

Méthode de liaisons fortes

Andrés Saúl

**Département Théorie et Simulation Numérique
CINaM/CNRS (Marseille, FRANCE)**



Le laboratoire

CINaM : Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille

Unité Mixte CNRS – Université d'Aix Marseille (AMU)

Campus de Luminy (au sud...)

5 Départements

Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (21)

Nanomatériaux et réactivité (23)

Sources et Sondes Ponctuelles (13)

Sciences et Technologies des Nano-objets (17)

Théorie et Simulation Numérique (8)

Le département Théorie et Simulation Numérique

CNRS



Christophe Bichara



Christine Mottet



Roland Pellenq,
now at MIT



Andrés Saul



Guy Tréglià



H.-Ch. Weissker,

Enseignants chercheurs



Bénédicte Ealet



Philippe Marsal

Ingénieur



Alexandre Zappelli

Thésards (2008-2013)



Tristana Sondon



Remi Zoubkoff



Patrick Bonnaud



Mehdi Colbert



Laure Delfour



Aurelie Lopes



Alice Dufresne



Jack Arayro

Post docs (2008-2013)



Andrei Jelea



Jan Los



Patrick Ganster



Robin Cortes



Mamadou Diarra

Quelques travaux en cours ...

Matériaux pour l'énergie et l'environnement

- Propriétés mécaniques et thermodynamiques des combustibles nucléaires (**gaz rares dans l' UO_2**).
- Fragilisation des gainages nucléaires (**hydrures de zirconium**).
- Propriétés mécaniques et thermodynamiques du **ciment et matériaux pour l'exploitation du gaz de schiste**,

Systèmes de basse dimensionnalité

- Modélisation de la croissance de **nanotubes de carbone** et du **graphène**.
- Propriétés électroniques et structurales de systèmes covalents bidimensionnelles (**silicène...**)
- Structure, morphologie et ordre chimique de nanoalliages de métaux de transition (**AuPd, CoPt**)
- Propriétés optiques de nanoparticules métalliques (**AuAg**)

Propriétés fonctionnelles

- Matériaux pour l'électronique moléculaire
- Propriétés magnétiques **d'oxydes complexes**

Liaisons Fortes

Une méthode calcul de la structure électronique qui fait une hypothèse sur la dépendance spatiale des fonctions d'onde électroniques (LCAO) :

$$y_a^{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,l} \hat{a}_{il} j_{il}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad \left\{ \begin{array}{l} i \quad \text{les sites (les atomes)} \\ l \quad \text{les orbitales atomiques} \end{array} \right.$$

Aujourd'hui ce terme s'utilise pour un ensemble **très large** de méthodes

- Si on utilise le développement des fonctions d'onde comme fonctions de Kohn-Sham **ab-initio tight-binding (DFTB, Siesta, ...)**
- Si on réussit à écrire de façon analytique les contributions à l'énergie totale des configurations atomiques : **potentiels semi-empiriques (SMA, FMA, etc...)**
- Si on paramétrise les éléments de matrice de l'Hamiltonian : **structure électronique, dynamique, transport, magnétisme, etc...**

Méthode de liaisons Fortes paramétrée

Dans sa version la plus simple

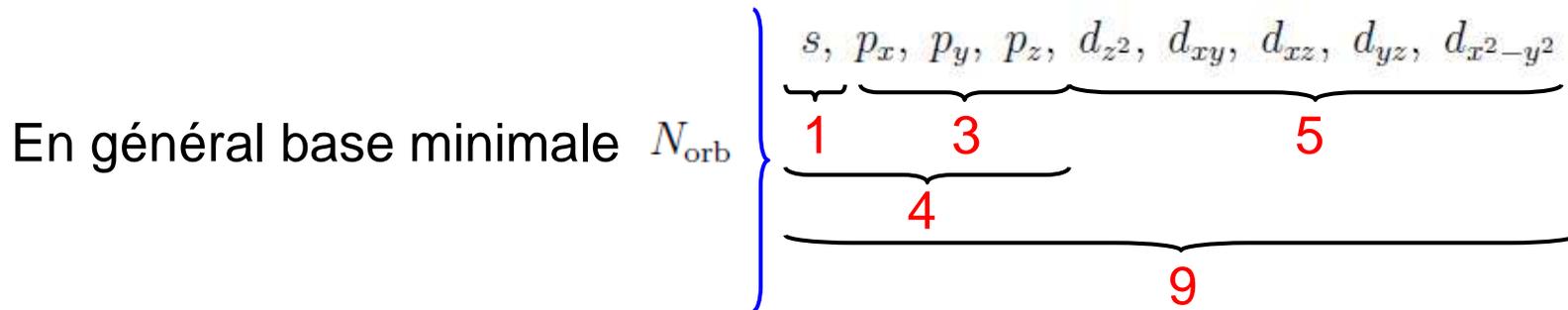
$$\psi_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{i\lambda} c_{i\lambda} \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad H = T + \sum_i V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Éléments de matrice nécessaires

$$\left\{ \begin{array}{ll} \int \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) [T + V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_i)] \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) d^3r = \epsilon_{i\lambda} & \text{Energie atomique} \\ \int \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) \sum_{j \neq i} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) d^3r = \Delta \epsilon_{i\lambda} & \text{Champ cristallin} \\ \int \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) \varphi_{j\delta}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r = t_{i\lambda, j\delta} & \text{Intégrale de saut} \\ \int \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_k) \varphi_{j\delta}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r = t_{i\lambda, j\delta}^k & \text{Intégrale 3 centres} \\ \int \varphi_{i\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_{j\delta}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r = S_{i\lambda, j\delta} & \text{Recouvrement} \end{array} \right.$$

$$\mathbf{H} \mathbf{c}_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} \mathbf{S} \mathbf{c}_{\alpha} \quad \text{ou} \quad \mathbf{H} \mathbf{c}_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} \mathbf{c}_{\alpha}$$

Méthode de Liaisons Fortes paramétrée



Dimension de la matrice $N_{\text{orb}} \times N_{\text{atomes}}$

Besoin de $N_{\text{orb}} + \frac{N_{\text{orb}}(N_{\text{orb}} + 1)}{2}$ paramètres

Si base spd $N_{\text{orb}} = 9$

54 paramètres ou
19 grâce à Slater & Koster

Diagonalisation Directe

10000 x 10000 (~ 2500 atomes sp)

10 min 1 proc

40 sec 48 procs

Forces par Hellman-Feynman
Appropriée pour Dynamique Moléculaire

Fraction Continue/Moments

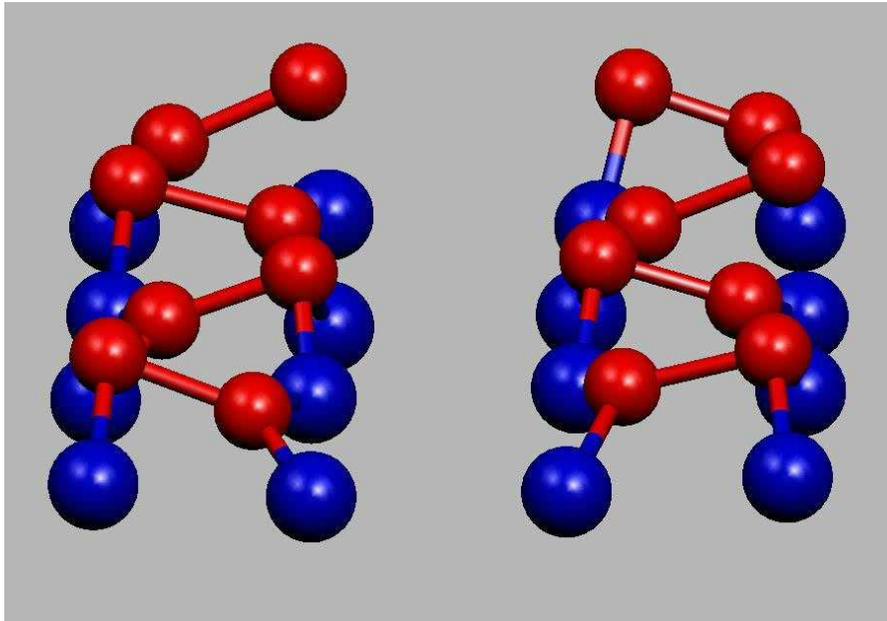
$$\mu_n = \text{Tr} (\mathbf{H}^n)$$

$$G_{00}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - a_0 - \frac{b_1^2}{\epsilon - a_1 - \frac{b_2^2}{\epsilon - a_2 - \frac{b_3^2}{\epsilon - \dots}}}}$$

Difficulté à accéder aux forces
Appropriée pour Monte Carlo

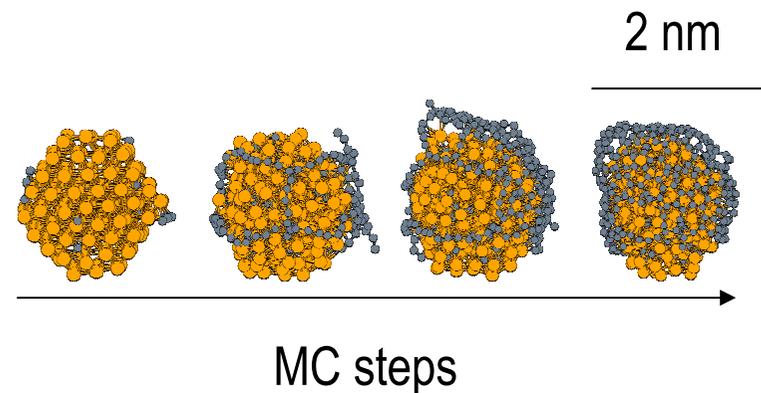
Exemples

Diagonalisation de l'Hamiltonien
Forces par Hellman-Feynman
Dynamique Moléculaire



Dynamique des dimères de Si
Si(100)

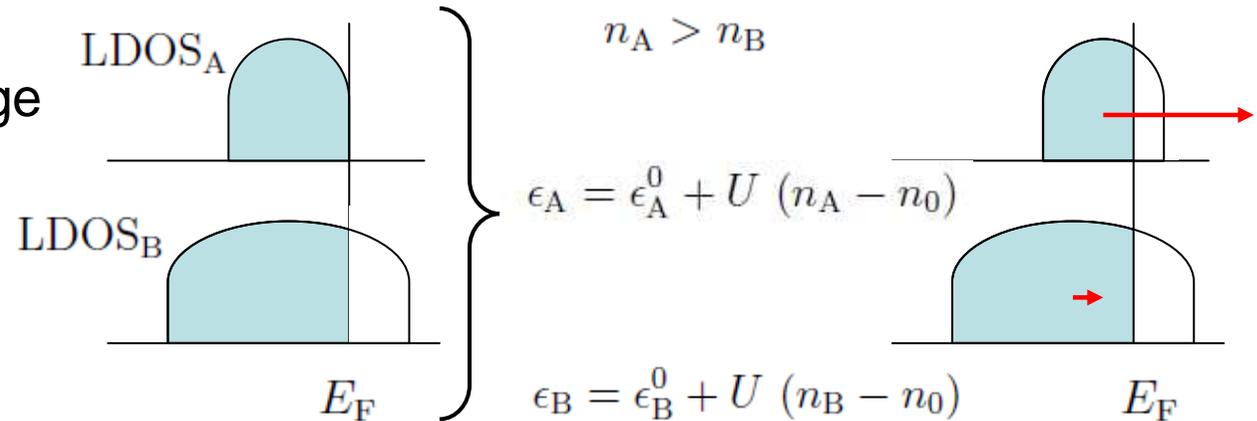
Croissance de nanotubes de C
Fraction continue
Monte Carlo Grand Canonique



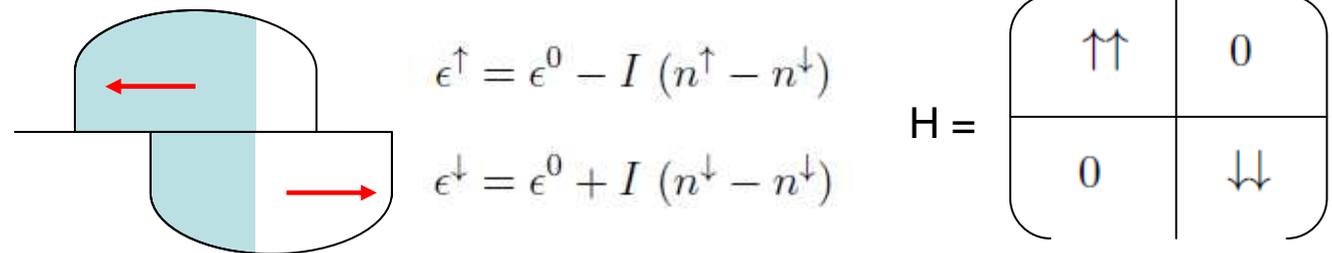
Catalyseur : agrégats de Ni

Extensions

Auto cohérence de charge



Polarisation de spin



Interaction spin-orbite

$$H_{so} = \xi \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} L'_z \cos \theta + \frac{1}{2} [L'_+ e^{-i\phi} + L'_- e^{i\phi}] \sin \theta & -L'_z \sin \theta - L'_+ e^{-i\phi} \sin^2 \frac{\theta}{2} + L'_- e^{i\phi} \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ -L'_z \sin \theta + L'_+ e^{-i\phi} \cos^2 \frac{\theta}{2} - L'_- e^{i\phi} \sin^2 \frac{\theta}{2} & -L'_z \cos \theta - \frac{1}{2} [L'_+ e^{-i\phi} + L'_- e^{i\phi}] \sin \theta \end{bmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} \uparrow\uparrow & \uparrow\downarrow \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow \end{pmatrix}$$

Avec la représentation des operateurs du moment angulaire en orbitales atomiques

Conclusion

Liaisons fortes (généralités)

- Une méthode incontournable dans la boîte à outils du physicien des solides.
- Lien naturel entre les simulations numériques et les Hamiltoniens modèles (électrons fortement corrélés, Hubbard, Anderson, super-exchange, ...).
- Facilite le lien avec la chimie quantique.
- Simplicité permettant d'effectuer des calculs analytiques

Liaisons fortes (comme méthode de simulation)

- Dynamique Moléculaire pour un nombre d'atomes intermédiaire $1000 < N < 100\ 000$
- Monte Carlo en gardant la structure électronique

Difficultés

- Paramétrer un système multicomposants (travail d'artiste...)
- Quantum espresso (scf : 1 min pour 100 atomes 32 procs)
- Siesta (relaxation totale : 72h pour 512 atomes 250 procs)

Réunion thématique dans le cadre du GDR ModMat

Liaisons Fortes : Bibliographie

- Adrian P. Sutton

“Electronic structure of Materials” (Oxford).

- David Pettifor

“Bonding and structure of molecules and solids” (Oxford)

- Mike Finnis

“Interatomic forces in condensed matter” (Oxford)

- Cyrille Barreteau (CEA, SPCSI)

<http://iramis.cea.fr/Pisp/cyrille.barreteau/documents/TB.pdf>

- François Ducastelle

“Order and Phase stability in alloys” (North – Holland)