



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Section Côte-d'Azur, le jeudi 1^{er} octobre 2015, Nice

Comprendre et prédire les matériaux: les simulations numériques *ab initio*

Xavier Blase, Institut Néel, CNRS, Grenoble

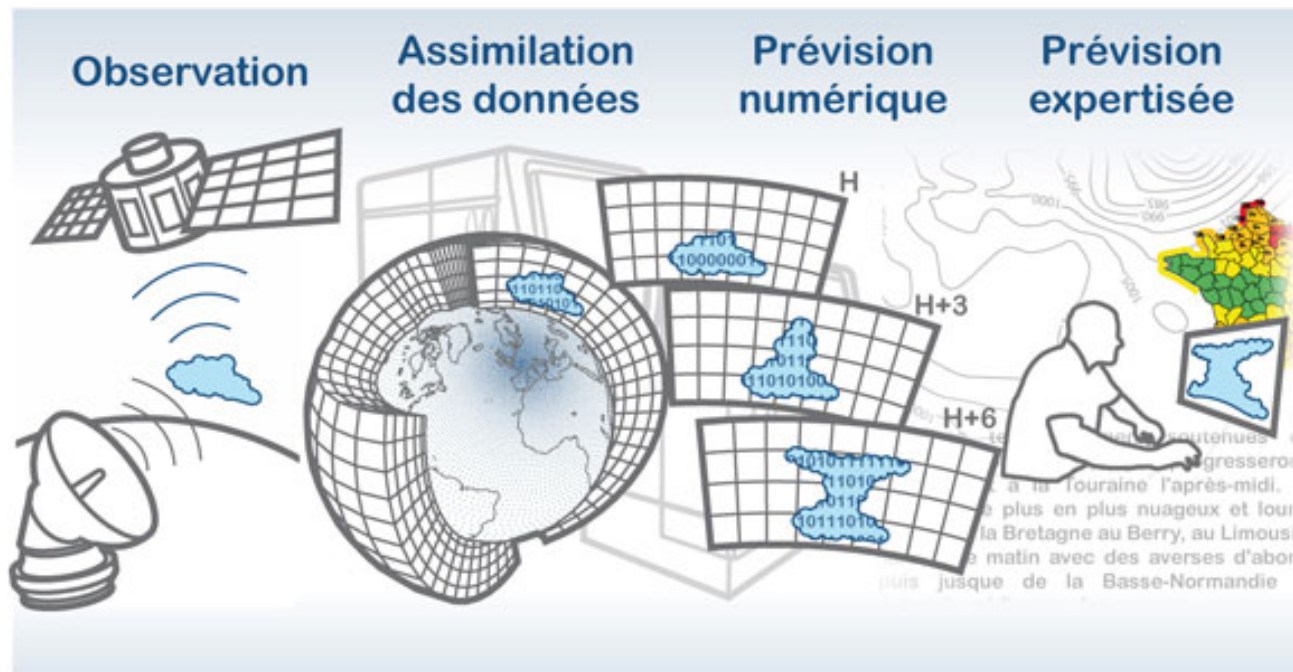


Simulation et modélisation, un premier exemple bien connu : la « météo »
=> prédire l'évolution du temps, la marche des ouragans, du Gulfstream, etc.

Simuler le comportement de l'atmosphère en trois dimensions

A partir de cet état initial, les modèles simulent l'évolution de l'atmosphère, qu'ils découpent en une grille en trois dimensions aux mailles plus ou moins larges. La simulation s'appuie sur les lois physiques qui gouvernent l'évolution atmosphérique : principalement les lois de la mécanique des fluides, complétées par celles qui régissent les changements d'état de l'eau (condensation, évaporation, formation des précipitations), la turbulence, le rayonnement ou encore les nombreuses interactions avec la surface terrestre et même l'espace.

<http://www.meteofrance.fr/prevoir-le-temps/la-prevision-du-temps/les-etapes-de-prevision>



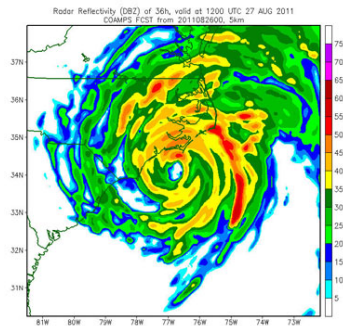
Construire le « modèle » mathématique permettant de décrire le phénomène d'intérêt:

- Quelles lois comportementales ? (dynamique des fluides, lois de changement de phase, etc.)
- Quelles variables pertinentes ? (densité, températures, vitesses, gradients de densité, etc.)

La complexité des équations, et le grand nombre de paramètres à manipuler, rendent la résolution de ces équations sous la forme de « solutions fermées » analytiques en général impossible !

Simulation numérique: observer le comportement temporel des variables dynamiques

Reproduire dans l'ordinateur le comportement temporel (suivre la trajectoire dans le temps) des masses d'air, d'eau, etc. en intégrant dans le temps les équations du mouvement ...



Modélisation des cyclones tropicaux
(NRL Monterey)

La « simulation » est une expérience numérique dans un monde régi par le « modèle ».

Deuxième exemple: la simulation pour le nucléaire

L'armée et le nucléaire civil ou militaire sont grand consommateurs de simulations numériques: étude de la stabilité des matériaux de confinement, étude de l'effet d'avalanche dans le processus de fission, etc.

RAPPORT D'INFORMATION N°169 - IMAGES DE SYNTHESE ET MONDE VIRTUEL TECHNIQUES ET ENJEUX DE SOCIÉTÉ

M. Claude HURIET, Sénateur

Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques - Rapport d'information n° 169 - 1997-1998

2. Les applications militaires

a) La recherche militaire : la simulation des essais nucléaires

La mise au point des armes nucléaires a toujours mis en oeuvre la modélisation numérique, mais en décidant, en janvier 1996, de la fin des essais nucléaires, le Président de la République a ouvert une ère nouvelle : la simulation n'est plus un moyen de concevoir les armes nucléaires ou de préparer une explosion, comme c'était le cas jusqu'alors, mais est désormais le seul moyen de garantir la fiabilité des armes nouvelles.

Ceci:



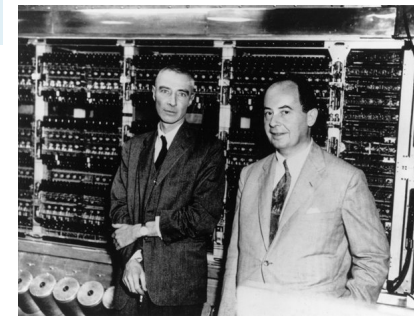
Ou cela:



(Qui a pris la décision: le général, l'opinion publique, ou l'agent comptable ?)

Le projet Manhattan à l'origine des grands progrès dans la modélisation ...

« Analog » computers were central to the Manhattan project ... famous physicist such as Fermi, Metropolis, Feynman, were very involved in the design and repair of hand-operated or punch-card computers.



(Oppenheimer and Segré, 1952, in front of ENIAC).

One of the earliest digital computers was brought online on February 1946, when U. Pen announced the “Electronic Numerical Integrator and Computer”: ENIAC [...] built for the purpose of calculating artillery-firing tables ...

The digital universe came into existence, physically speaking, late in 1950, in Princeton, New Jersey, at the end of Olden Lane. [...] The new machine was dubbed MANIAC, an acronym of “mathematical and numerical integrator and computer.” [...] Its first job was to do the calculations necessary to engineer the prototype of the hydrogen bomb.

(Turing's Cathedral: the origins of the digital universe, by George Dyson)

Hypothèse

... toujours des armes pour le développement des ordinateurs actuels ?

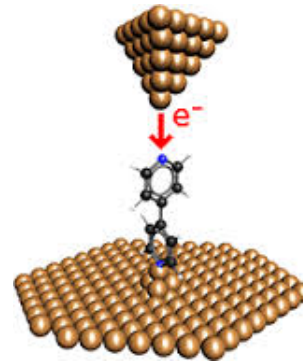


Les simulations numériques en physico-chimie de la matière condensée

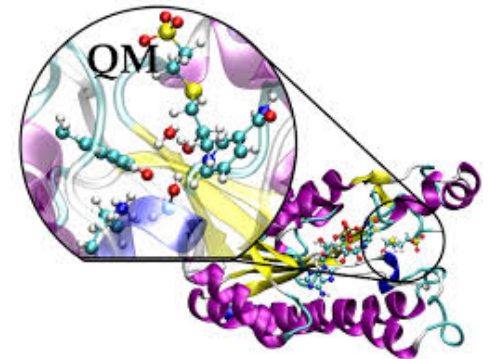
Peut-on comprendre, reproduire, prédire, etc. grâce aux simulations numériques les mécanismes de croissance, les propriétés structurales, dynamiques, élastiques, plastiques (dureté, ductilité, etc.), électroniques, optiques, de conduction (électricité, chaleur), magnétiques, supraconductrices, etc. des « matériaux » (au sens large) ?



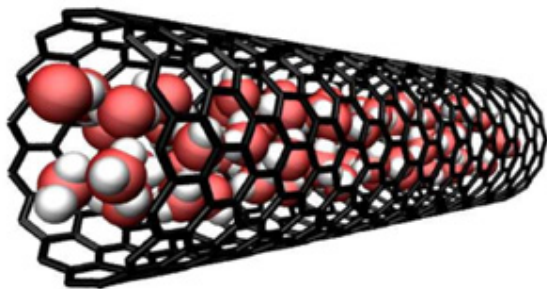
Transistor silicium



Electronique
moléculaire

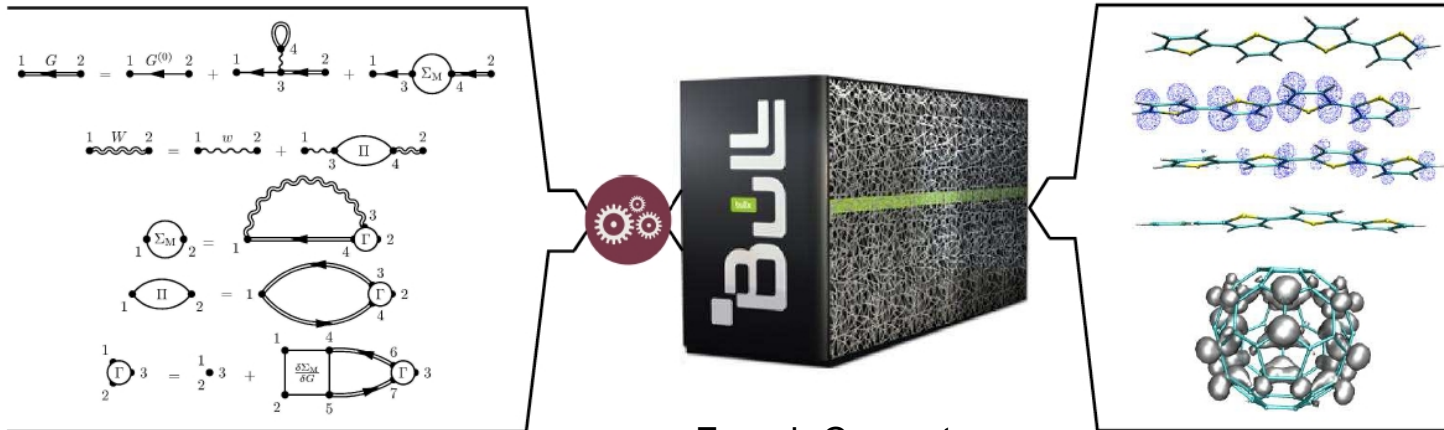


Biologie ou chimie
(molécules dans un
environnement
spécifique)



Nanofluidique et rhéologie
à l'échelle moléculaire

Peut-on comprendre, reproduire, prédire, etc. grâce aux simulations numériques les mécanismes de croissance, les propriétés structurales, dynamiques, élastiques, plastiques (dureté, ductilité, etc.), électroniques, optiques, de conduction (électricité, chaleur), magnétiques, supraconductrices, etc. des « matériaux » (au sens large) ?



A theoretical point of view on Nature:
a dictionary of elementary electronic
interactions (Feynman diagrams)

French Computer
(yes, it exists !)

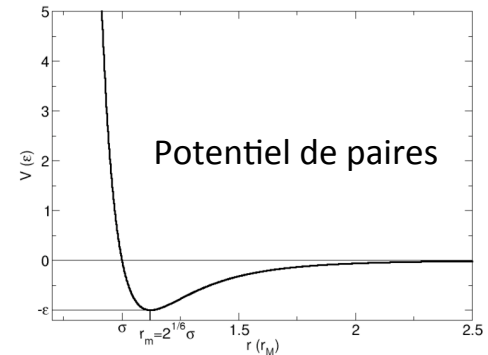
Electrons and holes moving
in an organic solar cell

Question subsidiaire: avec quelle fiabilité et quels ordinateurs ?

Simulations numériques: tout d'abord des simulations avec potentiels empiriques

Diagramme de phase d'atomes/molécules interagissants par un potentiel de paires (ex: Lennard-Jones 1922):

$$V(r) = (A/r^{12} - B/r^6)$$

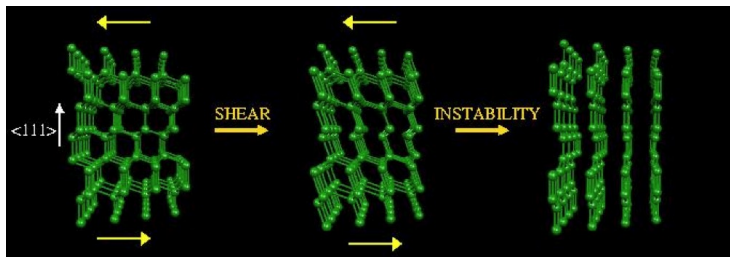


A et B ajustés sur les valeurs expérimentales (distances, fréquences, etc.)

Un potentiel universel pour le carbone ?

Diamant: isolant et ultra-dur

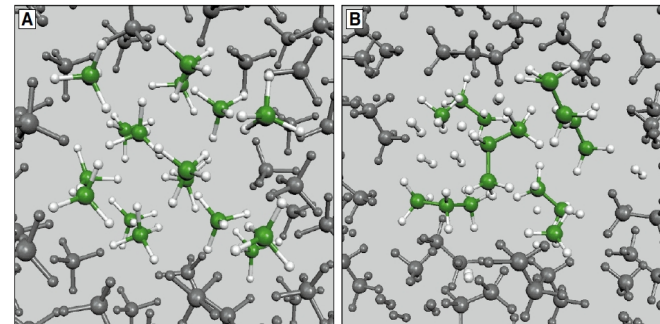
Graphite: semi-métallique et fritable



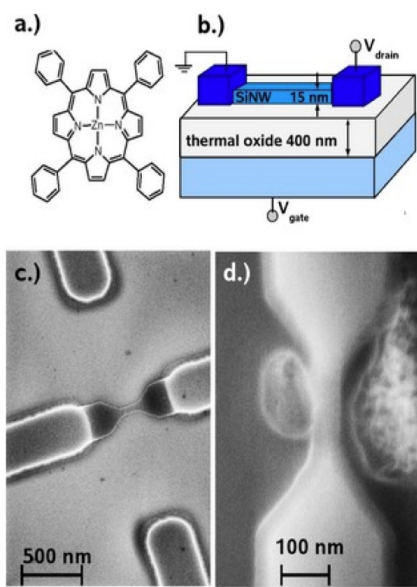
Transformation diamant => graphite
sous contrainte de cisaillement

Que faire quand le système a étudié
est hors d'atteinte expérimentale ?

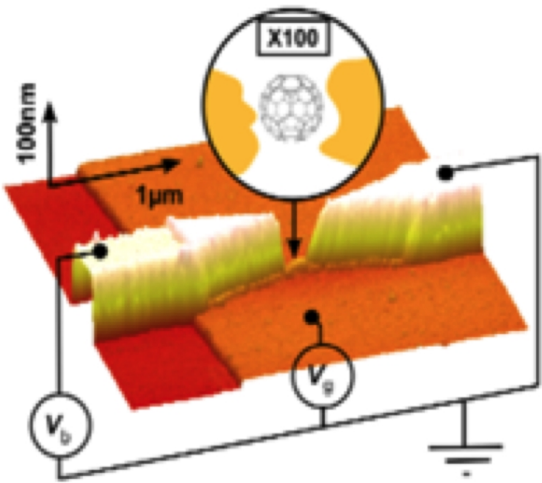
**Dissociation of Methane into Hydrocarbons at
Extreme Planetary Pressure and Temperature**
Science 275, 1288 (1997)



(V. Bouchiat et al.; W. Werndorfer et al.; Institut Néel, Grenoble)



Functionalized wire ?

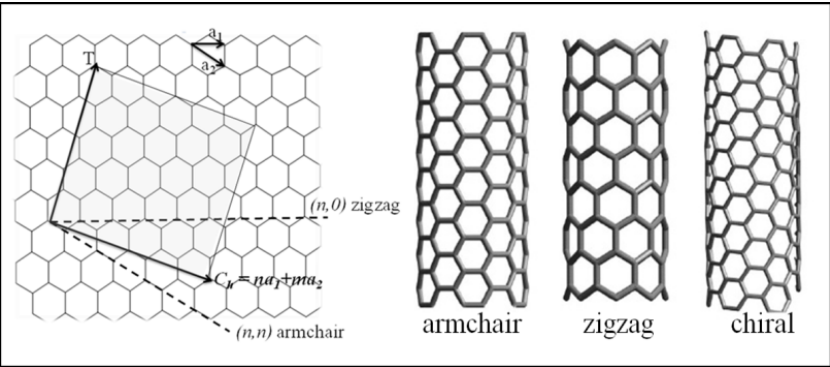
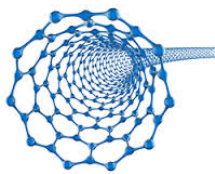


C_{60} contacted by gold electrodes ?

De l'infiniment lointain à l'infiniment petit, la caractérisation expérimentale reste parfois difficile en dépit des progrès considérables effectués chaque année !

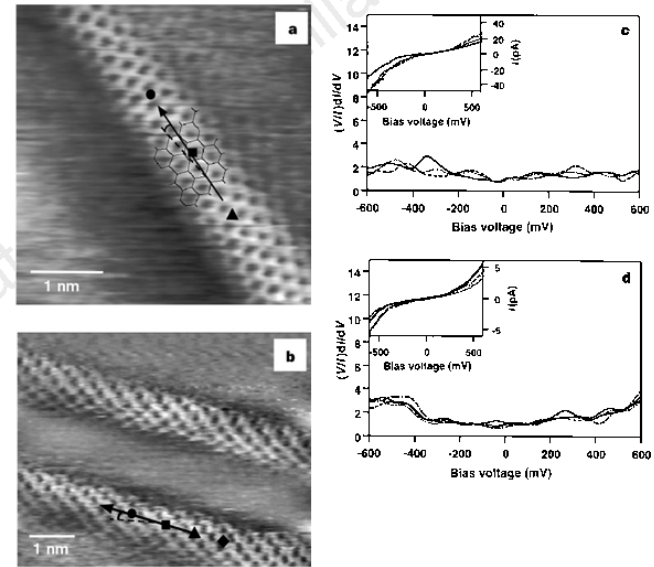
⇒ Une théorie « *ab initio* » - c'est-à-dire qui ne s'appuie pas sur des données expérimentales – constitue un atout considérable pour le physicien.

Une exemple bien connu: les nanotubes de carbone



Découverts en 1991, les théoriciens ont démontrés dès 1992 que ceux-ci pouvaient être isolant, semiconducteurs ou métalliques selon leur géométrie (rayon, hélicité, etc.)

⇒ Activité intense dans le domaine de la nanoélectronique !



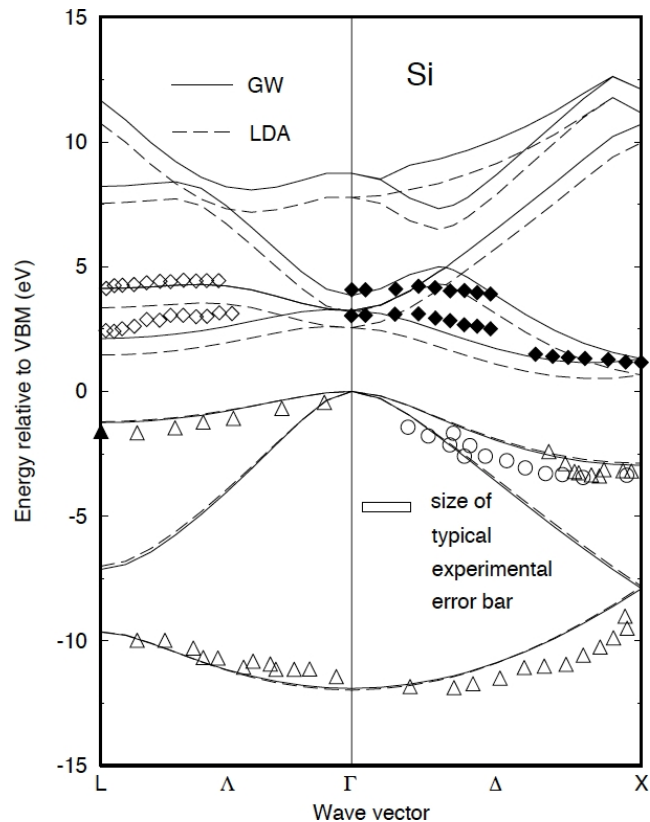
Les premières confirmations expérimentales arrivèrent en 1998: expérimentalement, c'était une prouesse difficile de trier les nanotubes, de mesurer leur rayon et hélicité (STM, nano-Raman) et de mesurer leur propriété électronique (STS, optique, etc.)

[Odom et al., Nature **391**, 62-64 (1998)]

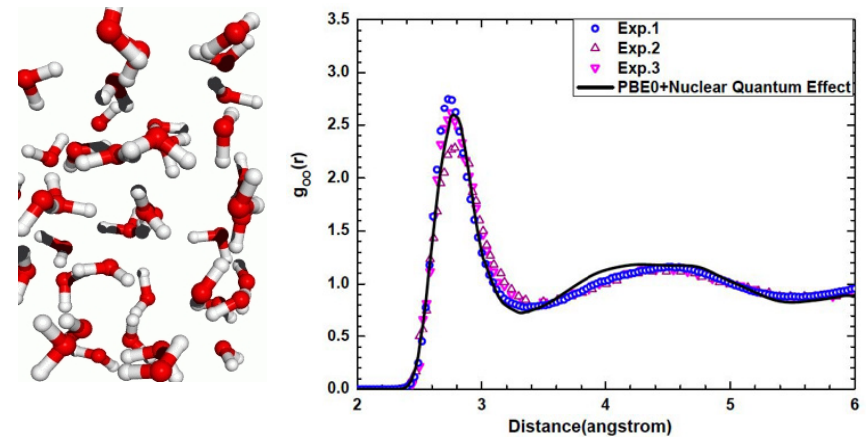
Question: peut-on « prédire » à partir des principes de la mécanique quantique les propriétés structurales, dynamiques, électroniques, optiques, de transport, de supraconductivité, etc. de systèmes réels sans aucun paramètre ajustable (« *ab initio* ») ?

Oui, quelques exemples:

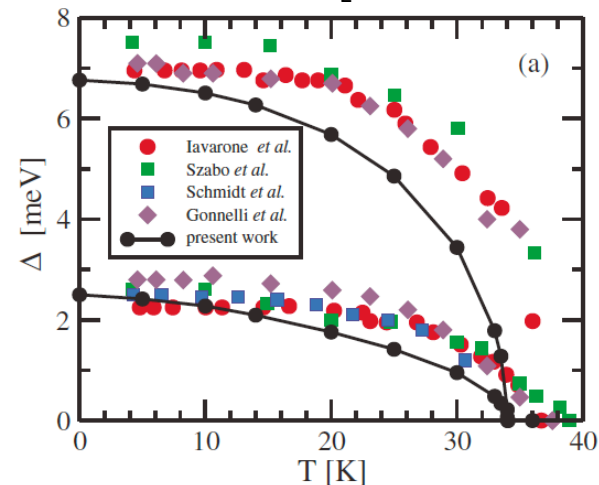
Structure de bande électronique (silicium)



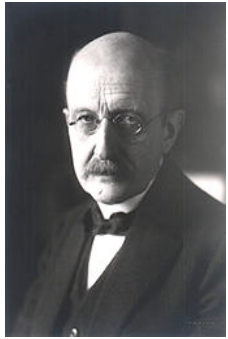
Distribution de paires O-O dans l'eau (T=300 K)



Gap supraconducteur – relié à la température critique - dans MgB_2 (PRL 94, 037004, 2005)



La Mécanique Quantique, qui gouverne le comportement des électrons, est connue depuis le début du XX^{ième} siècle !!



(Max Planck)



(Niels Bohr)



(Heisenberg)



(Paul Dirac)

■ ■ ■



(1927 Solvay conference in Brussels)

Mécanique quantique et postulat probabiliste de la distribution spatiale des électrons

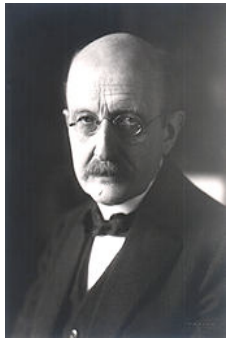
Postulat de la mécanique quantique: la description de l'état d'une particule dans l'espace à l'instant (t) se fait au moyen d'une fonction d'onde complexe associée à la probabilité de trouver la particule à l'instant (t) dans un volume $d^3\mathbf{r}$ entourant le point (\mathbf{r}):

$$d^3P = |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

Pour un système à N-corps, l'état du système et la fonction d'onde dépend de N positions !!

$$d^3P = |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

La Mécanique Quantique, qui gouverne le comportement des électrons, est connue depuis le début du XX^{ème} siècle !!



(Max Planck)



(Niels Bohr)



(Heisenberg)



(Paul Dirac)

■ ■ ■



(1927 Solvay conference in Brussels)

➔ Dualité onde-corpuscule et expérience de diffraction d'électrons, d'atomes froids, etc.

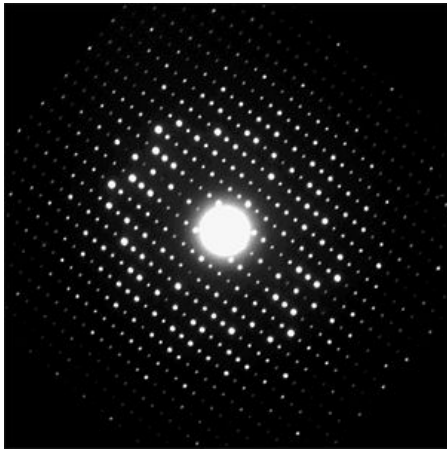
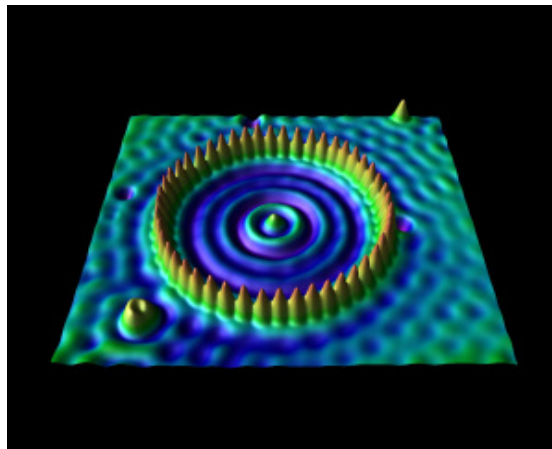
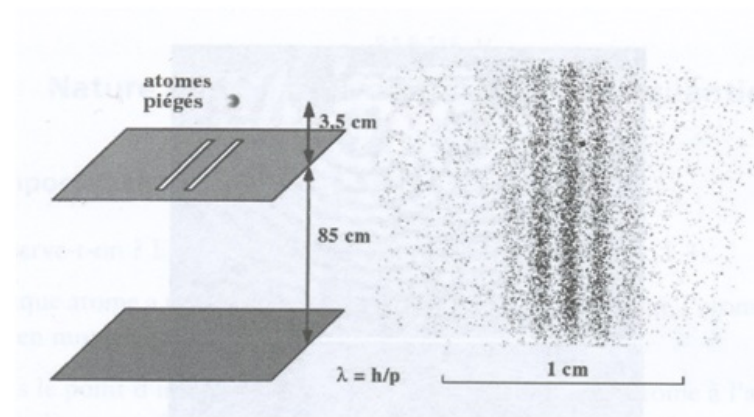


Image de diffraction électronique
(étude de la structure cristalline)

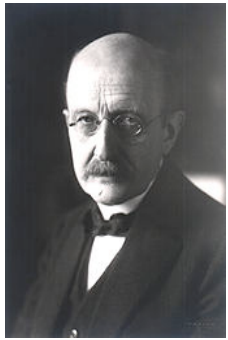


Densité de charge électronique
(image STM « corail quantique »)



Fentes d'Young et diffraction
d'atomes froids (Néon)

La Mécanique Quantique, qui gouverne le comportement des électrons, est connue depuis le début du XX^{ième} siècle !!



(Max Planck)



(Niels Bohr)

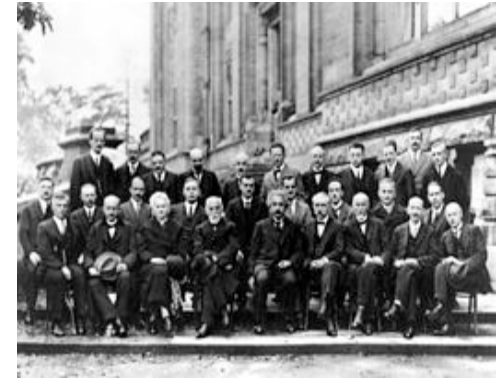


(Heisenberg)



(Paul Dirac)

...



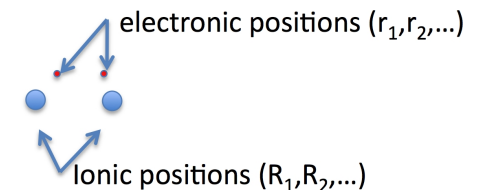
(1927 Solvay conference in Brussels)

La fonction d'onde électronique est solution de l'équation de Schrödinger

notations bra - ket : $\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N v^{ions}(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad v^{ions}(r_i) = -\sum_I \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}$$

(Hamiltonien operator)



(atomic units : $e=m_e=4\pi\epsilon_0=1$)

Kinetic
energy

\hat{T}

Ionic
potentiel

Electron-electron
interaction \hat{V}^{ee}

Un petit problème...

Il y a de l'ordre de 10^{22} - 10^{23} électrons par cm^3 de matière!!

Les Supercalculateurs sont « petaFLOPic »: 1 Petaflop = 10^{15} opérations/seconde !

Mais considérons une toute petite molécule, disons H_2O avec une dizaine d'électrons

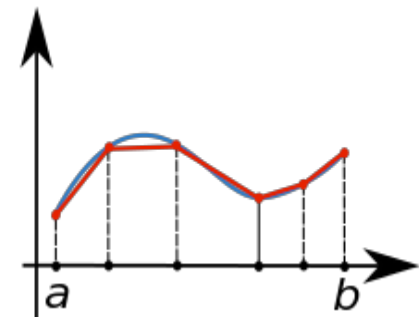
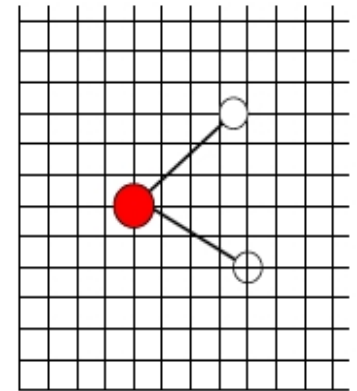
Toute grandeur physique (énergie, moment magnétique, etc.) doit être moyennée sur toutes les configurations électroniques possibles pondérées par leur probabilité de réalisation:

Soit N -électrons, chaque électron est décrit par trois variables (xyz)
 $\Rightarrow 3N$ degrés de liberté

Si on échantillonne chaque direction de l'espace par dix points:

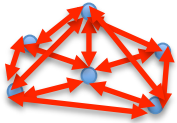
$\Rightarrow 10^{3N} = 10^{30}$ configurations différentes à échantillonner.

L'approche "directe" n'est pas possible: il faut faire des approximations ! C'est le travail des physiciens !!



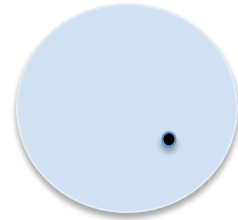
Méthode des trapèzes
à une dimension

Une approximation standard: le champ moyen !!



The problème exact:
N-électrons
interagissant

Du problème à N-corps corrélés vers le
problème d'un électron dans le champ
moyen des (N-1) autres électrons



Champ-moyen: chaque électron
ne voit que l'action moyenne des
autres

Idée: au lieu de considérer les N-électrons interagissants, on va considérer des électrons non-corrélés qui ne ressentent que l'action moyennée des autres électrons => électron unique dans un potentiel moyen

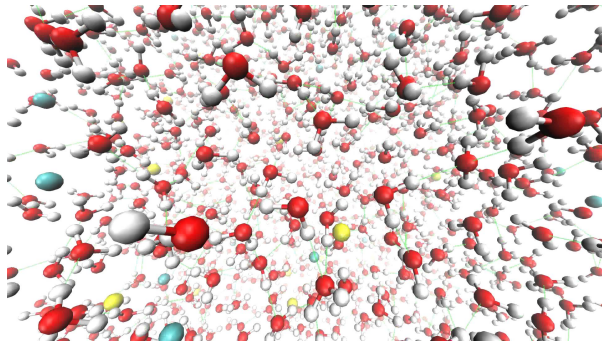
⇒ l'équation de Schrödinger se réduit à une équation différentielle à « un corps » bien plus facilement soluble

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{i=1}^N v^{ions}(r) + V^{eff}(r) \right] \varphi(r) = \varepsilon \varphi(r)$$

La difficulté pour le physicien est de trouver ce « potentiel moyen simplifié » $V(r)$ qui rend compte de l'action moyenne des autres électrons !!

Une approximation standard: le champ moyen !!

Analogie 1: la dynamique des fluides



Pour l'étude d'une molécule, ion, *etc.* solvatés, remplacer l'action explicite des molécules d'eau par un terme moyen de « friction » qui ralentie le mouvement

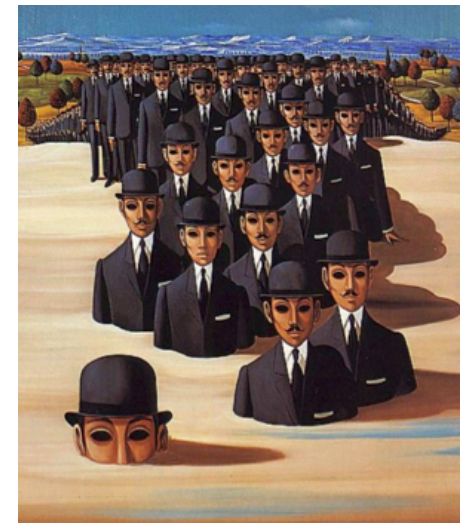
$$M\ddot{X} = -\nabla U(X) - \gamma M\dot{X} + \sqrt{2\gamma k_B T} M R(t),$$

(équation de Langevin)

Analogie 2: la dynamique d'opinion et les sondages

Chacun se fait une opinion en interagissant avec son coiffeur, son boucher, son collègue, ses collègues, ses connaissances du club de sport, *etc.* C'est un processus auto-cohérent complexe.

OU bien: chacun se fait une opinion en lisant les sondages, c'est-à-dire la moyenne des avis des gens !



La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT): une théorie formelle du champ moyen pour le problème à N-électrons

(P. Hohenberg and W. Kohn, 1964; W. Kohn and L. Sham, 1965)



Walter Kohn,
Nobel 1998
(chemistry)

Théorème de Hohenberg-Kohn (1964)

Sait $n(\vec{r})$ la densité de charge de l'état fondamental. Alors il existe un seul potentiel extérieur $v^{\text{ext}}(\vec{r})$ qui réalise $n(\vec{r})$.

$\hat{H} = \hat{T} + V^{\text{ee}} + \sum_i v^{\text{ext}}(r_i) \rightarrow \psi_0 \rightarrow n(\vec{r})$
état fondamental

Par l'absurde Supposons qu'il existe 2 potentiels

$v_1^{\text{ext}}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_1 \rightarrow \psi_1 \rightarrow n(\vec{r})$
 $v_2^{\text{ext}}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_2 \rightarrow \psi_2 \rightarrow n(\vec{r})$
m densité de charge

Principe variationnel

$\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle$
état fondamental non-dégénéré
 \downarrow
 $\langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle$

$\Rightarrow E_1^{(0)} < E_2^{(0)} + \int d\vec{r} [v_1^{\text{ext}}(\vec{r}) - v_2^{\text{ext}}(\vec{r})] n(\vec{r})$ (A)
fondamental de \hat{H}_1 et \hat{H}_2

on peut inverser (1) et (2)
(B) $E_2^{(0)} < E_1^{(0)} + \int d\vec{r} [v_2^{\text{ext}}(\vec{r}) - v_1^{\text{ext}}(\vec{r})] n(\vec{r})$

(4) (A) + (B) $\Rightarrow E_1^{(0)} + E_2^{(0)} < E_2^{(0)} + E_1^{(0)}$ (5)
Impossible

Donc $n(\vec{r}) \xrightarrow{\text{univoque}} v^{\text{ext}}(\vec{r})$
la réciproque est évidente
 $v^{\text{ext}}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi_0 \rightarrow n(\vec{r})$
fondamental

\Rightarrow relation bi-univoque entre $v^{\text{ext}}(\vec{r}) \leftrightarrow \psi_0(\vec{r}) \leftrightarrow n(\vec{r})$

\Rightarrow la densité de charge détermine l'état fondamental et toutes les informations

$E[n] \rightarrow E^0[n(\vec{r})]$
fonctionnelle de ψ fonctionnelle de $n(\vec{r})$
(champ scalaire à 3D)

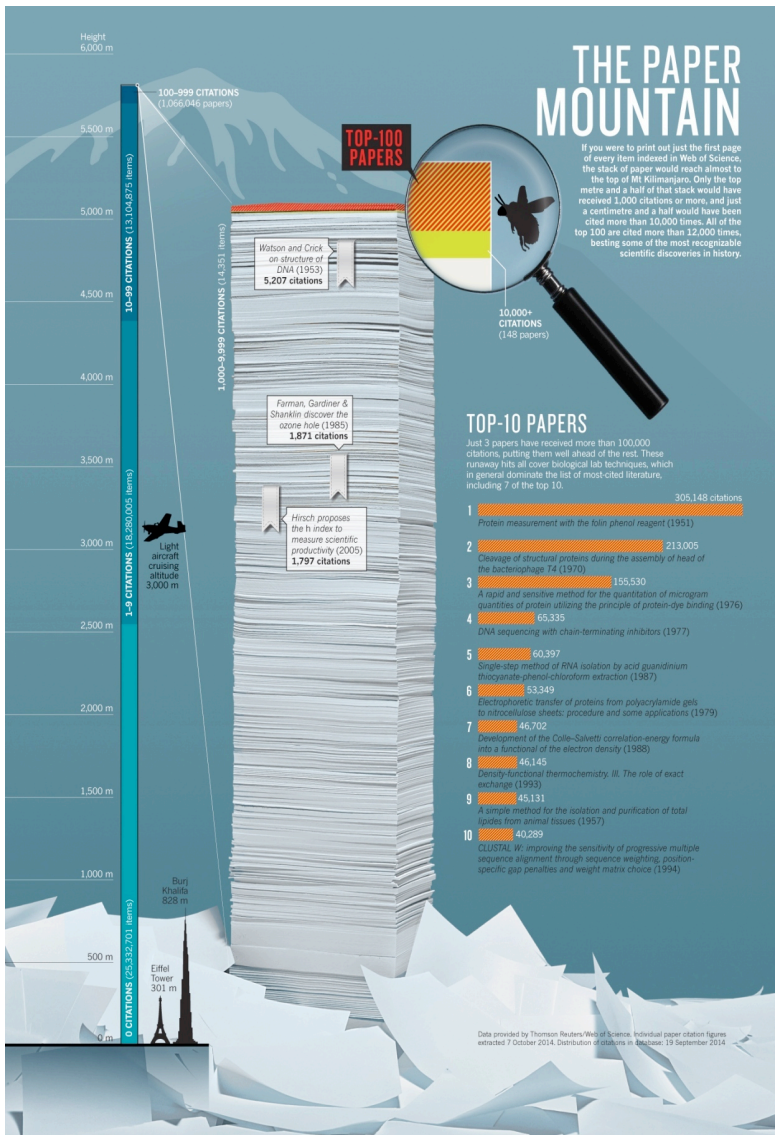
Théorie du champ moyen exact

on écrit en générale
 $E^0[n] = \underbrace{[T + V^{\text{ee}}]}_{F_{\text{HK}}[n]}[n] + \int v^{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$
fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

On peut démontrer que le problème à N-corps peut dans certaines conditions être traité de façon exacte dans une approche de champ-moyen !!

Théorème formel: on ne sait pas écrire ce champ moyen effectif !

Un impact considérable sur la communauté des théoriciens/modélisateurs de la matière condensée ...



Rank 7:
Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr (1988)

Rank 8:
Density-functional thermochemistry (3) The role of exact exchange, A.D.Becke (1993)

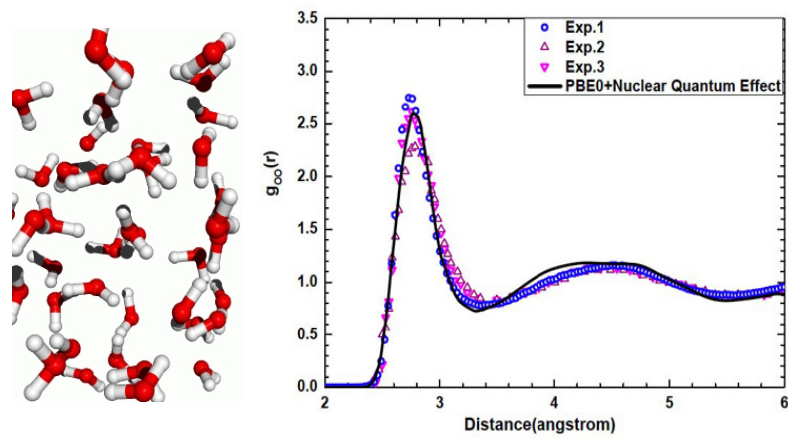
Rank 34:
Inhomogeneous Electron Gas P. Hohenberg and W. Kohn (1964)

Rank 39:
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects W. Kohn and L. J. Sham (1965)

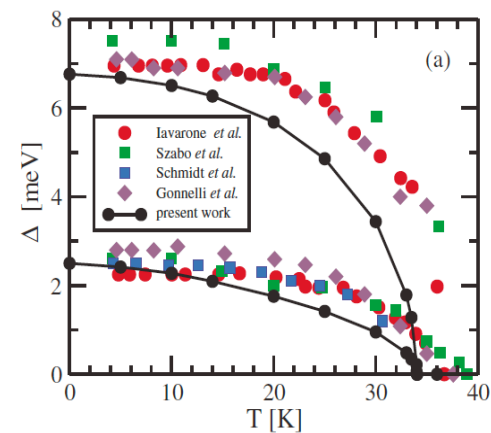
Est-ce que cette théorie du champ moyen marche ?

Nous avons déjà répondu à cette question:

O-O pair distribution in water (T=300 K)



Supraconductivité

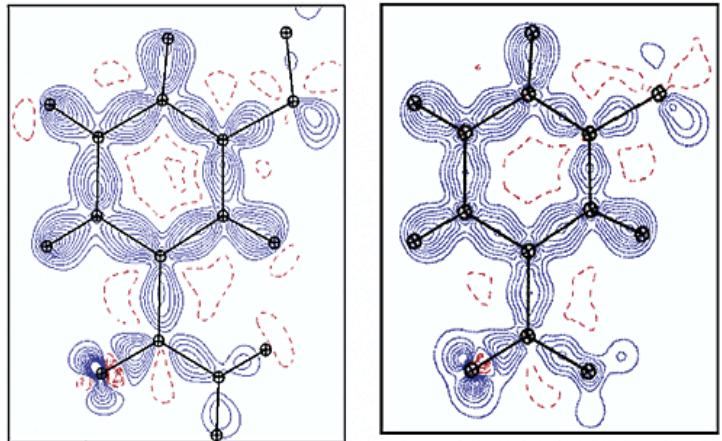


π and σ superconducting gaps in MgB₂

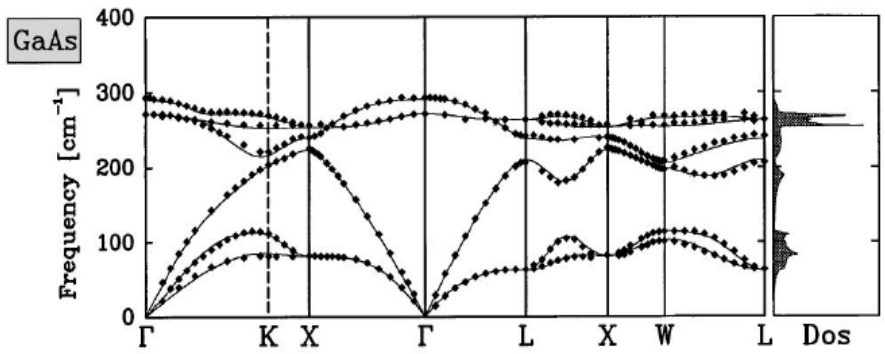
Charge density (electronic distribution)

Experiment

Theory

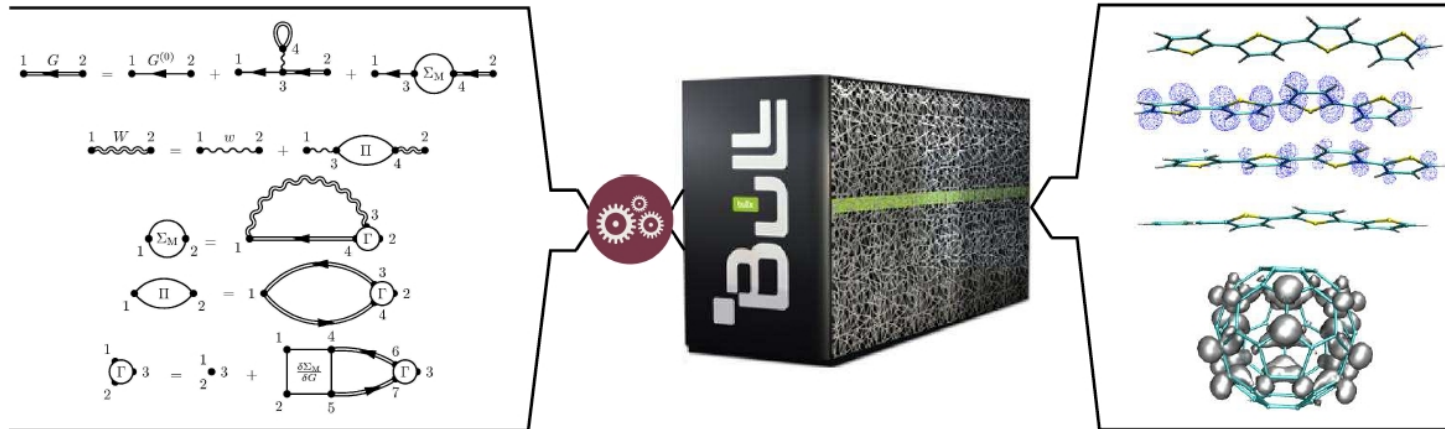


Phonon (vibrations) band structures



(points=experiment; Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001))

Les simulations *ab initio* peuvent servir de « microscope théorique » pour reproduire et comprendre le comportement de matériaux existants.



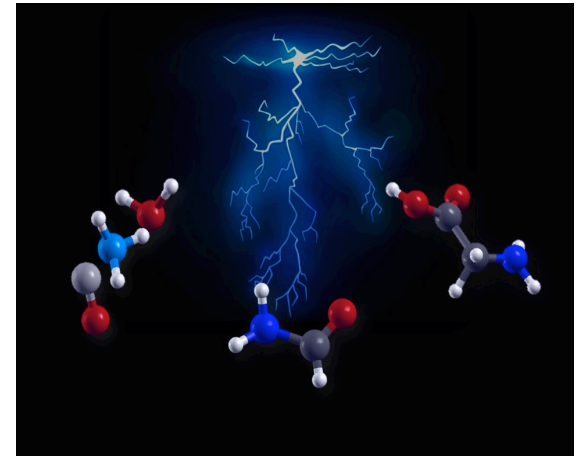
Au delà de cette fonction, leur fiabilité et leur autonomie vis à vis de l'expérience permettent d'étudier des systèmes inaccessibles à l'expérience, voire de prédire des matériaux jamais synthétisés ... plus durs que le diamant ... résistants à plusieurs milliers de degrés ... avec un rendement photovoltaïque supérieur aux cellules silicium avec une température de transition supraconductrice à l'ambiante ... etc.

⇒ On parle d'alchimie « computationnelle » (computational achemy)

Un exemple récent: l'expérience de Miller et « l'origine de la vie »

« In 1953, Miller reported the surprising results he had achieved by the application of an electric discharge on a mixture of the gases CH_4 , NH_3 , H_2O , and H_2 that simulated what was considered at the time as a model atmosphere for the primordial Earth. The result of this experiment was a substantial yield of a mixture of amino acids. »

(from: Saitta and Saija, PNAS 2014)



$(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{NH}_3) \Rightarrow \text{formamide} \Rightarrow \text{glycine}$

Les simulations numériques quantiques *ab initio* ont récemment démontré que sous l'effet d'un champ électrique modéré à fort, la transformation de molécules simples en acides aminés est possible. Le chemin réactionnel, le rôle et l'intensité requise du champ électrique nécessaire ont pu être explorés et mieux compris.

Cette étude « in silico » sur « l'origine de la vie » a attiré une attention conséquente ...

DER SPIEGEL

Libération

Le Scienze
EDIZIONE ITALIANA DI SCIENTIFIC AMERICAN

la Repubblica

“ ... according to seismological studies, [the Earth's inner core] is primarily a solid ball with a radius of about 1220 kilometers. It is believed to consist primarily of an iron-nickel alloy and to be approximately the same temperature as the surface of the Sun approximately 5700 K.”

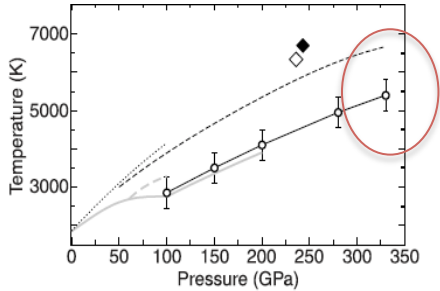
L’obtention d’information sur le coeur interne (solide) et externe (liquide) de la Terre et/ou la reproduction expérimentale des conditions correspondantes de pression et de température, restent des objectifs extrêmement complexes expérimentalement. En revanche, reproduire le diagramme de phase pression/température et en déduire la structure, viscosité, propriétés électronique, etc. du fer et de ses alliages dans l’ordinateur commence à devenir possible avec une fiabilité croissante. La compréhension du champ magnétique terrestre et des mouvements de convection du coeur externe liquide sont des questions afférentes importantes.

Physics of Iron at Earth’s Core Conditions

A. Laio,¹ S. Bernard,² G. L. Chiarotti,^{1*} S. Scandolo,^{1,3}
E. Tosatti^{1,3}

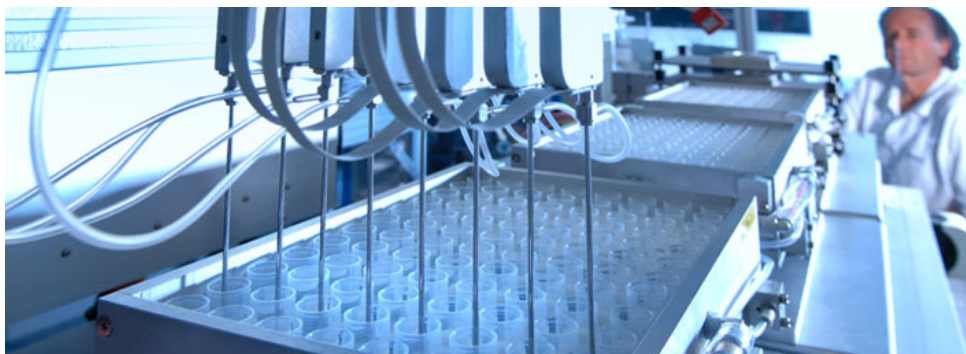
The bulk properties of iron at the pressure and temperature conditions of Earth’s core were determined by a method that combines first-principles and classical molecular dynamic simulations. The theory indicates that (i) the iron melting temperature at inner-core boundary (ICB) pressure (330 gigapascals) is 5400 (± 400) kelvin; (ii) liquid iron at ICB conditions is about 6% denser than Earth’s outer core; and (iii) the shear modulus of solid iron close to its melting line is 140 gigapascals, consistent with the seismic value for the inner core. These results reconcile melting temperature estimates based on sound velocity shock wave data with those based on diamond anvil cell experiments.

Science 287 11 February 2000



Estimated (P,T) conditions at Earth inner core

Fig. 2. High-pressure melting curve of Fe. Our results are given by open circles with error bars (bars in Figs. 2 and 5 represent errors discussed in text). The gray solid curve shows DAC data by Boehler (3) and data (up to ~150 GPa) by Saxena *et al.* (5); the gray dashed curve shows DAC data by Shen *et al.* (6). The dotted line indicates DAC data by Williams *et al.* (2); the dashed line indicates theoretical results by Alfè *et al.* (25). The open diamond shows shock wave datum by Yoo *et al.* (4), and the solid diamond shows shock wave datum by Williams *et al.* (2).



« During high-throughput screening, tens of thousands of compounds are examined in the search for new active ingredients »

© Merck

A l'image des techniques industrielles de recherche de nouvelles substances, il est possible de tester dans l'ordinateur la stabilité de nouvelles molécules ou nouveaux matériaux aux propriétés originales.



Idée: tester de nouveaux empilements d'atomes dans l'ordinateur

⇒ Génération automatique de structures

⇒ Calculs de la stabilité

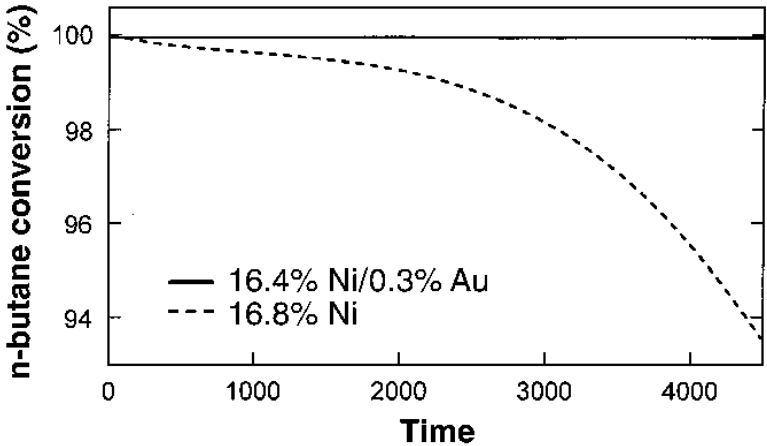
⇒ Calculs des propriétés structurales, électroniques, etc.

Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming

F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov,* I. Stensgaard

Detailed studies of elementary chemical processes on well-characterized single crystal surfaces have contributed substantially to the understanding of heterogeneous catalysis. Insight into the structure of surface alloys combined with an understanding of the relation between the surface composition and reactivity is shown to lead directly to new ideas for catalyst design. The feasibility of such an approach is illustrated by the synthesis, characterization, and tests of a high-surface area gold-nickel catalyst for steam reforming.

www.sciencemag.org • SCIENCE • VOL. 279 • 20 MARCH 1998



Conversion efficiency of n-butane as a function of time: gold prevents graphene contamination !!

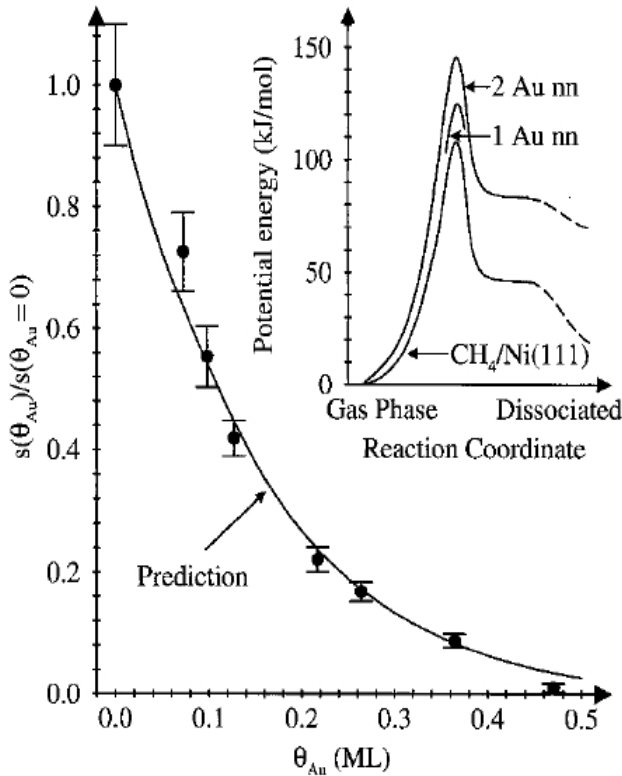
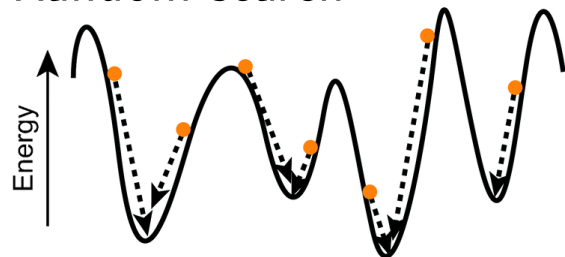


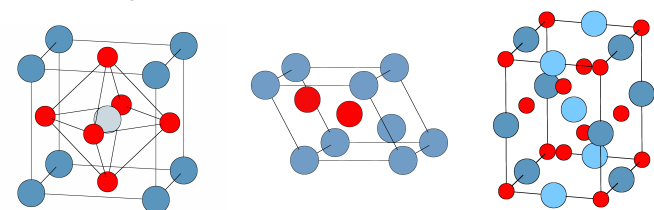
Fig. 2. The measured dissociation probability $s(\theta_{Au})$ for CH_4 on Ni(111) as a function of the Au coverage θ_{Au} . The dissociation probability has been normalized to the value for $\theta_{Au} = 0$. The full curve is the prediction of the model described in the text. **(Inset)** The calculated energy along the minimum-energy path for CH_4 dissociation over a clean Ni(111) surface and over a Ni atom in a Ni(111) surface with one or two nearest-neighbor (nn) Au atoms.



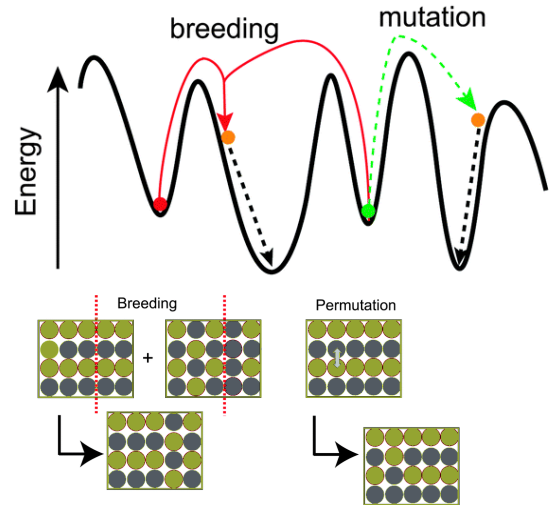
- Random search



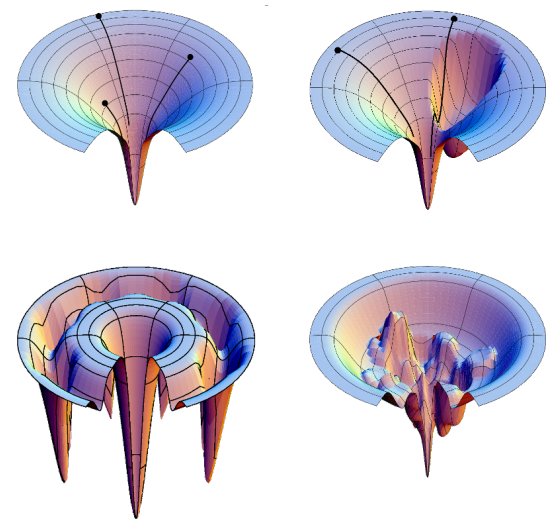
- Prototype Search



- Evolutionary algorithms



- Walking through the Potential Energy Surface

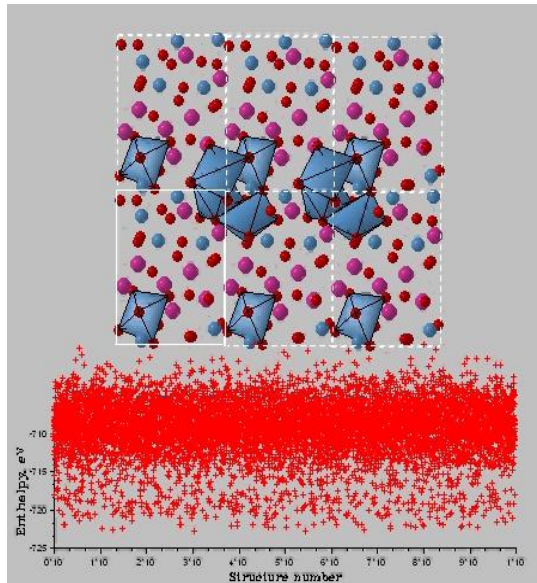


E. Zurek et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 2917 (2015)

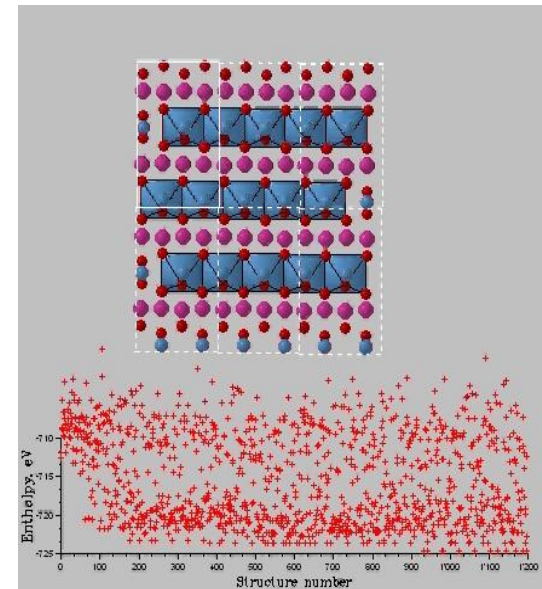
R. Sarmiento Lyon, September 24, 2015

Des algorithmes génétiques de « croisement » de matériaux sont explorés pour concevoir de nouveaux matériaux « chimères » pour optimiser une ou plusieurs propriétés (dureté, conductivité, absorption optique, etc.)

Exercice: pour une stoechiométrie donnée (celle des pérovskites MgSiO_3) quelles sont les structures cristallines les plus stables?

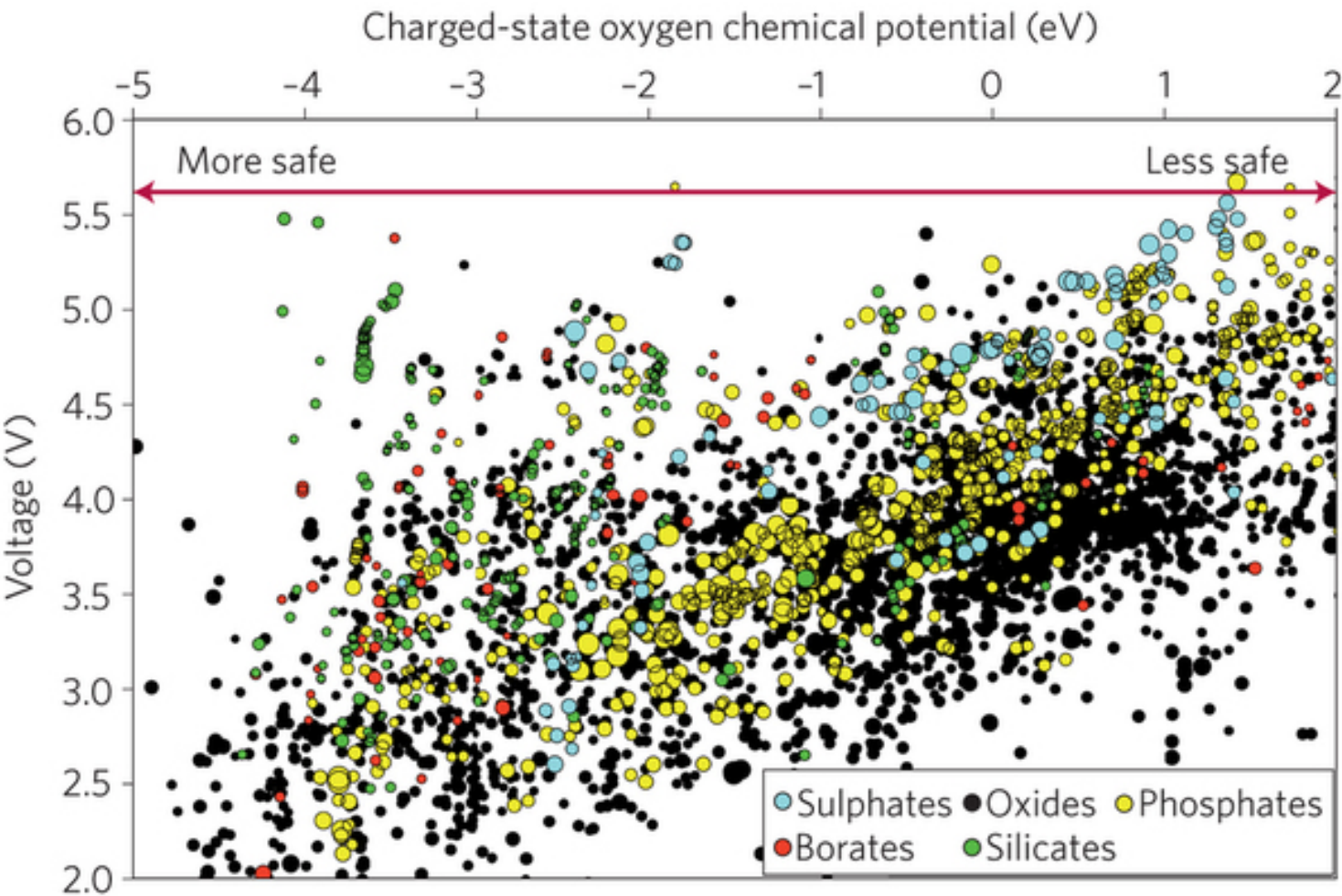


Recherche aléatoire: 120 000 structures explorées avant de trouver la structure stable MgSiO_3



Recherche guidée par un algorithme génétique: moins de 1000 structures générées (« générations ») avant de trouver le composé connu MgSiO_3

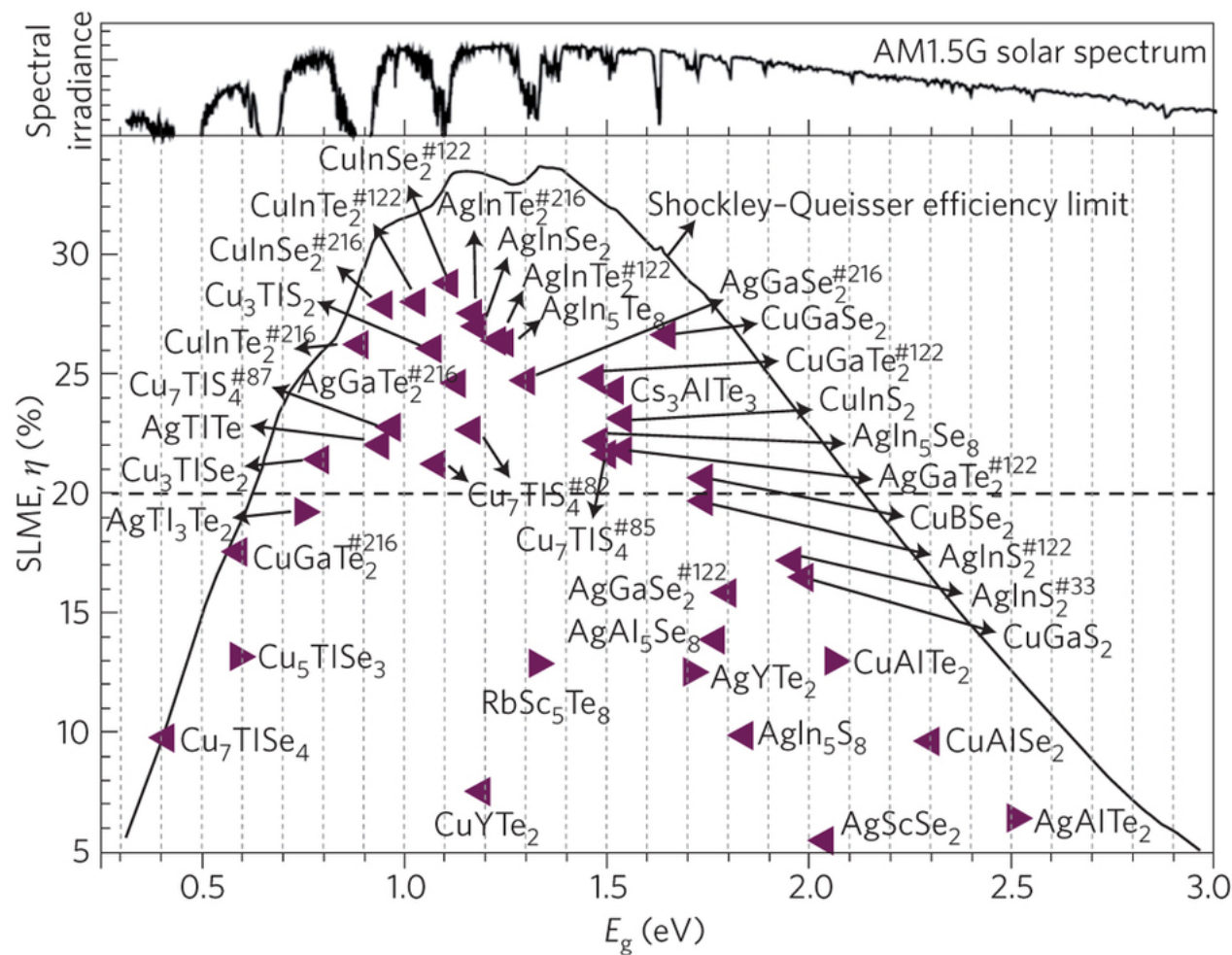
Un exemple: vers des batteries plus sûres (?)



Shown are the oxygen chemical potentials at which the charged state decomposes versus their Li intercalation voltage. The more negative the chemical potential, the higher the material resilience to a reducing environment (safety).

De nouveaux matériaux pour des couches minces photovoltaïques ?

Au delà du silicium, l'exploration de matériaux binaires, ternaires, quaternaires, permet de retrouver les « champions » bien connus tels que les CIGS (Cu(In, Ga)Se₂) , mais également de dégager de nouvelles directions d'étude.



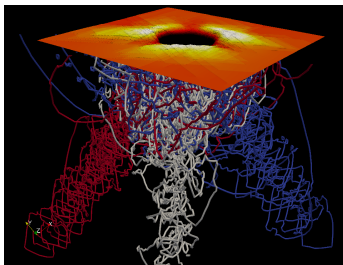
(Yu, L. & Zunger, A. Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 068701 (2012).

Les approches de champ moyen donnent de très bons résultats pour certaines propriétés physiques (structure, énergie, modules élastiques, *etc.*) de nombreux matériaux mais des limitations fortes existent :

- Les matériaux faiblement liés sont mal décrits: l'eau gèle à plus ou moins quelques centaines de degré dans les approches *ab initio* standard !!
- De nombreuses propriétés restent très mal décrites: les propriétés électroniques, optiques, *etc.*

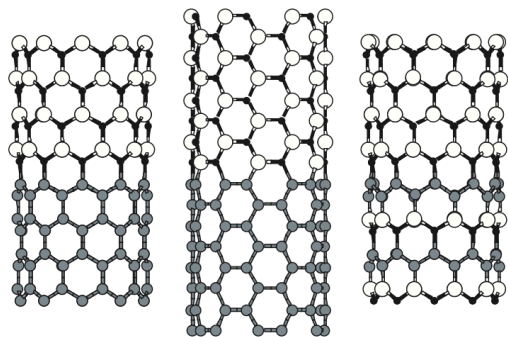
C'est la barrière de la précision: il faut travailler sur les approximations faites sur le vrai problème à N-corps pour améliorer la fiabilité de nos modélisations.

En dépit des progrès effectués et de la puissance des machines, les calculs quantiques *ab initio* restent limités à des systèmes comprenant quelques centaines d'atomes => certaines propriétés simples (plasticité) ou certains systèmes complexes (désordonnés, hétérogènes, *etc.*) sont hors d'accès: c'est la barrière de la taille des systèmes accessibles !



Modélisation semi-empirique de la forêt de dislocations sous la pointe d'un indenteur: des millions d'atomes !
(*courtesy* SIMAP, Grenoble)

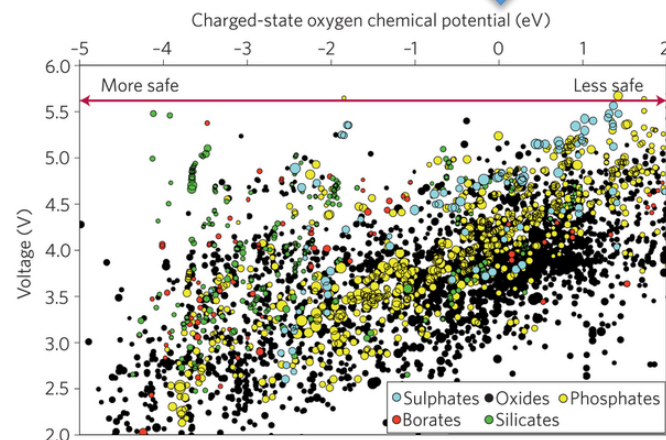
Conclusion



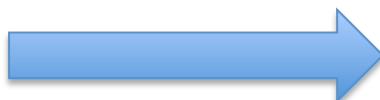
Mes débuts de carrière (2000): jouer à la main avec quelques structures (une dizaine grand maximum ..)



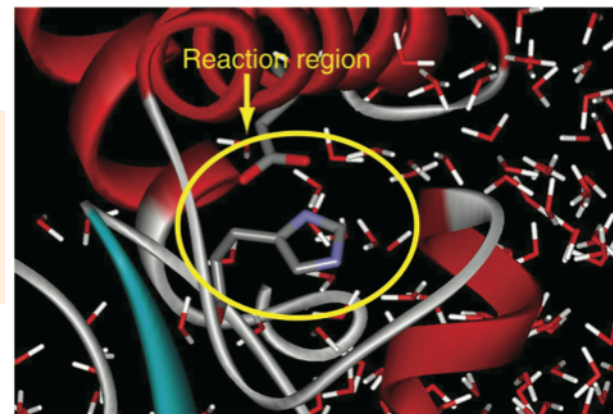
10-15 years



2013: screening automatique de milliers de matériaux générés automatiquement et/ou pioché dans une base cristallographique de plusieurs milliers de structures répertoriés (structure et propriétés)



Quels systèmes pour la modélisation dans une, deux, ... décennies ?



Martin Karplus, Chemistry Nobel prize 2013

« Today the computer is just as important a tool for chemists as the test tube. Simulations are so realistic that they predict the outcome of traditional experiments »

Merci pour votre attention !