

# Les calculs *ab initio* en physique du solide

*Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer ab initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.*

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. De la modélisation des écoulements fluides pour améliorer l'aérodynamisme d'une voiture à la recherche d'une alternative aux essais nucléaires, certains objectifs de la simulation sont bien connus du grand public. En science des matériaux, ce

type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine.

## DES APPROCHES EMPIRIQUES AUX CALCULS AB INITIO

A l'image de Sir Isaac Newton qui, en proposant les lois de la gravitation, se dotait des moyens de prévoir le mouvement des planètes, les physiciens se sont attachés très tôt à établir les lois d'attraction et de répulsion qui expliquent la stabilité de la matière à l'échelle atomique. Ainsi, faisant figure de pionnier, l'anglais Lennard-Jones proposait en 1924 une loi empirique :  $V(R) = A/R^{12} - B/R^6$  ( $A$  et  $B$  paramètres ajustables) décrivant l'évolution de l'énergie d'interaction  $V(R)$  entre deux atomes distants de  $R$ . L'arrivée des premiers ordinateurs à la fin de la seconde guerre mondiale permit la mise en œuvre de simulations numériques exploitant les potentiels interatomiques existants.

De nombreuses fonctionnelles  $V(R)$  ont été depuis proposées pour

décrire de façon plus fine l'interaction inter-atomique dans des systèmes divers. Bien que plus sophistiqués, ces potentiels ne dépendent que de la position des atomes et restent de ce fait empiriques. Les lois fonctionnelles sont certes établies pour incorporer les bons principes physiques, mais les paramètres sur lesquels repose toute application pratique sont ajustés pour reproduire quelques propriétés spécifiques d'un système particulier.

En ce sens, ces lois manquent d'universalité et sont difficilement **transférables** d'un système à un autre. Un exemple simple est celui de l'élément carbone qui présente de multiples phases (diamant, graphite, fullerènes, nanotubes, etc.) aux propriétés radicalement différentes. Est-il possible de concevoir qu'un seul jeu de paramètres puisse décrire le même élément dans des configurations aussi diverses ? La réponse à cette question dépend très fortement des objectifs affichés et, en particulier, de la précision requise.

Bien que très utile, le recours à des lois paramétrées n'est pas une nécessité. Il est de fait possible de calculer les énergies d'interaction inter-atomique (et bien d'autres quantités) sans leur aide. Pour cela,

il est nécessaire de ne plus considérer l'atome comme une entité insécable mais de regarder la matière à une échelle un peu plus fine : celle des noyaux atomiques et des électrons. A cette échelle plus élémentaire, régie par la mécanique quantique, les lois d'interaction sont connues exactement : les ions et les électrons sont des particules chargées interagissant par le potentiel coulombien proportionnellement à leur charge. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent de calculer en principe toute observable physique. En cela, les approches quantiques sont qualifiées d'*ab initio* puisqu'elles ne requièrent pas la connaissance expérimentale *a priori* du système considéré. En particulier, le problème de transférabilité ne se pose plus.

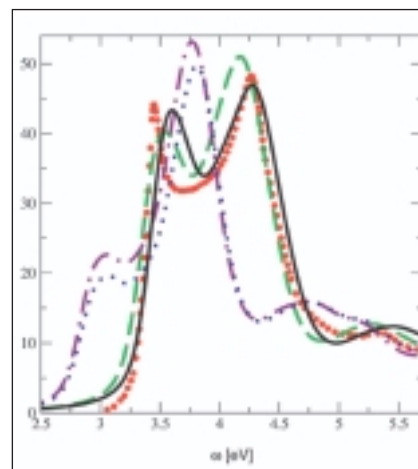
Une limitation majeure des approches quantiques est leur coût informatique. L'encadré 1 explique pourquoi le calcul exact des interactions inter-électroniques (dit **problème à N-corps**) est aujourd'hui largement inextricable pour des systèmes comprenant plus d'une centaine d'électrons. Il est donc nécessaire de faire des approximations. De nombreux modèles (liaisons fortes, Hückel, Hubbard, etc.) ont généralisé l'approche empirique en paramétrant non seulement l'interaction entre les ions mais également entre les électrons. Pour ces approches, les problèmes de transférabilité évoqués ci-dessus se posent de nouveau. Il est cependant possible de conserver le caractère *ab initio* offert par la mécanique quantique en décrivant de façon approchée l'interaction inter-électronique. Deux approches distinctes, dites « de **champ moyen** » et « **perturbative** » sont exposées dans les encadrés 1 et 2. Le point important est que ces approximations s'opèrent au niveau des fondements de la mécanique quantique (simplifications de l'équation de Schrödinger, restriction des configurations électroniques

possibles, etc.). Elles ne font donc pas intervenir de paramètres empiriques et restent de ce fait *ab initio*.

### REPRODUIRE POUR COMPRENDRE

Dotées de ces approximations, les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semiconducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables *ab initio* est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires.

Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.). Ainsi en juin 2001, deux chercheurs ont montré que les effets d'encombrement stérique invoqués dans les manuels scolaires pour expliquer la conformation « éclipsée » de la molécule d'éthane étaient négligeables à côté d'un phénomène de stabilisation électronique d'origine purement quantique. Autre exemple : l'étude du spectre d'absorption optique du silicium (figure 1) montre l'importance des effets excitoniques dans la façon dont la matière interagit avec la lumière : quand un électron est diffusé par un photon, il interagit



**Figure 1** - Spectre d'absorption optique du silicium (avec l'autorisation de L. Reining). Les résultats expérimentaux sont en rouge. Différentes approches théoriques sont comparées. Les meilleurs résultats sont obtenus en tenant compte des effets excitoniques dans le cadre d'une approche de champ moyen (courbe noire et encadré 1) ou perturbative (courbe verte et encadré 2).

avec le trou de charge qu'il laisse derrière lui. La prise en compte ou non de cet effet dans les approximations utilisées pour la description des interactions inter-électroniques conduit à des résultats de qualité différente. Dans les approches *ab initio*, le travail porte donc sur l'amélioration des approximations utilisées pour traiter ces interactions afin de mettre au point des fonctionnelles non paramétrées les plus universelles possibles.

### EXPLORER LA MATIÈRE DANS DES CONDITIONS EXTRÊMES

L'expérience accumulée quant à la fiabilité des simulations *ab initio* a permis aux simulations quantiques de franchir depuis quelques années un nouveau pas : précéder les expériences dans l'étude des matériaux ou systèmes moléculaires. Un premier exemple est celui de systèmes bien réels mais placés dans des conditions si extrêmes qu'ils sont inaccessibles à l'expérience. Ainsi, connaître l'état de la matière au

## Encadré 1

# LES APPROCHES DE CHAMP MOYEN

En mécanique quantique, les électrons ne peuvent plus être décrits de façon déterministe. Le carré de la « **fonction d'onde électronique à N électrons** »  $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$  (avec  $(\{\mathbf{r}_i\}) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ) nous donne la probabilité de trouver les N électrons en  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  respectivement. Cette distribution probabiliste des électrons implique que toute observable physique doit être calculée comme une moyenne sur toutes les configurations électroniques possibles. Ainsi, l'énergie  $E(\{\mathbf{R}_I\})$  d'un système de positions atomiques  $(\{\mathbf{R}_I\}) = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  s'écrit comme l'intégrale  $E(\{\mathbf{R}_I\}) = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\{\mathbf{r}_i\})|^2 H(\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\})$  de l'hamiltonien  $H(\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\})$  du système :

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}$$

qui comprend l'énergie cinétique (en  $\nabla^2$ ) des électrons et l'interaction coulombienne entre charges (électrons de charge  $-e = -1$  en unités atomiques et ions de charge  $Z_I$ ). Or le nombre de configurations diverge avec la taille du système : supposons qu'une (petite) molécule avec  $N = 10$  électrons occupe dans l'espace un volume de  $10 \text{ \AA}^3$  divisé en  $10 \times 10 \times 10$  petits cubes, chaque électron ayant une probabilité non nulle d'occuper chaque petit cube, on se retrouve avec grosso modo  $1000^N = 10^{30}$  configurations. Avec les ordinateurs actuels pouvant effectuer  $10^{12}$  opérations par seconde (un terraflop), les temps de calcul deviennent rapidement prohibitifs. Certaines techniques (Monte Carlo quantique, interaction de configurations, etc.) permettent de réduire le nombre de configurations réellement importantes mais les approches à N-corps demeurent limitées à l'étude de systèmes ne comprenant pas plus d'une centaine d'électrons.

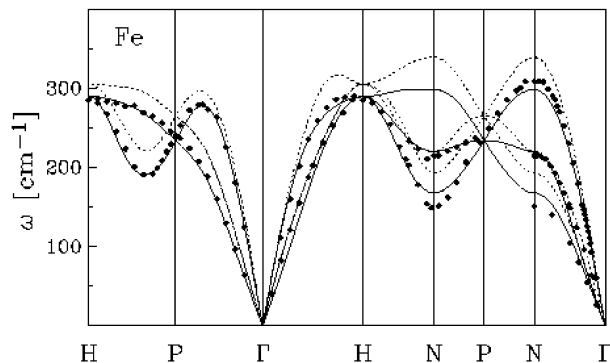
Pour essayer de contourner ce problème numérique, les physiciens ont développé des approches dites « **de champ moyen** ». Au lieu de chercher à décrire tous les électrons simultanément, on va essayer de regarder le comportement d'un seul électron soumis à un potentiel électronique moyen  $\tilde{V}^{ee}$  qui reproduirait l'effet de tous les autres électrons sur cet électron test. Si cela est possible, on retrouve un hamiltonien « à une variable » :

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + \tilde{V}^{ee}(\mathbf{r})$$

agissant sur la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  de l'électron test. Le nombre de degrés de liberté est ainsi réduit à trois (le vecteur  $\mathbf{r}$ ). De grands noms (entre autres, Thomas, Fermi, Hartree, Fock) se sont attaqués à ces approches. Une formulation très répandue est la « **théorie de la fonctionnelle de la densité** » (DFT). Elle est basée sur quelques théorèmes qui prouvent

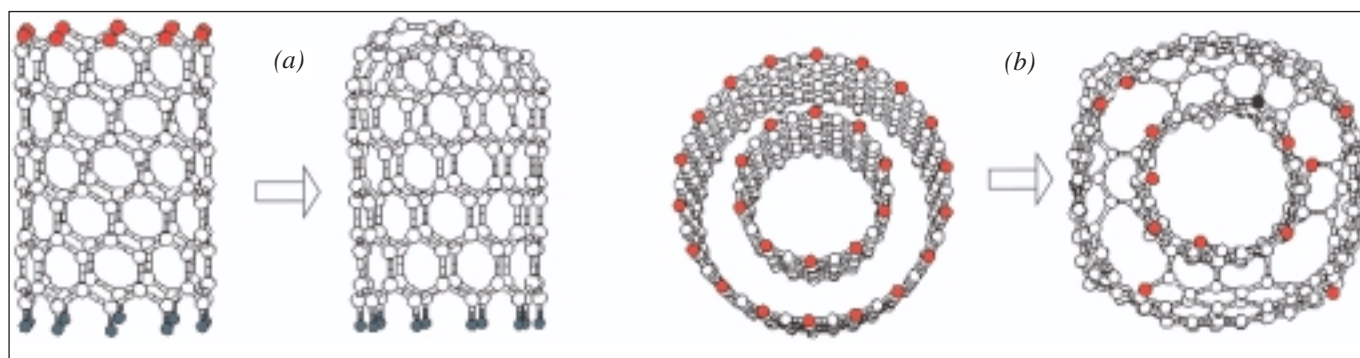
qu'il est possible de reformuler exactement le problème à N-corps à l'aide d'un potentiel effectif  $\tilde{V}^{ee}$  qui ne dépendrait que de la densité de charge totale  $n(\mathbf{r})$  du système. Ces théorèmes sont très formels et ne disent en rien à quoi ressemble le potentiel moyen. Concrètement, il est nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle  $V^{ee}[n]$  : il faut donc faire des approximations. Une approximation très utilisée est celle de la « **densité locale** » (LDA). Des calculs quantiques à N-corps (Monte Carlo) ont été effectués pour le gaz homogène d'électrons interagissants (densité de charge  $n$  uniforme). Pour ces systèmes simples, le potentiel moyen  $\tilde{V}_{\text{hom}}^{ee}(n)$  a pu être reproduit numériquement avec une grande précision pour différentes valeurs de  $n$ . En LDA, on va supposer que le potentiel moyen  $\tilde{V}^{ee}(\mathbf{r})$  du système réel (non homogène) de densité  $n(\mathbf{r})$  est égal à  $\tilde{V}_{\text{hom}}^{ee}(n = n(\mathbf{r}))$ . Cette approximation, qui suppose que  $\tilde{V}^{ee}(\mathbf{r})$  est purement locale (car ne dépendant que de l'état du système au point  $\mathbf{r}$ ), ne fait intervenir aucun paramètre : elle reste ab initio. D'autres fonctionnelles plus sophistiquées (dites GGA) avec des termes qui dépendent du gradient de la charge  $n(\mathbf{r})$  (afin de rendre  $\tilde{V}^{ee}$  moins locale) ont depuis été introduites. Nous reproduisons ci-dessous un spectre de phonons calculé en DFT pour le fer (bcc) utilisant deux approximations pour  $\tilde{V}^{ee}$ .

L'approche DFT s'est très largement imposée. Elle permet ainsi d'étudier des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Le prix Nobel de chimie 1998 a récompensé l'un de ses inventeurs, Walter Kohn.



**Figure** - Dispersion des énergies de phonon de Fe bcc (avec l'autorisation de A. Dal Corso). Lignes pointillées : DFT-LDA. Lignes pleines : DFT-GGA. Diamants : diffusion de neutrons. En abscisse, les directions principales de la zone de Brillouin des vecteurs d'onde de phonons.





**Figure 2 - Nanotubes de carbone.** Les atomes en rouge sont bi-coordonnés : ils ont une liaison pendante et vont chercher à se procurer un troisième voisin. (a) A 1 500 K, les nanotubes unicouches se ferment spontanément pour passiver leurs liaisons pendantes. Ils ne peuvent plus incorporer de nouveaux atomes de carbone venant de la phase plasma : leur croissance est impossible. (b) Les multicouches (ici un bicouche) se « connectent » l'un à l'autre pour se stabiliser. Comme le nanotube extérieur est plus large, la passivation de toutes les liaisons pendantes est incomplète et des atomes de carbone peuvent venir s'adsorber. La croissance est possible.

centre de la terre (ou bien de Jupiter) est un objectif majeur pour comprendre l'origine du champ magnétique terrestre ou les mécanismes de formation de la galaxie. Ces sujets fondamentaux sont difficilement accessibles à l'expérience : non seulement envoyer une sonde au centre de la terre ou sur Jupiter n'est pas aisé, mais de plus les conditions thermodynamiques extrêmes qui y règnent sont difficilement reproductibles dans le laboratoire. Pour ce type d'études, les simulations se sont révélées très précieuses en établissant par exemple le diagramme de phase (P,V,T, ordre magnétique) du fer dans ces conditions extrêmes.

Un autre domaine important est celui des processus dynamiques à l'œuvre dans les mécanismes de formation de la matière : réactions chimiques ou croissance cristalline, les exemples sont nombreux de systèmes dont les propriétés sont étroitement liées aux conditions de synthèse. Bien que les techniques expérimentales (microscopes à effet tunnel ou lasers femtosecondes) aient fait des progrès considérables, il est encore très difficile de suivre *in situ* de tels processus. Nous prendrons ici pour exemple le cas des nanotubes de carbone (figure 2). Ces nouvelles molécules (cylindres de carbone de quelques Å de diamètre) ont d'abord été synthétisées par des

techniques de décharge d'arc : un courant est établi entre deux électrodes de graphite qui se vaporisent, créant un plasma d'atomes de carbone à 1 000-2 000 K. Lorsque le voltage est coupé, l'observation de l'anode révèle la présence des nanotubes. Cette expérience relativement simple a donné lieu à de nombreux phénomènes très curieux : alors que l'expérience décrite conduisait à la synthèse de nanotubes multicouches (poupées russes de cylindres concentriques), l'ajout d'un peu d'atomes de cobalt ou nickel conduisait à des nanotubes unicouches (un seul cylindre). De plus, la présence d'un faible pourcentage de bore rendait les tubes beaucoup plus longs. Ces résultats difficilement compréhensibles *a priori* ont été rationalisés par des simulations de dynamique moléculaire quantique qui permettent de suivre l'évolution temporelle d'une collection d'atomes soumis à des conditions particulières (ici une température élevée). Nous en donnons un exemple en figure 2 qui explique pourquoi seuls les nanotubes multicouches sont observés en l'absence de catalyseurs métalliques. Dans ces études, nous avons utilisé les simulations quantiques comme des « microscopes théoriques » pour étudier le comportement des atomes pendant les processus de synthèse.

## CONCEVOIR DES MATÉRIAUX NOUVEAUX

Un dernier pas peut être franchi en permettant aux simulations *ab initio* d'explorer des matériaux *qui n'existent pas*. On peut en effet tout à fait créer dans l'ordinateur des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques (en commençant par leur stabilité). Un exemple bien connu dans la communauté est la « découverte » par Liu et Cohen en 1989 d'un matériau plus dur que le diamant. En mélangeant des atomes de carbone et d'azote, ils ont obtenu une phase ( $C_3N_4$ ) dont les simulations disent qu'elle serait très stable et moins compressible que le diamant. Les applications d'un tel matériau sont évidemment nombreuses

Dans ce même ordre d'idée, nous avons étudié au LPMCN à Lyon de nouvelles phases nanostructurées, les clathrates de silicium (figure 3). Ces matériaux, découverts à l'ICMCB à Bordeaux, sont formés par un empilement périodique de cages de  $Si_{20}$ ,  $Si_{24}$  ou  $Si_{28}$  (la brique élémentaire n'est plus l'atome mais l'agrégat de silicium). Outre leurs propriétés intrinsèques, ces matériaux peuvent être fortement dopés en introduisant un atome au centre de chaque cage (dopage endohédral). Le dopage par le baryum, le

## Encadré 2

## LES APPROCHES PERTURBATIVES

La difficulté en mécanique quantique réside dans la description des interactions inter-électroniques. En corrolaire, un système où on suppose que les électrons n'interagissent pas est facile à décrire. Cette remarque est à l'origine d'une approche alternative à celles de champ moyen : les théories de perturbation. Dans ce type de techniques, on regarde comment un système évolue quand on « branche » une perturbation (par exemple, champ électrique ou magnétique). La théorie nous permet alors de calculer de façon approchée les grandeurs physiques associées au système perturbé en se basant sur la seule connaissance de la perturbation et du système non perturbé (fonctions d'onde et énergie principalement). Dans le contexte du problème à N-corps, la perturbation devient le potentiel coulombien d'interaction entre électrons et le système non perturbé est le gaz d'électrons non interagissants. Une formulation particulièrement féconde de ces théories est basée sur la **fonction de Green**  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$  qui représente l'amplitude de probabilité qu'ayant mis un électron en  $\mathbf{r}$  à un temps  $t = 0$ , on le retrouve en  $\mathbf{r}'$  à  $t = \tau$ . Les théories de perturbation peuvent alors se reformuler sous la forme du « billard quantique » : un électron peut aller de  $\mathbf{r}$  à  $\mathbf{r}'$  sans « entrer en collision » avec un autre électron (probabilité  $G^0$ ) ou bien en subissant une collision, puis deux, etc.

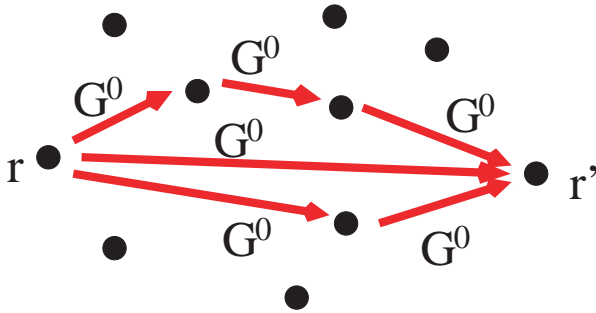


Figure 1 - Le billard quantique illustré.

$G^0$  est par définition la fonction de Green des électrons non interagissants et s'exprime facilement à l'aide de leurs fonctions d'onde  $\phi_n^0(\mathbf{r})$ . En notant  $V$  « l'événement collision entre deux électrons », le jeu du billard quantique s'écrit :  $G = G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 + \dots$ , série en puissances successives de  $V$  qui peut se réécrire :  $G = G^0 + G^0 V G$ .

Cette équation (dite de Dyson) permet de retrouver notre assertion que le système perturbé (décrit par  $G$ ) est accessible à partir de la seule connaissance du système non perturbé ( $G^0$ ) et de la perturbation  $V$ .

L'idée est relativement simple mais la mise en œuvre est très compliquée car la perturbation (le potentiel coulombien en  $1/r$ ), loin d'être une petite correction à l'énergie cinétique des électrons et à l'interaction électrons-ions, est un terme dominant qui présente des divergences aux courtes distances. Nous reproduisons ci-dessous nos résultats afférents aux niveaux d'énergie électronique d'une molécule d'éthane déposée sur une surface de silicium calculés en DFT (LDA) et avec l'aide d'une de ces théories de perturbation (GW). Plus précises, les approches perturbatives sont plus onéreuses. Ainsi, les temps de calcul associés aux approches DFT et GW croissent comme  $N^3$  et  $N^4$  respectivement ( $N$  nombre d'électrons). Pour fixer respectivement les idées, les calculs présentés ci-dessus ont nécessité  $\sim 100$  heures et  $\sim 600$  heures en DFT et GW sur une bonne station de travail.

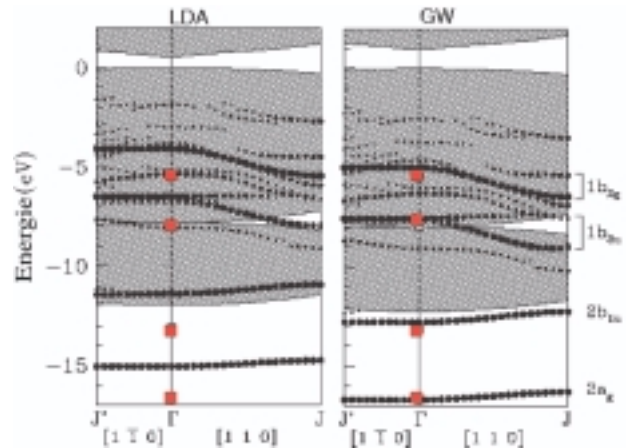


Figure 2 - Niveaux moléculaires occupés de  $C_2H_4/Si(001)$ . Les carrés rouges sont l'expérience « en centre de zone ». Les points noirs sont les résultats théoriques. Le fond continu gris correspond aux niveaux énergétiques des états du silicium (théorie). Les directions principales dans la zone de Brillouin sont indiquées en abscisse. La position relative des états du silicium et de la molécule contrôle la réactivité chimique de l'espèce adsorbée et donc les phénomènes de catalyse en surface.

sodium et l'iode ont été réalisés expérimentalement, conduisant à de nombreux phénomènes surprenants comme l'apparition de la supraconductivité ( $T_c = 8$  K), la diminution de la compressibilité ou la stabilisa-

tion sous pression. Ces résultats ont pu être expliqués par la théorie. De plus, les simulations permettent de tester en quelques semaines l'effet du dopage par un grand nombre d'atomes différents. Nous pouvons

ainsi prédire quels atomes dopants vont conduire aux matériaux les moins compressibles ou possédant des propriétés électroniques spécifiques (caractère métallique ou large gap dans le visible).

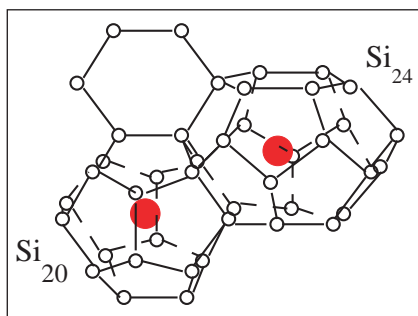


Figure 3 - Les clathrates dopés.

Treize années après la prédiction de Liu et Cohen, la synthèse d'un matériau semblable à  $C_3N_4$  reste controversée. De même en ce qui concerne les clathrates, l'avenir dira si les matériaux proposés par la théorie sont facilement synthétisables. Car si les simulations permettent de prédire avec une relative fiabilité les propriétés d'un arrangement atomique donné, elles peuvent rarement proposer un mode opératoire de synthèse. Mais l'idée que les simulations numériques peuvent aider à créer des matériaux nouveaux est lancée. Des catalyseurs plus efficaces aux matériaux optimisés pour les batteries ou le stockage magnéto-optique de données, les exemples

existent de prédictions qui ont abouti à une amélioration des procédés industriels. La montée en puissance des ressources informatiques plaide en faveur d'une participation croissante des simulations quantiques à l'élaboration de nouveaux alliages ou systèmes moléculaires.

Finalement, très récemment, des chercheurs se sont attelés au problème inverse : au lieu de postuler l'existence d'un matériau pour ensuite en calculer ses propriétés, des algorithmes ont été développés pour faire la recherche automatique de matériaux optimisant une propriété donnée. Parmi les matériaux trouvés par l'ordinateur, certains étaient déjà bien connus pour effectivement satisfaire aux qualités requises, mais de nouveaux candidats ont également été identifiés.

## PERSPECTIVES

Le calcul de nouvelles grandeurs physiques, l'efficacité numérique des algorithmes et l'amélioration des approximations pour une plus grande précision sont trois axes

majeurs de recherche dans la communauté *ab initio*. Les limitations en nombre d'atomes (quelques centaines), temps de simulations (quelques picosecondes) et précision rendent en effet inaccessibles aux simulations quantiques actuelles des pans entiers de recherche. Ainsi, les propriétés macroscopiques simples des matériaux (comme la dureté) ne sont souvent pas des propriétés intrinsèques du système parfait mais résultent de l'interaction et de la dynamique de millions de défauts et/ou inhomogénéités qui ne peuvent être abordés de front à l'échelle atomique. Citons finalement le cas de systèmes moléculaires (de  $H_2O$  à la molécule d'ADN) dont le comportement est souvent dicté par des énergies très faibles (liaisons hydrogènes ou Van der Waals) qui se révèlent redoutables pour les approximations décrites ci-dessus : dans le monde de la DFT, l'eau bout à plus ou moins  $100^\circ C$ . Si le XXI<sup>e</sup> siècle doit être celui des sciences du vivant (après un XX<sup>e</sup> très physicien), un long chemin reste à parcourir pour que les simulations quantiques puissent apporter leur contribution.

## POUR EN SAVOIR PLUS

**Thijssen (J.-M.)**, *Computational Physics*, Cambridge University Press, 1999.

**Pophristic (V.), Goodman (L.)**, *Nature* **411**, 565, 2001.

**Reining (L.) et al.**, *Review of Modern Physics*, 74, 601, 2002.

**Kohn (W.)**, *Review of Modern Physics* **71**, 1255, 1999.

**Baroni (S.) et al.**, *Review of Modern Physics* **73**, 515, 2001.

**Laio (A.) et al.**, *Science* **287**, 1027, 2000.

**Charlier (J.-C.) et al.**, *Science* **275**, 646, 1997.

**Blase (X.) et al.**, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5078, 1999.

**Rignanese (G.-M.) et al.**, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2110, 2001.

**Liu (A.), Cohen (M.)**, *Science* **245**, 841, 1989.

**San Miguel (A.) et al.**, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5290, 1999.

**Connétable (D.) et al.**, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 206405, 2001.

Article proposé par :

Xavier Blase, tél. : 04 72 43 12 03, [xblase@lpmcn.univ-lyon1.fr](mailto:xblase@lpmcn.univ-lyon1.fr)

Le travail sur les clathrates a été initié par les expériences de C. Cros et M. Pouchard à l'ICMCB (Bordeaux) et de A. San Miguel et P. Mélinonau au LPMCN (Lyon). L'auteur remercie Lucia Reining (École polytechnique) et Andrea DalCorso (SISSA, Trieste) pour avoir mis à disposition les figures 1 et 2.