

Matériaux hybrides organique-inorganiques: Développement de champs de force empiriques adaptés et développement d'un code parallèle TDDFT/DFT/MD

Patrice Bordat^a, Pierre Fayon^a, Olivier Coulaud^b, Ross Brown^a, Isabelle Baraille^a

Courriel : patrice.bordat@univ-pau.fr

a) IPREM, Univ. de Pau et des Pays de l'Adour, UMR CNRS 5254, 2 av. Pierre Angot, Pau, France.

b) INRIA Centre de recherche Bordeaux Sud-Ouest, 351 cours de la Libération, Talence, France.

L'élaboration de nouveaux matériaux nano-structurés, hybrides, composites... mettant en jeu plusieurs échelles de longueur, des effets quantiques, des composés de différents types (organique, inorganique, hydrophile, hydrophobe) pour des applications technologiques et environnementales [1] est devenue complexe et couteuse. Les simulations contribuent déjà grandement à la conception de ces matériaux mais les méthodes actuelles, souvent adaptées à des environnements homogènes et isotropes [2], ne fournissent pas certaines fonctionnalités cruciales qui amélioreraient de façon significative la portée et la puissance des simulations dans ce domaine.

Aussi, nous avons développé de nouveaux outils de simulations pour modéliser à grande échelle les matériaux hybrides dans lesquels des molécules organiques sont encapsulées ou greffées dans une matrice hôte inorganique cristalline ou amorphe. Une description précise de ces matériaux hybrides nécessite de redéfinir des champs de force empiriques afin que les modèles des systèmes hôtes inorganiques soient compatibles avec les champs de force des molécules organiques. Ce travail s'est appuyé sur une exploration locale de la surface d'énergie potentielle par des méthodes de chimie quantique périodique. Par ailleurs, prédire la structure, la dynamique et les propriétés en particulier optiques de ces matériaux nous a conduit à développer un code TDDFT/DFT/MD [3] capable de décrire avec précision les interactions entre la matrice et les impuretés qui sont au cœur du fonctionnement et de la stabilité des matériaux hybrides. Ce code repose sur deux logiciels parallèles qui sont SIESTA et DL_POLY [4] pour les calculs quantique et classique, respectivement. Les transitions électroniques sont déterminées par un code parallèle et rapide [5] de la théorie de la fonctionnelle densité dépendant du temps (TDDFT).

Nous montrerons dans cet exposé comment nous traitons les problèmes sous-jacents au couplage TDDFT/DFT/MD, et illustrerons ce code sur quelques exemples d'intérêt. Nous présenterons également la méthodologie suivie pour développer des champs de force empiriques adaptés aux matériaux hybrides organique-inorganiques ainsi que leur transférabilité.

[1] Maya Blue : a Clay-organic pigment. H. Van Olphen, *Science*, 1966, vol 154, 645-646.

Indigo@silicalite: a new organic-inorganic hybrid pigment. C. Dejoie et al., *Applied Materials and Interfaces*, 2010, vol 2, 2308-2316.

[2] Development and application of ab-initio QM/MM methods for mechanistic simulation of reactions in solution and in enzymes. H. Hu and W. Yang, *J. Mol. Struct. : Theochem.*, 2009, vol 898, 17-30.

[3] Extension of the Siesta DFT code for simulation of molecules. O. Coulaud et al., *Theor. Chem.*, 2013, in preparation.

[4] The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. J. M. Soler et al., *J. Phys. : Condens. Matter*, 2002, vol 14, 2745-2779. The DL_POLY user Manual. T. R. Forester and W. Smith, 2007, Daresbury Laboratory, CCLRC, Daresbury, Warrington, U.K. TitreDL_POLY_2 adaptations for salvation studies. P. A. Cazade et al., *Mol. Sim.*, 2011, vol 37, 43-52.

[5] A parallel iterative method for computing molecular absorption spectra. P. Koval, D. Förster and O. Coulaud, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, vol 6, 2654-2668.