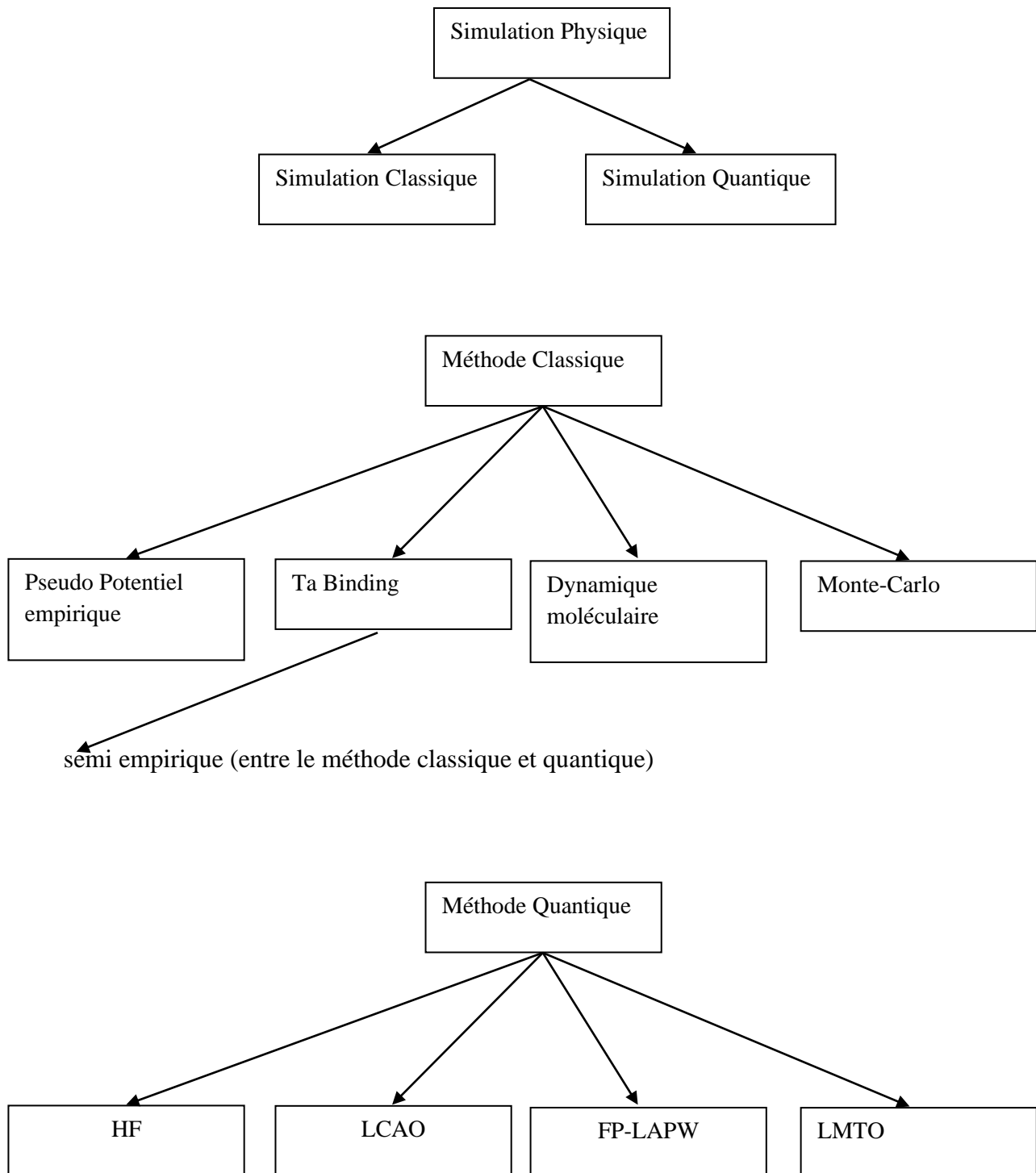


## Modélisation et caractérisation des matériaux



LCAO: **L**inear **C**ombined **A**ugmented **O**rbital

LMTO: **L**inear **M**uff-**T**in **O**rbital

FP-LAPW: **F**ull **P**otential **L**inear **A**ugmented **P**lane **W**ave

### I.1.Introduction:

La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique permettant de modéliser l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Elle est particulièrement utilisée en sciences des matériaux et pour l'étude des molécules organiques, des protéines, de la matière molle et des macromolécules.

**Dynamique Moléculaire (DM):** simulation numérique consistant à calculer l'évolution temporelle des positions  $r_i$  et vitesses  $v_i$  d'un système composé de  $N$  atomes en interaction, en intégrant numériquement les équations de la mécanique classique newtonienne.

### I.2.Définition du système:

En dynamique moléculaire le système est considéré comme un volume bien délimité appelé "boîte de simulation". Cette boîte contient  $N$  atomes confinés dans un volume  $V$ , l'atome soumis à son mouvement gouverné par la force.

La boîte de simulation peut avoir n'importe quelle forme géométrique selon la nature du système physique.

La forme cubique est choisie lorsqu'il s'agit d'un solide ou liquide.

La forme parallélépipède ou cylindre sont choisies pour les gaz.

### I.3.Équations du mouvement

La **dynamique moléculaire** (DM) classique est fondée sur la mécanique newtonienne : les propriétés d'un ensemble d'atomes ou particules sont déterminées en étudiant la trajectoire de chaque particule au cours du temps. Pour cela, on applique les lois de la mécanique classique aux atomes qui sont assimilés à une masse ponctuelle. On résout donc simultanément, pour tous les atomes  $i$  d'un système, les équations classiques du mouvement :

$$\vec{f} = m\vec{a}_i \quad \dots\dots(1)$$

Où  $\vec{f}$  est la somme des forces s'exerçant sur l'atome  $i$ ,  $m$  sa masse et  $\vec{a}_i$  son accélération.

Les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) peuvent être obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique, on parle alors de DM *ab initio*, mais le plus souvent (pour des raisons de taille de système à simuler) elles dérivent d'un potentiel fixé empiriquement ; on parle alors de DM classique.

#### **I.4.Intégration des équations du mouvement : qualités d'un bon algorithme:**

##### **I.4.1.L'algorithme de Verlet.**

La majorité des algorithmes d'intégration considère que les positions ainsi que les propriétés dynamiques peuvent être développées en séries de Taylor.

L'algorithme d'approximation dû à Verlet est l'un des plus employés. Il utilise les positions et les accélérations au temps  $t$  ainsi que les positions  $r_i$  à un pas précédent ( $t - \Delta t$ ) pour calculer les nouvelles positions  $r_i$  au temps ( $t + \Delta t$ ) et les vitesses à l'instant  $t$ .

Un développement de Taylor en ( $t + \Delta t$ )

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t).\Delta t + a_i(t).\Delta t^2 / 2 + .....(2)$$

et de manière similaire

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t).\Delta t + a_i(t).\Delta t^2 / 2 + .....(3)$$

$$(2)+(3) \Rightarrow r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{f_i(t)}{m}.\Delta t^2 .....(4)$$

$$(2)-(3) \Rightarrow v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} .....(5)$$

##### **I.4.2.L'algorithme de Leapfrog**

D'autre part, si l'on suppose que  $\Delta t$  est suffisamment petit pour que l'algorithme garantisse une constance de la vitesse et de l'accélération, on peut écrire à partir de l'équation

(2) la relation suivante:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_{i,moy}.\Delta t...(6)$$

avec  $v_{i,moy}$  la vitesse moyenne durant l'intervalle de temps  $\Delta t$  que l'on peut aussi exprimer sous la forme suivante:

$$v_{i,moy} = v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \dots (7)$$

On obtient alors en remplaçant  $v_{i,moy}$  de l'équation (7):

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \cdot \Delta t \dots (8)$$

De même:

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) \cdot \Delta t \dots (9)$$

On obtient immédiatement

$$v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \dots (10)$$

$$v_i \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \dots (11)$$

(10)-(11) et en utilisant l'équation (4)

$$v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{f_i(t)}{m_i} \cdot \Delta t \dots (12)$$

### I.5. Conditions initiales:

En DM, la résolution des équations différentielles du mouvement nécessite la connaissance des conditions initiales. Alors, pour exécuter l'algorithme de DM, nous devons les imposer. Pour la première simulation, les positions des particules sont choisies comme étant les noeuds des réseaux cristallins étudiés. Le choix de ce type de réseau n'est pas important puisqu'au cours de la simulation, le système perdra sa structure pour prendre celle d'un liquide isotrope. La configuration cristalline nous permet d'éviter des chevauchements néfastes à la simulation qu'aurait causés une distribution aléatoire des positions. Par contre, pour les vitesses initiales, on peut imposer une distribution aléatoire de Maxwell-Boltzmann permettant de les lier à la température.

### I.6. Conditions aux limites périodiques:

Les simulations informatiques sont généralement effectuées sur un petit nombre de molécules,  $N \leq 10\,000$ . Grâce au progrès réalisé sur les algorithmes de calcul et la puissance des processeurs les systèmes simulés peuvent atteindre 10 millions d'atomes, même si la majorité des systèmes étudiés reste relativement petit. La petite taille du système entraîne une

influence significative sur les effets de surface. Pour 1000 atomes disposés dans un cube  $10 \times 10 \times 10$ , pas moins de 488 atomes apparaissent sur les faces cubiques, de sorte que les atomes à la surface rencontreront des forces bien différentes des atomes dans le bulk.

Les conditions aux limites périodiques sont appliquées en dynamique moléculaire pour simuler des verres, des liquides, des cristaux ou des systèmes mixtes.

### **I.7. Variables thermodynamiques:**

L'état thermodynamique d'un système est complètement défini par un nombre limité de variables telles que la température (T), la pression (P), le volume (V) ou le nombre de particules (N), les autres propriétés thermodynamiques pouvant être obtenues à l'aide des équations d'état et des relations fondamentales de la thermodynamique.

### **I.8. Ensemble statistique et Contrôle thermodynamiques:**

Parmi les concepts importants d'une simulation de DM, il y a le concept d'ensemble statistique qui a été introduit par Josiah Willard Gibbs en 1902 et qui permet de faire le lien entre les variables thermodynamiques et des données telles que les positions ou les vitesses qui sont extraites des simulations. Parmi les plus importants dans une simulation nous avons l'ensemble micro-canonique (NVE) où le système est isolé c-à-dire que N, V et l'énergie totale (E) sont fixés. Mais pour pouvoir étendre les domaines d'application de la dynamique moléculaire, il a fallu développer des méthodes permettant de travailler dans des ensembles thermodynamiques autres que l'ensemble NVE où les variables fixées deviennent des paramètres libres d'évoluer dans d'autres ensembles statistiques comme : l'ensemble canonique (NVT) où la température peut être imposée, l'ensemble isobare-isoenthalpique (NPH) avec un contrôle de la pression, ou encore isobare-isotherme (NPT) pour lequel la pression et la température sont contrôlées simultanément et pour finir l'ensemble grand canonique ( $\mu$ VT) qui est caractérisé par un potentiel chimique constant, un volume constant et une température fixe.

Techniquement, ces contrôles peuvent se faire de plusieurs manières. Il existe un certain nombre de techniques permettant les contrôles, qui sont plus ou moins proches de la réalité physique.

- **Le contrôle différentiel** : Les paramètres thermodynamiques sont fixés à la valeur prescrite et aucune fluctuation autour de la valeur moyenne ne peut se produire.

- **Le contrôle proportionnel** : Les paramètres thermodynamiques sont contrôlés au travers des variables dynamiques à savoir les positions et les vitesses. Les paramètres sont corrigés à chaque étape par l'intermédiaire d'une constante de couplage qui s'applique aux vitesses et

aux positions instantanées. La constante de couplage est déterminée à chaque pas à partir de l'écart entre la valeur instantanée du paramètre en question et de sa consigne.

- **Le contrôle intégral** : L'hamiltonien du système est étendu en introduisant de nouvelles variables dynamiques représentant l'influence du milieu extérieur sur le système (volume, température). L'évolution temporelle est déterminée par les équations du mouvement de l'hamiltonien étendu au même titre que les positions et les vitesses des atomes.

- **Le contrôle stochastique** : Pour contrôler une propriété thermodynamique donnée, ses variables associées sont modifiées aléatoirement au cours de la simulation. Par exemple, la température du système est contrôlée périodiquement en déterminant une distribution aléatoire gaussienne des vitesses autour de la valeur désirée, simulant ainsi un processus de collisions aléatoires entre les atomes du système et les atomes fictifs d'un thermostat.

## **Bibliographie**

- [1] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, "Computational Material Science", Springer 1999.
- [2] D.C. Rapaport, "The art of molecular dynamics simulation", Cambridge 1995.
- [3] K.H. Hoffmann, M. Schreiber, "Computational physics", Ed. Springer 1996.
- [4] D. Frenkel, B. Smit, "Understanding molecular simulation", Academic Press 1996.
- [5] C. BECQUART, M. PEREZ, "Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux"
- [6] L. Verlet, *Phys. Rew.*, 159,98 (1967).
- [7] F. BETAOUAF, " Simulation de dynamique moléculaire des fluides denses, application aux mélanges méthane-azote, méthane-néon. ", PhD Thesis.
- [8] L. L. Y. Kokou, « Molecular Dynamics Simulations of the Structures of Europium Containing Silicate and Cerium Containing Aluminophosphate Glasses », University of North Texas, 2012.
- [9] M. Bouhadja, « Modélisation des verres d'aluminosilicates de calcium par dynamique moléculaire: Structure et dynamique. », Université Grenoble Alpes, 2013.

### II.1. Introduction:

La détermination de la structure électronique d'un cristal, constitué d'un nombre infini d'électrons qui sont soumis à un potentiel effectif d'un nombre infini de noyaux, est un défi majeur du calcul ab-initio. Le calcul de l'énergie totale est conditionné, comme nous venons de le voir, par la connaissance de la densité électronique. Il est donc important de signaler que les propriétés des matériaux que nous désirons calculer sont gouvernées par la formation des orbitales et la distribution des électrons dans ces orbitales. Cette idée conduit à une grande simplification dans le calcul de l'énergie totale en faisant appel à des méthodes numériques au lieu de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui traite tous les électrons du cristal.

Les méthodes de calcul diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles, on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisées dans le traitement des métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées sont applicables aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW). Les méthodes mises au point par Andersen: ondes planes augmentées (LAPW) et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

La méthode LMTO est l'une des méthodes les plus précises, qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire.
- 2- L'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

### II.2. Méthode LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals)

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées est basée sur le découpage virtuel de l'espace en deux régions (Figure II.1) : (I) des zones sphériques centrées sur chaque site atomique où le potentiel est intense et presque sphérique, et (II) des zones interstitielles, entre les sphères, où le potentiel est constant (lisse) et les électrons ont un comportement proche des électrons libres. Le potentiel total de muffin-tin est alors exprimé par :



$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r), & r \leq R_{MT} \\ V_{MTZ}, & r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Où  $R_{MT}$  est le rayon de la sphère muffin-tin,  $V(r)$  est le potentiel sphérique à l'intérieur de la sphère muffin-tin et  $V_{MTZ}$  est la valeur du potentiel constant dans la région interstitielle.

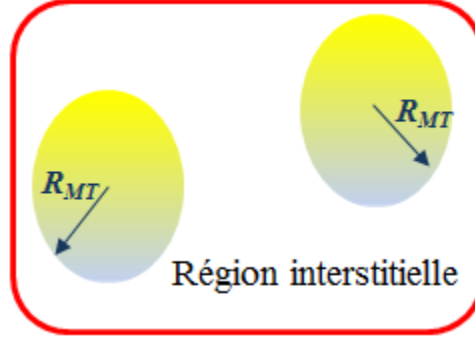


Figure II.1: Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

Les fonctions d'onde dans les deux régions seront obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la région sphérique, elles sont représentées par le produit des fonctions radiales et harmoniques sphériques, et dans la région interstitielle elles sont tout simplement des ondes planes.

### II.3.Instruction de base:

La méthode des orbitales muffin-tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en utilisant le principe variationnel linéaire de Rayleigh-Ritz. Ce principe repose sur le calcul des solutions propres variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$  et des énergies  $E_{jk}$  correspondantes aux états électroniques  $\{|jk\rangle\}$ . Les fonctions d'ondes variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$ , représentées dans la base MTO's, sont construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's  $|\chi_{RL}\rangle$  qui sont des fonctions indépendantes de l'énergie, de symétrie  $L \equiv (l, m)$  et centrées sur des sites atomiques  $\vec{R}$  en chaque point  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin

$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{II.2})$$

où  $\vec{k}$  désigne le vecteur d'onde électronique,  $j$  l'indice de la bande,  $L$  l'abréviation du moment angulaire ( $l, m$ ) et  $A_{jk,RL}$  désigne les coefficients d'expansion. L'utilisation de la forme de l'Eq. (II.2) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{ H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} O_{jk,R'L'RL} \} A_{jkRL} = 0 \quad (\text{II.3})$$

$H_{jk,R'L'RL} \equiv H_{jk,R'L'RL} \langle \chi_{R'L'} | H_{jk} | \chi_{RL} \rangle$  représente les éléments des matrices hamiltoniennes dans la base des MTO's et  $O_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle$  sont les éléments de matrices de recouvrement (overlap matrices), calculés de manière self-consistante sur un nombre limité de points  $\vec{k}$  appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin pour chacune des bandes électroniques  $j$ .

De ce fait, l'Eq. (II.3) formée à partir d'un système d'équations linéaires, est résolue par diagonalisation de l'hamiltonien. Elle permet ainsi de trouver les valeurs propres des énergies  $E_{jk}$  et les valeurs propres des coefficients  $A_{jk,RL}$  correspondantes.

Les coefficients  $A_{jk,RL}$  étant trouvés, ils seront utilisés pour construire les solutions variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$  puis les densités électroniques  $\rho$  des états occupés, soit :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(r)|^2$$

La base MTO's, construite à partir de la combinaison des solutions des équations de Schrödinger, constitue une base convenable pour calculer les solutions propres  $|\Psi_{jk}\rangle$  et les énergies correspondantes  $E_{jk}$ , avec des erreurs estimées au troisième et au second ordre en  $(E_{jk} - E_{Rlv})$  respectivement, à l'intérieur et en dehors de la sphère muffin-tin ;  $E_{Rlv}$  étant une énergie constante et arbitraire choisie au centre de la partie occupée d'une bande ( $l = s, p, d, \dots$ ).

#### II.4. Augmentation dans la méthode FP-LMTO :

La formulation et l'augmentation de pseudo-potentiels sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau.

Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire. Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère.

En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable.

### **II.3. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :**

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être

faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable.

L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### Référence:

- [1] F. Bloch, Z. Phys. **52** (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. (1965) 8.
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57** (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 12** (1975) 3060.
  
- [6] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgubta, R.W. Tabk, C. Arcngeli, O. Jepsen, G. Krier, “Electronic Structure and Physical Properties of Solids” The use of the LMTO Method, Eds.; H. Dreyssé, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) **3** (2000).