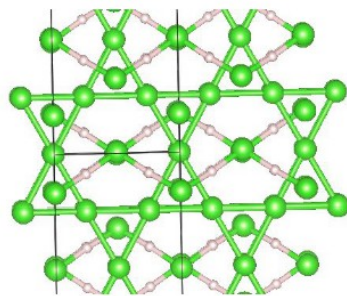
La détermination par simulation numérique d'une structure cristalline d'un composé à partir de l'unique connaissance de sa composition chimique est un défi majeur en Science des Matériaux. En effet, l'exercice est loin d'être trivial : comment accéder aux puits de plus basse énergie le plus rapidement possible parmi les millions de structures cristallines potentiellement existantes pour un système contenant seulement 10 atomes par maille ? Une méthode efficace et robuste, USPEX (1), tente de répondre à cette problématique. Elle est basée sur les concepts de la théorie Darwinienne de l'évolution : un motif d'une structure cristalline générée aléatoirement peut s'associer à une brique élémentaire d'une seconde structure. Dès lors que ce nouvel arrangement est plus stable que ses « parents », il est autorisé à se reproduire, c'est à dire à se lier intimement avec un autre motif d'une autre structure. Si cet arrangement est trop haut en énergie – donc instable énergétiquement –, il est écarté du cheptel des « reproducteurs potentiels » - mais peut revenir dans la course pour apporter de la variation génétique... D'autres opérations sont mises en œuvre – modification des paramètres de maille, permutation d'atomes dans la maille, méthode *fingerprint*, etc. Ainsi, de génération en génération, les « meilleurs » motifs sont rapidement identifiés. Par cette approche auto-apprenante, le minimum global est atteint suite à l'optimisation DFT PAW de 1000 à 3000 structures cristallines – à comparer aux 10^{21} existantes pour une petite maille comprenant 10 atomes ! Notons que le paramètre d'optimisation peut être l'énergie ou tout autre descripteur (ex. dureté, constante diélectrique, ...). La philosophie générale sera brièvement présentée lors de cette communication.

Le design par simulation numérique de nouveaux composés cristallins massiques avec des topologies et propriétés physico-chimiques originales mais aussi de nanoparticules, de surfaces fonctionnalisées et de cristaux moléculaires semble désormais possible. (2)

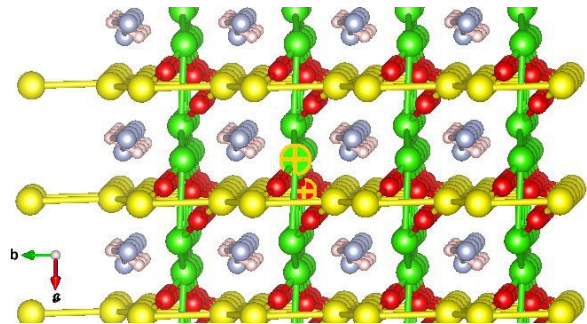
J'illustrerai la variété d'applications de notre méthodologie par l'étude en cours de la stabilité thermodynamique de chlorures d'hydrogène H_xCl_y sous haute pression par variation automatisée de la stoechiométrie. De nombreuses questions se posent : quelles transformations structurales s'opèrent dès lors qu'une forte pression – de 50 à 500 GPa – est appliquée à une phase condensée de HCl ? Peut-on stocker plus d'un hydrogène par chlore dans ces phases hypothétiques ($x>y$) ? Quelle est la stabilité des clusters d'hydrogène protonés observés ? Quelles sont les propriétés électroniques de ces structures cristallines - phase haute-pression superconductrice comme pour les hydrures BH et BeH_2 , voir 2a-b ? Une tentative de réponse sera apportée. Dans l'attente, illustrons par les trois structures **1-3** la richesse structurale et stoechiométrique rencontrée à ce jour (calculs DFT PAW) : dès 50 GPa, le système polymérique $(H_2Cl_2)_x$ **1** présentée ci-dessous est identifié dans plusieurs phases cristallines (sphère blanche, atome d'hydrogène). A 100 GPa, une phase H_4Cl **2** est énergétiquement la plus stable et présente des chaînes $(H_2Cl_2)_x$ intercalées entre des feuillets de chlore de structure Kagomé tandis qu'une magnifique structure H_8Cl_4 **3** est localisée à 300 GPa, composée de feuillets interpénétrés de chlore *graphene-like* où des entités moléculaires H_3^+ et H_2 occupent les canaux. Finalement, d'autres structures contiennent quant à elles le cluster moléculaire H_5^+ stabilisé par le sous-réseau chlore/chlorures d'hydrogène.



1 HCl Cmcm à 50 GPa



2 HCl_4 C2/m à 100 GPa



3 H_8Cl_4 C2 à 300 GPa

Références

1- USPEX : <http://uspex.stonybrook.edu/uspex.html>

2- (a) Hu C.H., Oganov A.R., Zhu Q., Qian G.R., Frapper G., Lyakhov A.O., Zhou H.Y. (2013).

Phys. Rev. Lett. 110, 165504. (b) Yu, S., Zeng Q., Oganov A.R., Frapper G. “*exploring crystal structures and superconductivity properties of Beryllium Hydrides via first-principles evolutionary calculations*” (2014), soumis pour publication. (c) Une liste complète des travaux réalisés entre autres à l'aide du code évolutionnaire USPEX : <http://uspex.stonybrook.edu/uspexpublications.html>.

Prédiction de chlorures d'hydrogène H_xCl_y stables sous haute pression par algorithme évolutionnaire USPEX et calculs DFT

par Gilles Frapper

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP UMR 7285 Université de Poitiers –
CNRS, 4, rue Michel Brunet (bât. B27) - TSA 51106 - 86073 Poitiers Cedex 9, France
gilles.frapper@univ-poitiers.fr

Résumé

La détermination de phases cristallines de chlorures d'hydrogène H_xCl_y sous haute pression est réalisée à l'aide de l'algorithme évolutionnaire USPEX combiné à des calculs DFT PAW périodiques. Le système binaire H-Cl est exploré entre 0 et 500 GPa. Plusieurs phases sont localisées, stables thermodynamiquement à la pression donnée. Le calcul du spectre de phonons permet de caractériser ces structures comme étant des minima locaux. A 100 GPa, une phase H_4Cl est énergétiquement la plus stable et présente des chaînes en zig-zag $(H_2Cl_2)_x$ intercalées entre des feuillets de chlore de structure Kagomé tandis qu'une magnifique structure H_8Cl_4 est localisée à 300 GPa, composée de feuillets interpénétrés de chlore *graphene-like* où des entités moléculaires H_3^+ et H_2 occupent les canaux. Finalement, d'autres structures contiennent quant à elles le cluster moléculaire H_5^+ stabilisé par le sous-réseau chlore/chlorures d'hydrogène. Certaines structures présentent des propriétés de superconduction comme celles rencontrées dans BH.

Mots-clés : algorithme évolutionnaire, USPEX, haute pression, structures cristallines