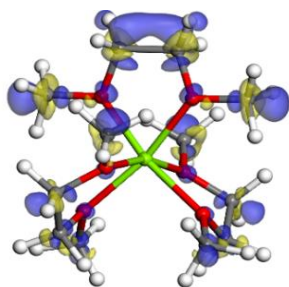


Offre de stage M2 (Poursuite en thèse possible)

## Approche multi-échelles pour la prédiction de la stabilité et des propriétés des solvants dans les batteries.

Maître de Stage : Jean-Sébastien Filhol



  
*Modélisation ab initio de la réduction d'un cation  $Mg^{2+}$  solvaté à une interface de Mg-métal*

Les batteries Li/ion permettent de stocker de grandes quantités d'énergies et sont utilisées dans la majorité des applications portables. Cependant même si la technologie est mature, le récent exemple des téléphones Samsung Note 7 qui se mettaient à brûler spontanément montre que certains phénomènes restent à comprendre et maîtriser. De plus, le développement de batteries stockant des densités d'énergie importantes et rapidement rechargeables est nécessaire pour pouvoir développer les voitures électriques de manière globale pour répondre aux enjeux environnementaux actuels. Pour ceci il faut développer de nouveaux matériaux et des nouveaux solvants innovants ayant ces capacités. Ceci nécessite plus particulièrement de comprendre les phénomènes se produisant aux interfaces électrochimiques : pour cela, la modélisation est une des méthodes de choix.

L'équipe CTMM étant l'un des leaders mondiaux de la modélisation ab initio électrochimique aux interfaces, le stage propose une formation aux techniques de modélisation les plus avancées appliquées aux batteries. Cette formation sera utilisée pour l'étude de la stabilité des molécules de solvant aux interfaces des matériaux de batterie et pour comprendre l'évolution de ces interfaces. Le but est à terme est de proposer aux collaborateurs industriels et académiques des méthodes physiques, des nouveaux solvants ou des additifs chimiques permettant d'empêcher les dégradations ou/et d'améliorer les propriétés des batteries.

Une partie du stage se fera en collaboration avec le laboratoire Phenix (Sorbonne Université), qui permettra à l'étudiant de s'initier aux modélisation de dynamique classique et gros grain permettant de passer de l'échelle atomique à l'échelle mésoscopique en particulier pour les propriétés de transport.

Ce stage apportera donc les compétences en modélisation classique et quantique et dans les matériaux pour l'énergie à la fois à l'étudiant souhaitant poursuivre en modélisation ou voulant continuer en chimie expérimentale tout en souhaitant comprendre les aspects théoriques des matériaux. Ce stage et sa poursuite possible en thèse se fera au sein du réseau de stockage électrochimique de l'énergie en collaboration avec de nombreux partenaires industriels (SAFT, TOTAL....) .

**Contact :**

Jean-Sébastien Filhol

E-mail : [filhol@um2.fr](mailto:filhol@um2.fr)

Téléphone 04 67 14 46 19

Equipe CTMM, Institut Charles Gerhardt Montpellier  
Université de Montpellier

## Proposition de stage M2 Chimie et Physique théorique

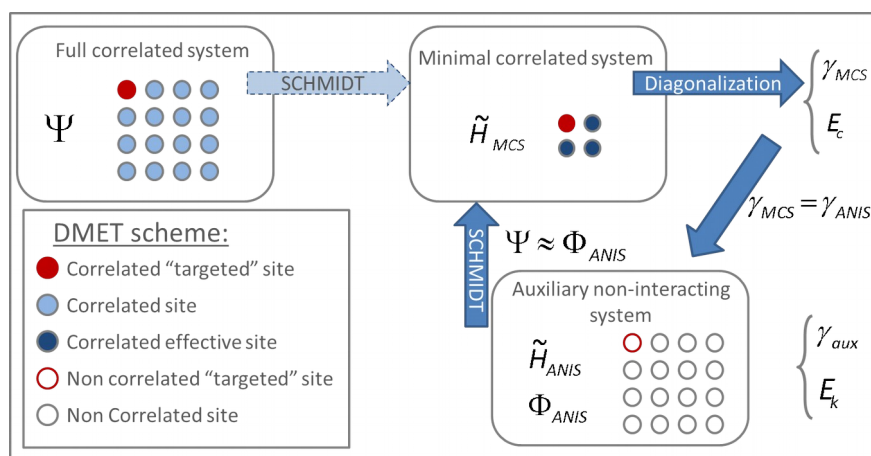
Matthieu Saubanère, Benjamin Lasorne & Marie-Liesse Doublet  
 Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), UMR5253.

The bottleneck of many quantum problems is to diagonalize huge Hamiltonian matrices to access the ground states and/or excited states of a realistic system. However, Hamiltonian matrices are growing exponentially with respect to the degrees of freedom, therefore limiting drastically the range of numerically solvable quantum problems. In the case of correlated electrons, numerical diagonalizations are limited to Hamiltonians of few tens of electrons on classical computers. In that context, most of the state-of-the-art methods and approximations to approach real problems in condensed matter and chemistry relies on the transformation of an intractable system of correlated electrons into an effective system of free electrons evolving in an effective potential. Indeed, the size of the Hamiltonian of a free-electrons system is growing linearly with the number of electrons. An alternative would consist in dividing the full system of correlated electrons into many smaller and luckily diagonalizable correlated sub-systems.

Recently, Density Matrix Embedding Theory (DMET) was proposed and has been receiving growing attention in the community [1]. As depicted in Fig.1, the basic idea of DMET relies on the so-called Schmidt transformation of the wave-function to construct a minimal correlated system (MCS), targeted on a specific part of the system, and that can be exactly diagonalized. Thus all the local properties such as the Reduced Density Matrix  $\gamma$  (RDM) of the target can be extracted from the MCS. Self-consistency is achieved using an Auxiliary Non-Interacting System (ANIS) constrained to match the local RDM of the MCS. The ANIS approximated wave-function is used to feed the Schmidt transformations and to obtain an updated MCS.

While DMET is appealing, some important drawbacks have been pointed in the literature and have to be overcome. (I) Firstly, a self-consistency issue: the self-consistency condition, which ensures the convergence of the embedding procedure, is not unique, in the standard formulation of DMET. (II) a size-consistency issue may arise, depending on how the target space is selected and leads to uncontrolled errors at the edges of the target space so that a global strategy is missing to optimally divide the full system.

The goal of the Master-internship will then consist in participating in the development of alternative approaches to DMET solving both its self-consistency and the size-consistency issues, with no additional numerical cost.



**Fig.1 DMET scheme:** The Full correlated system, here described by its ground state wave-function, is handled using both an auxiliary non-interacting system (ANIS) to approximate the ground state wave-function  $\Phi_{ANIS}$  and a minimal correlated system (MCS) to obtain local correlation energy. Self-consistency is obtained through the Schmidt transformation of the ANIS wave-function to define the new MCS, the ANIS being set to match the reduced density-matrices  $\gamma$ .

[1] G. Knizia, G. K.-L. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 186404.

# Dynamique semi-classique EVB, applications à la spectroscopie

Christophe Raynaud\*

Proposition de stage de Master 2 – 2018/2019

Prendre en compte les effets quantiques nucléaires reste aujourd’hui un défi majeur pour les chimistes théoriciens. Les méthodes dépendantes ou indépendantes du temps, qui visent une description explicite de la nature quantique des noyaux au sein d’un système moléculaire demeurent limitées par la connaissance préalable de la surface d’énergie potentielle électronique. Cela a plus souvent comme conséquence directe une restriction quant au nombre de degrés de liberté pris en compte lors de ces simulations de dynamique quantique. D’un autre côté, la dynamique moléculaire, classique ou *ab initio*, est depuis plusieurs années très utilisée pour déterminer des propriétés spectroscopiques pour des systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté. Elle présente l’avantage de ne pas nécessiter le calcul de la matrice hessienne et d’inclure a priori les effets d’anharmonicité, *classiques* néanmoins. À ces approches la dynamique moléculaire *semi-classique*, récemment introduite, propose d’inclure la quantification du mouvement des noyaux par un choix de conditions initiales adéquat.

Le but de ce stage de M2 est de simuler les réponses spectroscopiques (spectroscopie de vibration, RMN, etc) à l’aide trajectoires de dynamique moléculaire semi-classique « Empirical Valence Bond ». L’étude portera en particulier sur des systèmes moléculaires pour lesquels des mouvements de grande amplitude et/ou d’échange, limitent drastiquement l’utilisation de dynamiques moléculaires usuelles.

---

\*Christophe.Raynaud1@umontpellier.fr, Équipe Chimie Théorique, Méthodologies et Modélisation, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier