

# **Les techniques numériques – Simulations**



atomes hors de leurs positions d'équilibre, sont utilisées pour construire la matrice dynamique (MD)<sup>4</sup> qui est une expression des équations du mouvement de tous les atomes. La diagonalisation de la MD donne un ensemble de modes normaux (MN)<sup>5</sup>, ou oscillateurs harmoniques ; à chacun est associé une fréquence caractéristique et un vecteur de déplacement décrivant le mouvement relatif de tous les atomes impliqués. Les MN peuvent ensuite être utilisés pour calculer les grandeurs observables par diffusion de neutron (sur poudre ou monocristal), sous forme de densité généralisée d'états vibrationnels et de fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$ . Dans le cas d'une structure à l'équilibre correspondant à un minimum de la SEP bien séparé des autres, les fréquences des modes normaux sont toutes supérieures ou égales à zéro. Toutefois un déplacement atomique plus important peut amener la structure vers un autre minimum de la SEP où l'atome déplacé vers sa position initiale n'a pas de force de rappel vers cette dernière. Dans ce cas, le calcul de DR donnera des fréquences négatives, ou plus exactement des fréquences imaginaires (voir plus loin), qui sont la signature de cette instabilité.

La structure à l'équilibre est aussi le point de départ des simulations de dynamique moléculaire (DM)<sup>6</sup>. Dans une DM, les observables expérimentales de la DIN mentionnées ci-dessus sont déduites des trajectoires des atomes en fonction du temps via des fonctions de corrélation telles que la fonction d'auto-corrélation de vitesse (FACV)<sup>7</sup> et la fonction de corrélation de van Hove. Pour cela il faut d'abord déplacer le système de sa position d'équilibre par une impulsion initiale après quoi le mouvement devient perpétuel. Une simulation de DM correspond donc à une série de structures, chaque nouvelle structure étant calculée à partir de la structure précédente en utilisant les forces instantanées et donc les accélérations qui s'exercent sur chacun des atomes.

Les forces sont donc centrales aux méthodes de DR et de DM. Elles sont calculées à partir d'une expression de l'énergie totale du système, comme étant les dérivées par rapport aux coordonnées atomiques appropriées. Il y a de nombreuses méthodes de calcul et d'approximation utilisées pour le calcul de l'énergie d'un système d'atomes, mais deux sont plus largement répandues et permettent d'aborder un grand nombre de systèmes et de domaines scientifiques. Cette énergie dépend de la façon dont les électrons de valence des atomes s'organisent autour des électrons de cœur et des noyaux atomiques. Une description correcte de la structure électronique nécessite alors de résoudre l'équation de Schrödinger pour le système électrons - noyaux. Les méthodes dites de Hartree-Fock conduisent malheureusement à des volumes de calcul considérables pouvant être à l'échelle de la puissance septième du nombre d'atomes ( $N^7$  avec  $N$  le nombre d'atomes), autrement dit doubler  $N$  revient à un accroissement d'un facteur 128 du temps de calcul. Une des méthodes les plus efficaces est de calculer le champ de densité mono-électronique autour du noyau plutôt que la fonction d'onde multi-électronique. Cette approche est partie intégrante de la théorie des fonctionnelles de densité (TFD)<sup>8</sup>. Les volumes de calculs sont alors à l'échelle de  $N^3$ . Avec les moyens de calculs actuels, les méthodes à base de TFD conviennent bien pour des systèmes périodiques comportant jusqu'à une centaine d'atomes et pour des échelles de temps atteignant 100 ps.

Des systèmes plus conséquents, comme les polymères et les bio-molécules, présentent, outre un nombre élevé d'atomes, des dynamiques plus lentes. L'échelle de temps à prendre en compte est donc plus importante, ce qui nécessite des méthodes de calcul dont le coût par atome est bien plus faible. On y parvient en traitant les électrons de façon implicite, en décrivant les liaisons chimiques formées par les électrons comme autant de ressorts. La densité électronique nette autour des atomes est décrite par des charges ponctuelles. La corrélation dynamique électronique à longue distance (non prise en compte dans les méthodes TFD actuelles) est décrite par le terme dispersif de l'interaction de Van der Waals (VDW), lequel est typiquement proportionnel à  $r^{-6}$  avec  $r$  la distance interatomique. Dans ce contexte, on utilise

<sup>4</sup> En Anglais : DM pour "Dynamical Matrix".

<sup>5</sup> En Anglais : NM pour Normal Modes.

<sup>6</sup> En Anglais : MD pour "Molecular Dynamics".

<sup>7</sup> En Anglais : VACF pour "Velocity Auto-Correlation Function".

<sup>8</sup> En Anglais : DFT pour "Density of Functional Theory".





comporte deux branches distinctes. La branche de fréquence la plus basse est la branche acoustique caractérisée par une fréquence  $\omega$  nulle à  $q = 0$ . La seconde est la branche optique. Suivant la valeur du vecteur d'onde et la branche de dispersion considérée, différents types de vibrations apparaissent.

Pour les faibles valeurs de  $q$ , la longueur d'onde des vibrations est très grande devant  $a$ . Les atomes vibrent en phase pour la branche acoustique et en opposition de phase pour la branche optique. Les ondes sont progressives.

En bord de zone de Brillouin  $q = \pi/a$ , seul l'atome le plus lourd est en mouvement sur la branche acoustique ( $\omega^2 = 2k/m$ ) et seul l'atome le plus léger est en mouvement sur la branche optique ( $\omega^2 = 2k/M$ ). Les ondes sont stationnaires.

En termes de simulations, comme cela sera présenté plus loin, il est important de noter qu'un modèle périodique de longueur de répétition  $a$  est capable de décrire des vibrations de longueur d'onde quelconque. En effet, son domaine d'interaction étant  $a/2$ , les interactions interatomiques sont limitées à la maille périodique. Dans ce modèle, les vibrations de grande longueur d'onde dépendent seulement des interactions entre plus proches voisins.

A titre purement pédagogique, on peut également définir une supercellule de longueur  $2a$  (quatre particules par maille élémentaire). Le déterminant s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} 2k - Mw^2 & -ke^{iqa/2} & 0 & -ke^{-ke^{-iqa/2}} \\ -ke^{-iqa/2} & 2k - mw^2 & -ke^{-iqa/2} & 0 \\ 0 & -ke^{-iqa/2} & 2k - Mw^2 & -ke^{-iqa/2} \\ -ke^{iqa/2} & 0 & -ke^{iqa/2} & 2k - mw^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

Il est également possible de prendre en compte les interactions entre seconds voisins. Ce degré supplémentaire de complexité a pour effet de supprimer les éléments nuls du déterminant.

Si on généralise cette approche au cas tridimensionnel, les éléments de la MD prennent alors la forme :

$$MD_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} e^{iq(r_i - r_j)}. \quad (14)$$

avec les indices  $\{i, j\}$  associés aux  $N$  atomes de la maille élémentaire de masse  $m_j$  et de coordonnées cartésiennes  $\mathbf{r}_j = \{x, y, z\}$ . La matrice  $k_{ij}$  est appelée "matrice hessienne" du système.

La diagonalisation de la MD donne  $3N$  branches qui sont composées de 3 branches acoustiques et de  $3N-3$  branches optiques. Les vecteurs propres correspondants décrivent les déplacements relatifs des atomes/particules, et le déplacement physique est obtenu en pondérant ce résultat par la masse, c'est-à-dire en divisant chaque composante du vecteur propre par la racine carrée de la masse atomique correspondante.

### Méthode directe pour le calcul des phonons

Une méthode générale, et conceptuellement simple, de calcul des phonons est la méthode directe - ou approche par supercellules - qui conduit à une détermination complète de la MD. Cette approche est implémentée dans le logiciel PHONON [1] couramment utilisé à l'ILL, et dans le logiciel apparenté NMScatt [2] développé pour les systèmes biomoléculaires comme l'ADN [3]. Les étapes de ces méthodes directes sont :

- déterminer la structure à l'équilibre du système périodique (maille du cristal);
- construire la supercellule qui inclut toutes les interactions interatomiques (idéalement un cube d'au moins  $\sim 10 \text{ \AA}$  de côté);
- générer l'ensemble des structures pour lesquelles chaque atome non cristallographiquement équivalent est déplacé le long de directions cartésiennes non équivalentes (typiquement  $3N$  déplacements si  $N$  est le nombre d'atomes non-équivalents).

- calculer les forces interatomiques pour chaque structure;
- construire la MD à partir de ces forces, des amplitudes et des symétries des déplacements atomiques;
- diagonaliser la MD pour chaque valeur de  $q$ .

Les fréquences de vibration obtenues de cette façon doivent être supérieures ou égales à zéro. Les fréquences négatives éventuelles sont en fait des fréquences imaginaires puisque les valeurs propres de la MD sont en  $\omega^2$ , et sont l'indication des problèmes numériques ou physiques suivants :

- la structure à l'équilibre est métastable et l'un des déplacements atomiques conduit le système vers une autre structure stable;
- la structure à l'équilibre n'est pas suffisamment bien optimisée et les forces résiduelles sont non nulles;
- les forces de rappel sur les atomes déplacés doivent être de l'ordre de  $0,5 \text{ eV/\AA}$  pour un déplacement de  $0,05 \text{ \AA}$ ;
- la supercellule ne contient pas toutes les interactions interatomiques, ce qui peut être le cas lorsque les forces électrostatiques sont importantes.

Les fréquences des vibrations données par la MD peuvent être utilisées pour calculer les courbes de dispersion et la densité d'état totale des vibrations, mais aussi pour faire le lien avec des quantités thermodynamiques comme la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie libre, etc. A partir des vecteurs de déplacement on obtient des densités d'états vibrationnels partielles (DEVp)<sup>10</sup> - par exemple par type d'atomes - permettant ensuite de calculer la densité d'états vibrationnels généralisée (DEVG)<sup>11</sup> :

$$DEVG = \sum_i \frac{\sigma_i}{m_i} DEV p_i, \quad (15)$$

$$DEV p_i = \sum_j e_{ij}^2, \quad (16)$$

avec  $e_{ij}$  les composantes des vecteurs propres des atomes de type  $i$ . Les vecteurs propres sont également utilisés pour déterminer l'intensité spectrale, que ce soit pour la diffusion cohérente le long des courbes de dispersion (cf figure 3) ou pour la diffusion incohérente d'échantillons orientés [4] ou de poudres [5].

### **Théorie de la réponse linéaire adaptée au calcul des phonons**

Une méthode très répandue de calcul *ab initio* de dynamique des réseaux est basée sur la théorie de réponse linéaire (RL)<sup>12</sup> ou sur la théorie de perturbation de la densité fonctionnelle (TPDF)<sup>13</sup> [7] (cf. tableau 1). Sa pertinence va au-delà de l'étude des propriétés vibrationnelles car la RL permet le calcul analytique de la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. Ainsi la perturbation de sites ioniques donne la matrice dynamique et les phonons. Bien que construire la RL ne nécessite pas une supercellule, un calcul de TPDF est souvent plus gourmand en temps de calcul que son équivalent par la méthode directe. Toutefois l'avantage de la méthode RL est de prendre en compte les interactions électrostatiques à grande distance qui s'étendent au-delà d'une supercellule classique. En contre-partie la RL impose de façon catégorique l'approximation harmonique, alors que les déplacements atomiques utilisés par la méthode directe peuvent être adaptés de façon à explorer le cas anharmonique.

<sup>10</sup> En Anglais : pVDOS pour "partial Vibrational Density Of States".

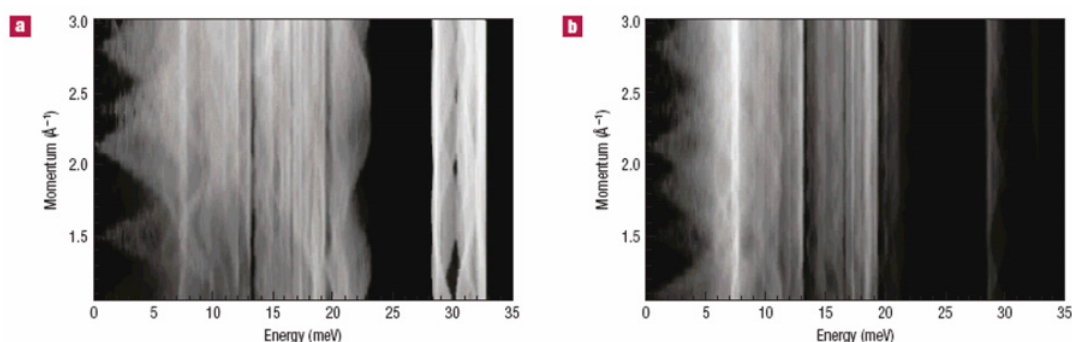
<sup>11</sup> En Anglais : GVDOS pour "Generalised Vibrational Density Of States".

<sup>12</sup> En Anglais : LR pour "Linear Response".

<sup>13</sup> En Anglais : DFPT pour "Density Functional Perturbation Theory".







**Figure 4.** Cartes de  $S(Q, \omega)$  en échelle logarithmique pour une skutterudite dont les atomes hôtes La et Ce sont “emprisonnés” dans un réseau Fe-Sb [9]. (a) montre la réponse totale, tandis que (b) montre la réponse des seuls atomes de La. Ici, c’est la diffusion cohérente des trois types d’atomes qui domine. On note une forte dépendance en  $Q$  de l’intensité (une diffusion incohérente majoritaire donnerait une dépendance monotone en  $Q^2$ ). On voit immédiatement les phonons acoustiques à  $\omega \approx 0$ , notamment ceux issus des pics de Bragg à  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $2,2 \text{ \AA}^{-1}$ .

ainsi que leurs vitesses :

$$v(t + dt) = v(t) + a(t)dt, \quad (19)$$

avec  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{a}$  les vecteurs décrivant respectivement les positions, vitesses et accélérations.

Le pas de la simulation  $dt$  doit être significativement plus court (environ 5 fois) que la période des fréquences de vibration les plus élevées. Par exemple, les fréquences de vibration les plus élevées des systèmes contenant de l’hydrogène H étant de  $\sim 400 \text{ meV}$ ,  $dt$  est typiquement de l’ordre de 1 fs. Pour des systèmes composés d’atomes plus lourds, ou pour des systèmes moléculaires considérés comme rigides ou constitués d’unités partiellement rigides,  $dt$  peut atteindre 5–10 fs.

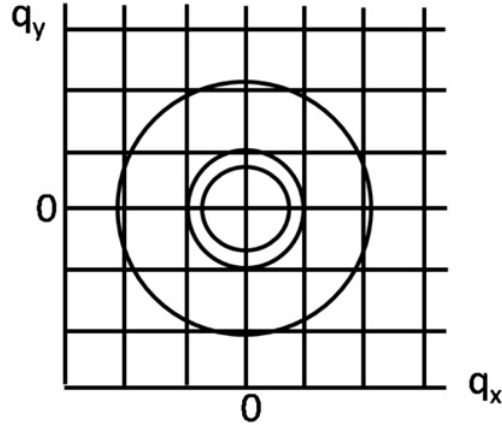
Le temps total de simulation est égal à  $dt$  multiplié par le nombre de pas de simulation. Le choix de  $dt$  doit se faire avec précaution :  $dt$  étant le temps durant lequel les atomes suivent une trajectoire balistique, il ne doit pas être trop grand sans quoi les distances interatomiques peuvent devenir très courtes, les forces et les accélérations très grandes, ce qui rend alors la simulation instable.

Les simulations de DM ont pour structure de départ la structure à l’équilibre. Dans cette structure particulière, les distances interatomiques ont été préalablement optimisées de façon à ce que la résultante des forces sur chaque atome soit proche de zéro. Ce système statique est alors mis en mouvement par une impulsion initiale : on attribue aux atomes une distribution aléatoire de vitesses correspondant à l’énergie cinétique de la température voulue.

On appelle *NVE*, *NVT*, *NPT* ou *NPH* des simulations de DM conservant diverses combinaisons de grandeurs thermodynamiques comme le volume ( $V$ ), l’énergie ( $E$ ), l’enthalpie ( $H$ ), la température ( $T$ ), ou la pression ( $P$ ).  $N$  est le nombre d’atomes dans la boîte de simulation, lequel reste toujours constant.

Pour des conditions expérimentales usuelles (pression et température fixées), les simulations *NPT* sont les plus réalistes. Pour que  $P$  et  $T$  soient contrôlées, le système est connecté à un thermostat et un baromètre qui interagissent avec la dynamique atomique, généralement avec fréquence fixée par l’utilisateur. Toutefois le mode de simulation le plus simple et le plus “sûr” est l’ensemble canonique *NVE* car il n’y a pas de couplage avec un bain externe.

Une fois le système mis en mouvement par l’impulsion initiale, les premières structures simulées passent par une phase de mise en équilibre au terme de laquelle les grandeurs caractéristiques ( $V$ ,  $P$ ,  $T$ , ...) non-conservées doivent se stabiliser, en oscillant autour de leurs valeurs moyennes. Bien que la structure initiale soit considérée comme étant à l’équilibre, l’impulsion est rarement conforme à la dynamique réelle et la phase de mise à l’équilibre peut alors être considérée comme permettant une redistribution de l’énergie entre les modes normaux du système. La phase de mise à l’équilibre et la



**Figure 5.** Pavage bidimensionnel dans l'espace des vecteurs d'onde (pas  $\delta Q = 2\pi/L$  avec  $L$  dimension de la boîte de simulation). Le plus petit anneau représenté  $Q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} < 2\pi/L$  n'intercepte aucun point du réseau réciproque. Le second intercepte quatre points, tandis que le plus grand passe à proximité de huit points. En pratique, l'information suivante est requise lorsqu'on échantillonne l'espace des  $Q$  : largeur en  $Q$  et nombre de points ( $n_{QSample}$ ) à échantillonner dans chaque domaine en  $Q$ . Pour les petits  $Q$ , le nombre de points du réseau réciproque dans un domaine de  $Q$  peut être inférieur à  $n_{QSample}$ , auquel cas tous les points disponibles sont échantillonnés.

phase de production qui s'en suit doivent être traitées par deux simulations distinctes. Dans le cas d'une simulation unique, il faut absolument vérifier le début, le milieu et la fin et s'assurer de la stabilisation des valeurs macroscopiques et microscopiques.

Les observables de DIN sont extraites des trajectoires via les fonctions de corrélation dépendantes du temps. La DEV [voir plus haut pour la définition de la DEV et de la DEVG] est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses  $V(t)$ :

$$V(t) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle. \quad (20)$$

On peut ensuite calculer les DEVp par atome et pour chaque direction cartésienne, ce qui revient à extraire les modes normaux sans connaître la relation de phase entre les déplacements atomiques. Dans ce cas, à la manière de l'approche de DR, la DEVG peut alors être calculée comme la somme pondérée des DEVp.

$$DEVG = \sum_i \sigma_i p DEV p_i. \quad (21)$$

Contrairement à l'équation (15), les masses atomiques n'apparaissent pas dans cette expression car elles sont partie intégrante de la simulation de DM et sont donc incluses dans la DEVp.  $S(Q, \omega)$  est calculé à partir des trajectoires  $\mathbf{r}_i(t)$  via les fonctions intermédiaires de diffusion :

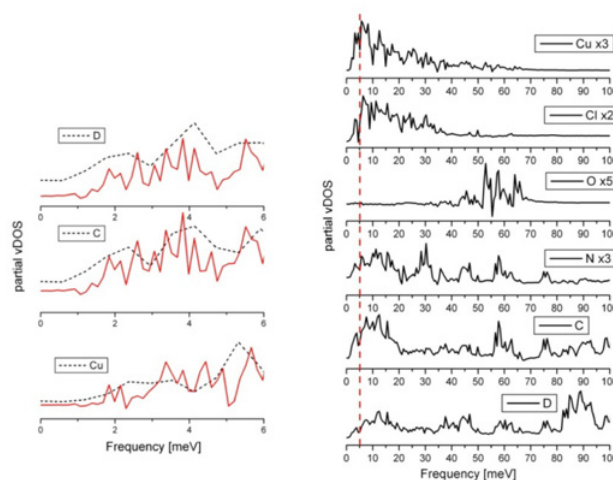
$$I_{coh}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle e^{iQ \cdot \mathbf{r}_i(0)} e^{-iQ \cdot \mathbf{r}_j(t)} \rangle. \quad (22)$$

$$I_{inc}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle e^{iQ \cdot \mathbf{r}_i(0)} e^{-iQ \cdot \mathbf{r}_i(t)} \rangle. \quad (23)$$

$Q$  peut être choisi selon une direction donnée afin de tester une dynamique spécifique, comme, par exemple, les phonons longitudinaux de l'ADN en alignant  $Q$  selon les axes de l'hélice.  $Q$  peut aussi être pris comme un ensemble aléatoire de directions et la réponse est alors une moyennisation de type poudre.

Pour une boîte de simulation de type poudre et de côté  $L$ , la valeur minimale de  $Q$  accessible est  $2\pi/L$  (cf. figure 5). Si la maille de simulation est la maille cristallographique de côté  $a$ , alors seuls





**Figure 7.** DEVp pour les différents types d'atomes dans  $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{daca}_4$  : pour un domaine de fréquence étendu (courbes de droite), et à basse fréquence (courbes de gauche). Le panneau de gauche montre les résultats de simulation de DM au bout de 10 ps (courbes pointillées noires) et à une meilleure résolution (courbes continues rouges) correspondant à une simulation complète de 27 ps. La qualité statistique des résultats de DM dépend fortement de la longueur de la simulation.

de réseau correspondants. Cette approche est appelée approximation quasi-harmonique (AQH)<sup>15</sup>. Dans la méthode DM, la température est directement déterminée à partir de l'énergie cinétique du système.

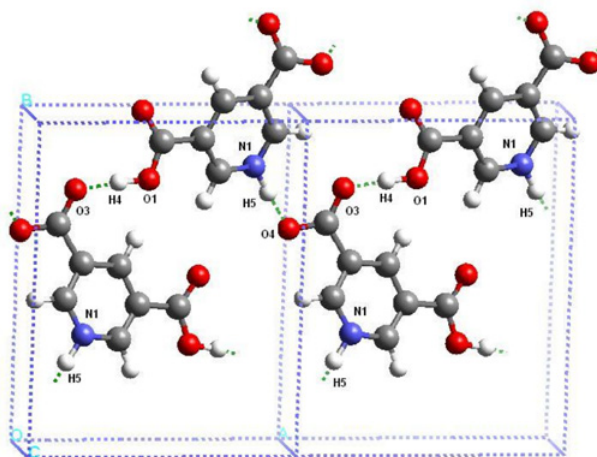
- Approximation harmonique: cette approximation est obligatoire dans la méthode DR tandis que des contributions non harmoniques à la SEP sont accessibles avec la méthode DM.
- Modes normaux: dans la méthode DR, ils peuvent être obtenus pour n'importe quel vecteur d'onde. Ceci permet d'obtenir une courbe de dispersion complète. Dans la méthode DM, l'échantillonnage de la zone de Brillouin est limité aux multiples de la plus petite valeurs de Q correspondant aux dimensions de la boîte de simulation. En principe, les modes normaux ne sont pas accessibles à la méthode DM. Toutefois, ils peuvent être obtenus à l'aide d'approches basées sur l'analyse en composantes principales [12]. Si tel n'est pas le cas, la DEV partiel représente le niveau d'information le plus détaillé.
- Modes imaginaires: dans la méthode DR, ils peuvent être d'origine physique ou numérique. Par contre, les fonctions de corrélation utilisées pour l'analyse des trajectoires issues de la méthode DM ne peuvent pas engendrer de fréquences négatives.

### Exemple :

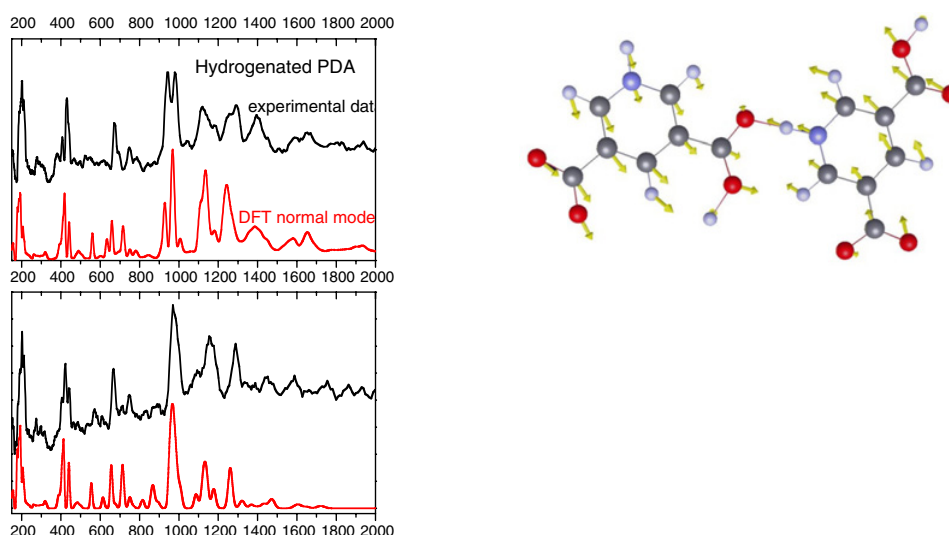
Dans le cas du 3,5-pyridine acide dicarboxylique [13] (cf Figure 8) les méthodes DR et DM ont toutes deux été utilisées pour étudier l'influence des vibrations du réseau cristallin dans la migration du proton le long de la liaison hydrogène N-H...O à température croissante.

La méthode DR a été utilisée pour déterminer les vibrations moléculaires du 3,5-PADC à basse température (Figure 9). Etant basée sur l'approximation harmonique, la méthode DR ne permet pas d'obtenir d'informations sur les parties anharmoniques et dépendantes de la température de la SEP. A cet effet, des simulations de DM couplée à la DFT ont été réalisées à des températures allant de

<sup>15</sup> En Anglais: QHA pour "Quasi-Harmonic Approximation".



**Figure 8.** Structure cristalline de la molécule 3,5-PADC montrant la liaison hydrogène N-H...O.



**Figure 9.** Comparaison entre le spectre de diffusion inélastique expérimental et calculé avec la méthode DR pour le 3,5-PADC, protoné (en haut à gauche) et pour le 3,5-PADC avec liaison hydrogène N-H...O deutérée (en bas à gauche). Le même hessien (matrice des constantes de forces) a été utilisé pour les deux systèmes. La seule différence concernait les masses atomiques. Un mode à basse fréquence permettant le transfert de proton est présenté à droite.

50 K à 300 K. Elles ont montré la migration du proton mesurée expérimentalement à 300 K (Figure 10). La transformée de Fourier de l'évolution temporelle de la longueur de la liaison N-H a notamment permis de mettre en évidence deux modes à 120 et 150  $\text{cm}^{-1}$  responsables de la migration du proton. Les caractéristiques de ces modes ont été obtenues à partir des simulations de DR (cf Figure 9). La fréquence de ces modes leur permet d'être activés à température ambiante (température à laquelle a été observé le transfert de proton sous sa forme complète) et de moduler la géométrie de la liaison hydrogène courte.



tâche complexe car celle-ci doit décrire l'interaction non plus entre des atomes mais entre des ensembles d'atomes.

### **Théorie de la Fonctionnelle de Densité (TFD)**

Le théorème de Hohenberg et Kohn (a) donne un cadre théorique pour la réduction du problème à N-corps de N électrons avec 3N coordonnées spatiales aux 3 coordonnées spatiales permettant la description de la densité mono-électronique et (b) définit la fonctionnelle d'énergie avec comme résultat principal la preuve que la densité électronique dans l'état fondamental minimise l'énergie décrite par cette fonctionnelle d'énergie. Kohn et Sham ont formulé par la suite la description de l'interaction entre ions et électrons en terme d'électrons indépendants se déplaçant sous l'action d'un potentiel externe du aux ions. Ceci est exprimé par l'équation suivante (KS-TFD).

$$E_{ks}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{es}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)], \quad (24)$$

où  $\rho(r)$  est la densité mono-électronique dépendante de la position. Si la fonction d'onde électronique est connue alors  $\rho(r) = \psi\psi'$ . Les quatre membres de droite de cette équation sont les suivants:  $T$  décrit l'énergie cinétique;  $E_{es}$  décrit les interactions électrostatiques entre les ions;  $E_{ext}$  décrit les interactions électrostatiques entre les ions et les électrons et enfin,  $E_{xc}$  représente l'énergie d'échange et de corrélation des électrons.

Dans la méthode TFD, les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie totale sont estimées à partir de fonctionnelles de densité de paramétrisation et de formulation mathématique différentes. Dans la théorie de Hartree-Fock originelle, où le terme de corrélation n'est pas pris en compte, la contribution d'échange est la conséquence de la nature du déterminant de Slater polyélectronique. Par la suite, des méthodes basées sur la méthode d'interaction de configuration ont permis d'introduire des corrélations statiques et dynamiques. Mais, à la différence de la TFD, ces méthodes sont encore très limitées par la taille du système. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation donnant  $E_{xc}$ , peuvent être déterminées à partir de deux stratégies (voire philosophies) différentes: empirique/semiempirique, à partir de modèles de régression spectrochimiques (BLYP, BP), ou à partir de raisonnements purement mathématiques (PBE). Il existe une grande variété de fonctionnelles disponibles : locales, semi-locales et non-locales. Le but ultime étant d'avoir une fonctionnelle non-locale afin d'obtenir la plus grande précision possible. Dans ce contexte, plusieurs fonctionnelles locales ont été construites: les fonctionnelles locales dans lesquelles la dépendance repose uniquement sur  $\rho(r)$  (LDA); les fonctionnelles semi-locales dépendantes de  $\rho(r)$  et de son gradient (GGA: BLYP, PW, PBE, . . .); les fonctionnelles *hybrides* qui sont de type GGA avec en plus une certaine contribution de l'énergie d'échange exacte d'Hartree-Fock (B3LYP, PBE0, . . .) et les fonctionnelles *meta GGA* dépendantes de  $\rho(r)$  de son gradient et de son énergie cinétique (TPSS, mPWKCIS, . . .).

D'un point de vue pratique les équations de KS sont résolues de manière itérative auto-consistante. A partir d'une hypothèse initiale sur la valeur de la densité électronique, les termes de l'équation (KS-TFD) sont déterminés et l'équation peut alors être résolue pour donner une nouvelle valeur de la fonctionnelle  $\rho$ . Ce processus est répété jusqu'à qu'un critère de convergence soit satisfait. Ce critère étant que la variation d'énergie totale du système doit être inférieure à une valeur  $dE$ , typiquement de l'ordre de  $10^{-6}$  eV. Les forces agissant sur les atomes sont alors définies par les dérivées de l'énergie totale par rapport aux positions atomiques correspondantes. Ces forces sont appelées forces d'Hellmann-Feynman. Lors d'une optimisation de structure, ce sont les forces HF qui sont minimisées à zéro (avec une tolérance numérique généralement de l'ordre de  $10^{-4}$  eV/Å). Ces forces sont également à la base des simulations de DM pour l'évolution de la structure.

Les derniers développements dans la méthode TFD concernent la fonctionnelle XC et ce qu'on appelle la réduction linéaire. L'approximation (semi-) locale de la densité pour  $E_{xc}$  (LDA or GGA) peut donner des résultats erronés au niveau de la description de la corrélation des orbitales électroniques localisées  $d$  et  $f$ , qui se manifestent par une sous-estimation de l'énergie de la bande interdite ainsi

que par une surestimation de la covalence. Ce problème peut être corrigé dans l'esprit du modèle de Hubbard avec l'introduction d'un potentiel coulombien *in situ*  $U$  et d'un paramètre d'échange  $J$ , où  $U-J$  est un paramètre empirique effectif. Cette approche est appelée LDA + U. Une approche alternative mais beaucoup plus coûteuse impliquent l'utilisation de fonctionnelles hybrides. De manière générale, lors de l'évaluation de la précision d'un calcul de TFD sur la dynamique d'un système d'atomes (ce qui, rappelons-le, est l'objet de cet article), la structure électronique sous-jacente devrait toujours être vérifiée.

Théoriquement, la méthode TFD calculant une densité mono-électronique, le temps de calcul devrait varier de façon linéaire avec le nombre d'atomes du système. Par exemple, si le nombre d'atomes double le temps de calcul devrait être approximativement deux fois plus long. Hélas, en pratique, cette dépendance n'est pas en  $N$  mais plutôt en  $N^2$  voire  $N^3$ . Ceci est lié à la décomposition de la densité électronique sur une base orthonormée de fonctions d'onde mono-électroniques et à la diagonalisation de matrices afin de résoudre l'équation de Schrödinger et d'obtenir la fonction d'onde (et sa densité associée) de l'état fondamental ainsi que son énergie. Toutefois, la linéarisation est possible sans perte de précision, en reformulant la TFD en terme de matrice de densité "near-sighted" [14]. Le coût de cette reformulation devient avantageux pour les systèmes comportant plus de 500 atomes. Pour un nombre inférieur, l'implémentation traditionnelle de la TFD est plus intéressante. Plusieurs programmes proposant la linéarisation sont disponibles à ce jour parmi lesquels SIESTA [15] et ONETEP [16]. Ils permettent la simulation de systèmes allant jusqu'à  $10^5$  atomes sur des machines parallèles.

### Considérations pratiques :

En plus des considérations théoriques précédemment évoquées, un certain nombre de termes et de choix doivent être considérés lors d'un calcul de structure électronique.

- Méthode: Hartree-Fock ou TFD.
- Base: il s'agit des fonctions utilisées pour la construction de la fonction d'onde électronique ou de la densité électronique. En général, ces fonctions sont des orbitales atomiques localisées, telles que des gaussiennes. Dans les programmes de TFD utilisés en physique du solide, des bases constituées d'ondes planes peuvent être utilisées ce qui a pour avantage de permettre la détermination de la densité électronique en TOUT point du système périodique. La taille du jeu de base est l'un des facteurs critiques intervenant dans la précision du calcul.
- Points-k: les calculs dans l'état solide sont effectués dans les espaces réels et réciproques, ce dernier étant défini par un maillage de points dans l'espace des vecteurs d'onde. Une valeur initiale de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  comme espacement entre deux points de ce maillage est considérée comme raisonnable. La convergence dépend également de cette valeur d'espacement. Par conséquent, le nombre de points k doit parfois être augmenté en gardant à l'esprit que le temps de calcul croit linéairement avec ce nombre de points.
- Pseudopotentiels: un calcul de TFD peut être effectué en considérant tous les électrons d'un atome. Cependant, les électrons de cœur n'interviennent pas directement dans la plupart des propriétés de la matière condensée et peuvent donc être intégrés avec le noyau. Ne retenir que les électrons de valence n'entraîne donc pas de perte de précision et s'avère bien plus avantageux en temps de calcul. L'interaction entre les électrons et l'ensemble noyau-électrons de cœur est décrite par un potentiel effectif ou pseudopotentiel. Il en existe plusieurs types tels que ceux conservant la norme, l'ultra-soft (USPP) et le projecteur augmenté (PAW), ce dernier étant recommandé.
- Fonctionnelles: il en existe plusieurs familles comme LDA, GGA, non-locale et hybride (voir ci-dessus). Au sein de chaque famille, des fonctionnelles ont été spécialement optimisées pour différents types d'application (RPBE). Parmi les fonctionnelles couramment utilisées, nous pouvons citer la fonctionnelle GGA-PBE (Perdew-Burke-Enzerhoff).
- Magnétisme: la densité électronique en un point peut être séparée en deux contributions : celle du spin haut et celle du spin bas, chaque contribution étant déterminée en résolvant l'équation de



Schroedinger dans laquelle  $E_{xc}$  est spin-dépendante. Ces calculs concernent les méthodes LSDA mais peuvent être également appliqués à l'approximation GGA. Une description correcte de la structure magnétique peut augmenter directement ou indirectement la précision d'un calcul de phonon à travers la détermination de la structure d'équilibre correcte.

### Programmes :

Le tableau suivant décrit de manière succincte quelques uns des programmes couramment utilisés pour le calcul de structures électroniques en physique de la matière condensée.

**Tableau 1.** Quelques programmes implémentant la TFD.

Programme	Méthode pour le calcul de phonons	Base	Commentaires
ABINIT [17]	Réponse linéaire	PW	
CASTEP [18]	Réponse linéaire	différence finie	PW
CPMD [19]	Réponse linéaire	différence finie	PW
Quantum Espresso [20]	Réponse Linéaire	PW	
VASP [21]	Réponse linéaire (version >5) & différence finie	PW	Directement couplé à PHONON, compatible avec nMOLDYN
WIEN2K [22]	Différence finie	Mélange	Directement couplé à PHONON
DMOL3 [23]	Différence finie	Orbitales localisées	Peut traiter les molécules, groupes de molécules et solides isolés
GAUSSIAN [24]	Vibrations moléculaires avec différence finie et dérivées analytiques	Orbitales localisées	Le premier programme de chimie quantique
GAMESS [25]	Vibrations moléculaires avec différence finie et dérivées analytiques	Orbitales localisées	Une version académique proche de Gaussian
Différence finie	Orbitales localisées	Directement couple à PHONON. Méthode linéaire.	SIESTA [15]
CRYSTAL [26]	Différence finie	Orbitales localisées	HF et non TFD

### Champ de force classiques

Ces méthodes sont appelées classiques car elles ne considèrent pas explicitement les électrons et leurs aspects quantiques (e.g. fonction d'onde). Par exemple, un phénomène purement électronique telle que la formation de liaisons chimiques est représenté par des ressorts dont la longueur à l'équilibre et la raideur sont caractéristiques des atomes impliqués. Ce type de simplification permet aux méthodes CF d'être plusieurs ordres de grandeur plus rapides ( $\sim 8$ ) que les méthodes basées sur le calcul de la structure électronique.

Les champs de force de première génération comportent des ressorts pour décrire la longueur des liaisons, l'angle formée par trois atomes consécutifs et l'angle de torsion (dièdre) autour de la liaison centrale de quatre atomes consécutifs.

$$E = \sum_{bonds} k_i^{bond} (d_i - d_0)^2 + \sum_{angles} k_i^{angle} (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_i^{dih} [1 + \cos(n\phi_i - \delta_0)] \quad (25)$$



**Tableau 2.** Quelques programmes implémentant les méthodes classiques.

Programme	Trajectoires compatibles avec nMOLDYN	Commentaires
GULP [27]		Programme pour le calcul de dynamique sur réseau, version gratuite disponible. Version commerciale interfacée avec Materials Studio
Discover [28]	Y	
DL_POLY [30]	Y	Version commerciale disponible dans Materials Studio [29]
LAMMPS [31]	Y	
NAMD [33]	Y	Programme académique. Version commerciale interfacée avec MAPS [32]
CHARMM [34]	Y	
AMBER [35]	Y	
		Couramment utilisés pour la DM de systèmes biomoléculaires.
		Champ de force de première génération.

fréquences imaginaires dans un calcul type DR). En comparaison, les méthodes CF sont analytiques et la structure à l'équilibre peut donc être déterminée avec des forces résiduelles plusieurs ordres de grandeur plus petites que celles obtenues avec les méthodes TFD ( $10^{-8}$  comparé à  $10^{-3}$  eV/Å). Si des dérivations numériques sont utilisées à la place des dérivations analytiques pour le calcul des forces inter-atomiques, ces forces résiduelles ne sont plus que 2-3 ordres de grandeur plus petites ( $10^{-4}$  eV/Å).

Cependant, si un champ de force approprié existe, il peut être intéressant de combiner les méthodes CF et TFD.

#### Exemple :

Lors d'une étude récente sur les conducteurs de l'ion oxygène, les phonons d'une structure de millérite ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) ont été calculés en TFD donnant un très bon accord avec le GDEV expérimental [37]. Le matériau  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , montre une symétrie cristalline plus élevée liée au désordre des positions d'atomes d'oxygènes dans des couches de tétraèdre Fe-O<sub>4</sub> (les couches d'octaèdre Fe-O<sub>6</sub> étant ordonnée) et les calculs de DR ne sont pas envisageables. Comprendre la différence entre le Ca et le Sr est de première importance dans la mesure où le désordre au niveau du réseau de l'oxygène entraîne une plus grande mobilité de l'oxygène et ceci particulièrement à des températures proches de la température ambiante. D'un point de vue structural, le principal effet de la présence de l'ion Sr est d'augmenter le plus grand des paramètres de la maille cristalline ce qui étire l'octaèdre Fe-O<sub>6</sub>. Le modèle en couche de Bush [38], implémenté dans GULP, a donné un bon accord avec les calculs de phonons en TFD avec pour principale différence un temps de calcul de quelques minutes avec GULP là où le calcul TFD a duré plusieurs jours. La méthode CF a ensuite été utilisée pour calculer les phonons en fonction du grand axe de la maille cristalline. Ce paramètre étant augmenté dans le cas du Ca et diminué dans le cas du Sr. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 12. Un phonon de  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  avec une fréquence de 10 meV pour la maille cristalline optimisée baisse avec l'augmentation du paramètre de maille le plus long et le mode devient imaginaire au delà d'un paramètre de maille de 15.1 Å. Dans le cas des molécules avec le Sr, diminuer le paramètre de maille en dessous de 15.1 Å donne un mode stable. Ceci montre clairement le rôle critique joué par ce paramètre de maille par rapport à la nature de l'atome. Le mode en question est polarisé le long du grand axe de la maille et a tendance à séparer l'oxygène apical de l'octaèdre Fe-O<sub>6</sub>. Un autre exemple de complémentarité entre méthodes classiques et TFD est fourni par des simulations DFT MD de la molécule avec le Sr à 600 K. Celles-ci ont montré une certaine instabilité lors de la migration de l'oxygène apical de l'octaèdre vers les couches tétraédriques. A la même température, le réseau des oxygènes des molécules avec le Ca est stable.



Dès lors qu'un bon accord a été obtenu entre l'expérience et la simulation, les résultats numériques doivent être analysés. Etant donné le nombre relativement limité d'atomes considérés lors d'un calcul TFD, les résultats peuvent être analysés atome par atome. Pour des simulations de type CF, la taille des systèmes est souvent plus importante ce qui impose une analyse par groupe d'atomes, par exemple, les nucléotides de l'ADN [3] ou les acides aminés des protéines.

Enfin, dans le cas des poudres ou des expériences en phase liquide, grâce aux derniers développements effectués dans le programme de simulation d'instrument McStas [39], il est désormais possible de réaliser des expériences virtuelles complètes. Dans ce programme, les neutrons traversent des instruments optiques (e.g. guides, monochromateurs etc), pour être finalement diffusés au niveau de l'échantillon. La probabilité de diffusion en fonction du transfert d'énergie et de la quantité de mouvement est déterminée par le calcul de  $S(Q, \omega)$  et la probabilité qu'un évènement de diffusion ait lieu est reliée à la longueur du chemin parcouru par le neutron dans l'échantillon. Il est également possible dans ces expériences virtuelles d'accéder en détail aux phénomènes d'auto-écranage et de diffusion multiple [40]. De plus, il est possible de simuler des artefacts dans la  $S(Q, \omega)$  mesuré provenant de la diffusion parasite entre l'échantillon et son environnement (e.g. cryoaimant).

## Références

- [1] Parlinski, K., *Am. Inst. Phys. Conference Proceedings* **479**, 121 (1999)
- [2] Merzel, F. et al, *Comp. Phys. Comm.*, **177**, 530 (2007)
- [3] Merzel, F. et al., *Phys. Rev. E*, **76**, 31917 (2007)
- [4] Plazanet, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6672 (2005)
- [5] Plazanet, M. et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 3241 (2001)
- [6] Zbiri, M. et al., <http://adsabs.harvard.edu/abs/2008arXiv0810.3941Z>
- [7] Baroni, S. et al., *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515–562 (2001).
- [8] Johnson, M. R. et al., *Nucl. Inst. Methods A*, **600**, 226 (2009).
- [9] Koza, M. et al., *Nature Materials*, **7**, 805 (2008)
- [10] <http://dirac.cnrs-orleans.fr/plone/software/nmoldyn/>, Rog, T. et al., *J. Comp. Chem.* **24**, 657 (2003).
- [11] Zaharko, O. et al., *Phys. Rev. B*, **77**, 224408 (2008)
- [12] Brooks, B. R. et al. *J. Comp. Chem.*, **16**, 1522 (1994).
- [13] Fontaine-Vive, F. et al., *J. Chem. Phys.*, **124**, 234503 (2006)
- [14] Kohn, W., *Phys. Rev. Letts.*, **76**, 3168 (1996)
- [15] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateria/c/siesta/>
- [16] <http://accelrys.com/products/materials-studio/modules/onetep.html>
- [17] <http://www.abinit.org/>
- [18] <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/index.html>
- [19] <http://www.cpmo.org/>
- [20] <http://www.quantum-espresso.org/>
- [21] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [22] <http://www.wien2k.at/>
- [23] <http://accelrys.com/products/materials-studio/modules/dmol3.html>
- [24] <http://www.gaussian.com/>
- [25] <http://www.cfs.dl.ac.uk/>
- [26] <http://www.crystal.unito.it/>
- [27] <https://www.ivec.org/gulp/>
- [28] <http://accelrys.com/products/materials-studio/modules/discover.html>
- [29] <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
- [30] [http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL\\_POLY/](http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/)
- [31] <http://lammps.sandia.gov/>

- [32] [http://www.sciencemetrics.com/products/maps\\_platform.php](http://www.sciencemetrics.com/products/maps_platform.php)
- [33] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>
- [34] <http://www.charmm.org/>
- [35] <http://ambermd.org/>
- [36] Fontaine-Vive, F. et al., *Chem. Phys.*, **124**, 234503 (2009)
- [37] Paulus, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16080 (2008)
- [38] Bush, T. S. et al., *J. Mater. Chem.*, **4**, 831 (1994).
- [39] <http://neutron.risoe.dk/>
- [40] Hugouvieux, V. et al., *Physica B*, **350**, E151 (2004)