

Les matériaux virtuels

Les calculs numériques concurrencent les expériences

Depuis une quinzaine d'années, de plus en plus de nouveaux matériaux sont fabriqués virtuellement, dans des ordinateurs. Les programmes qui calculent les propriétés de ces matériaux sont si fiables que leur utilisation semble à la portée de non-spécialistes. Pourrait-on alors innover sans comprendre la physique sous-jacente ?

Pablo Jensen
et **Xavier Blase**

sont chargés de recherche au CNRS. Ils travaillent ensemble au département de physique des matériaux de l'université Claude-Bernard de Lyon-I.
Pablo.Jensen@cqm.univ-lyon1.fr
Xavier.Blase@cqm.univ-lyon1.fr

En août 1989, Amy Liu et Marvin Cohen, de l'université de Berkeley, annoncent dans la revue *Science* la découverte d'un matériau plus dur que le diamant⁽¹⁾. La nouvelle est importante, car la quête de matériaux ultradurs a toujours revêtu un grand intérêt technologique, qu'il s'agisse de fabriquer des objets inusables ou des instruments de découpe. Mais le mot « découverte » prend ici un sens particulier puisque ce matériau... n'existe pas ! Il est purement virtuel, confiné dans l'ordinateur de ses inventeurs.

Quelle confiance peut-on accorder à une telle prédiction, une des premières du genre ? Apparemment les physiciens n'ont pas hésité, puisque ce résultat a stimulé un grand nombre de travaux pour fabriquer le matériau, et qu'un réseau financé par l'Union européenne s'est même constitué autour de cet objectif.

Découvrir tes empiriques. Cet exemple illustre un renversement complet des procédures traditionnelles de recherche de meilleurs matériaux. Depuis des siècles, potiers, métallurgistes, chercheurs et ingénieurs s'appuient sur leur « sens physique » pour, à partir d'un processus expérimental de synthèse déjà établi, changer légèrement les ingrédients et les conditions de préparation. En testant systématiquement les résultats, ils s'aperçoivent parfois qu'ils ont réussi à améliorer leurs matériaux. La plupart des alliages métalliques utilisés dans notre vie quotidienne, des aciers des voitures aux alliages d'aluminium des avions, ont été trouvés de cette façon.

Parfois, les améliorations sont totalement involontaires. Ainsi, le premier morceau d'acier inoxydable fut repêché du fond de la poubelle où il avait été jeté. Ce nouvel alliage ne semblait pas convenir à la fabrication d'armes, objectif initial de l'Anglais Harry Brearley en pleine préparation de la Première Guerre mondiale. Par bonheur, Brearley remarqua que ce rebut n'avait pas, contrairement aux autres bouts de ferraille, été détruit par la rouille, et en tira toutes les conséquences.

Cette démarche pragmatique et largement empirique est aujourd'hui bousculée par le travail des théoriciens. Ceux-ci prédisent en effet les propriétés d'un matériau en connaissant uniquement sa composition atomique. Ils s'affranchissent ainsi de l'approche expérimentale. Les physiciens semblent avoir réalisé leur vieux rêve⁽²⁾ : atteindre une connaissance suffisante de la matière pour pouvoir prédire ses caractéristiques, à l'image d'un Newton qui pouvait calculer les trajectoires des planètes à l'aide d'un crayon et d'un papier.

Newton lui-même avait d'ailleurs proposé clairement d'étendre ses succès astronomiques à l'étude de la matière, dans sa préface de l'édition de 1726 des *Principes mathématiques de la philosophie naturelle* : « Il serait à désirer que les autres phénomènes que nous présente la Nature puissent se dériver aussi heureusement des principes mécaniques : car plusieurs raisons me portent à soupçonner qu'ils dépendent tous de quelques forces dont les causes sont inconnues, et par lesquelles les particules des corps sont poussées les unes par les autres et s'unifient en figures régulières, ou sont repoussées et se fuient mutuellement ; et c'est l'ignorance où l'on a été jusqu'ici de ces forces qui a empêché les [physiciens] de tenter l'explication de la nature avec succès. »

Pour mieux comprendre la matière, les physiciens doivent donc découvrir les forces qui s'exercent entre atomes, forces qui jouent le rôle de la gravitation entre les planètes. Au niveau le plus simple, nous savons que les atomes s'attirent lorsqu'ils sont assez proches (ce qui explique la cohésion de la matière), mais qu'ils se repoussent lorsqu'ils se trouvent à de trop courtes distances (cela explique que

En deux mots

Traditionnellement, la mise au point de nouveaux matériaux était une démarche empirique, faite d'ajustements successifs et de hasards heureux. Le développement de la mécanique quantique et, surtout, depuis les années 1960, celui des méthodes de calcul en chimie théorique se conjuguent aujourd'hui à la puissance des ordinateurs : les physiciens calculent *a priori* les propriétés de matériaux qui n'existent pas encore. De nombreux succès ont validé cette démarche. Certains redoutent que sa diffusion hors des laboratoires spécialisés conduise à négliger la compréhension des phénomènes physiques au profit des calculs de valeurs numériques. Bien utilisées, les simulations apportent toutefois un éclairage irremplaçable sur les propriétés de la matière.

T 01108 - 352 - F: 5,80 €



Les calculs fondés uniquement sur la mécanique quantique épargnent aujourd'hui aux physiciens de longs tâtonnements expérimentaux. On a simulé ici les interactions entre une surface de silicium (en bas), des atomes du même matériau appariés (au milieu) et la pointe d'un microscope à effet tunnel (en haut).

© Joannopoulos

Les premières mises en équations de la matière utilisaient des grandeurs ajustables en fonction des expériences

la matière ne s'effondre pas sur elle-même). Ces caractéristiques sont résumées dans des « potentiels » interatomiques qui rendent compte de l'évolution des forces en fonction de la distance qui sépare le centre des atomes.

En 1924, l'Anglais John Lennard-Jones proposa un potentiel simple qui devint un grand classique. Ce potentiel contient deux paramètres qui reproduisent la distance d'équilibre entre les atomes étudiés et l'attraction maximale qu'ils peuvent exercer. Il appartient à la grande famille des potentiels dits « empiriques », car leurs paramètres sont ajustés pour reproduire certaines données expérimentales connues du matériau étudié. Ces potentiels empiriques ont d'abord été utilisés, notamment par Lennard-Jones, dans le cadre de calculs analytiques, pour calculer les propriétés thermodynamiques moyennes (distances entre atomes, diagrammes de phases, etc.) de fluides modèles.

A la fin des années 1950, les premières simulations numériques, fondées sur de tels potentiels simples, ont permis une amélioration spectaculaire de la compréhension qualitative du comportement de nombreux matériaux.

Le caractère prédictif de ces simulations est toutefois fortement limité par un handicap important des potentiels empiriques : leur manque de « transférabilité ». Les paramètres ayant été ajustés pour reproduire un petit nombre de propriétés du matériau étudié, rien ne garantit en effet que ces mêmes paramètres rendent compte des autres propriétés du même matériau ou de celles d'un autre matériau composé des mêmes atomes mais de structure différente.

Par exemple, l'élément carbone existe sous plusieurs formes, notamment le diamant, qui est ultradur, isolant et transparent, et le graphite des mines de crayon, qui est friable, conducteur et opaque. Nous ne retrouvons bien sûr pas les propriétés du graphite à partir d'un potentiel pour l'atome de carbone ajusté pour reproduire certaines propriétés du diamant (fig. 1). Dans ce cas, puisque le graphite est bien connu expérimentalement, nous modifions facilement les paramètres afin d'améliorer l'accord entre théorie et expérience. En revanche, si nous étudions un matériau difficilement accessible à l'expérience, comment nous départir de tout doute sur la qualité des résultats obtenus ?

Modèles quantiques. Une compréhension plus sûre des caractéristiques des matériaux nécessite que nous « cassions » les atomes : nous devons rechercher les véritables forces interatomiques à partir des constituants plus élémentaires que sont le noyau et les électrons. Le prix à payer est cependant lourd, puisque nous sommes alors contraints d'utiliser le formalisme très complexe de la mécanique quantique qui, au début du XX^e siècle, a fourni un cadre rigoureux pour comprendre la matière à l'échelle microscopique. Cela permet en principe de connaître les forces s'exerçant entre les atomes de manière exacte mais, malheureusement, la complexité de leur expression en interdit toute utilisation concrète (voir l'encadré : « L'explosion du temps de calcul », p. 45)!

Les physiciens et les chimistes se sont alors attachés à simplifier l'expression de ces forces en introduisant des approximations de « champ moyen ». Cette

(1) A.Y. Liu et M.L. Cohen, *Science*, 245, 841, 1989.

(2) P. Jensen, *Entrer en matière : les atomes expliquent-ils le monde?*, Seuil, 2001.

Physique

La Recherche a publié :

(D) Claude Reyraud, « Walter Kohn, prix Nobel de chimie 1998 », avril 1999.

(ID) Pablo Jensen, « Fabriquer des objets à l'échelle atomique », janvier 1996.

approche a mûri ces trente dernières années⁽⁵⁾, grâce à la mise en place de différents outils, notamment, en 1964, de la « fonctionnelle de la densité^(D) », qui simplifie la description des configurations électroniques, et, au début des années 1970, des « pseudo-potentiels », qui permettent de négliger une partie des électrons, les plus proches du noyau. Ces avancées ont permis le lancement, au début des années 1980, des premiers tests de la méthode sur des matériaux simples. L'attribution à Walter Kohn et à John Pople du prix Nobel de chimie en 1998 couronne ces avancées méthodologiques et consacre le développement spectaculaire des simulations numériques quantiques pour l'étude des molécules et des matériaux.

Le point important est que ces simplifications sont fondées sur des raisonnements mathématiques et physiques généraux qui découlent directement des principes fondateurs de la mécanique quantique.

En particulier, elles ne font aucune hypothèse sur la nature chimique du système à étudier et ne contiennent donc pas de paramètres ajustés pour reproduire les résultats expérimentaux, comme c'était le cas pour les approches empiriques. En ce sens, ces méthodes quantiques sont dites *ab initio*, c'est-à-dire qu'elles ne requièrent pas une connaissance préliminaire des systèmes étudiés. La seule information nécessaire est le nombre d'électrons des atomes composant le solide ou la molécule que l'on veut décrire. C'est cette absence de paramètres ajustables qui donne à ces techniques un caractère fortement « transférable », permettant d'explorer avec une confiance accrue des systèmes inaccessibles à la mesure expérimentale.

Explosion théorique. Ces dernières années, l'augmentation de la puissance des ordinateurs et le travail constant des théoriciens ont fait exploser l'éventail des matériaux qui peuvent être abordés par les techniques *ab initio*. L'un des premiers exemples de « synthèse virtuelle » a été donné en introduction : en mélangeant, dans l'ordinateur, des atomes de carbone et d'azote dans une proportion de trois pour quatre, A. Liu et M. Cohen ont prédit que le nitrure de carbone obtenu serait très stable et qu'il serait moins compressible que le diamant. Les approximations effectuées au niveau des lois de la mécanique quantique conduisent certes à des incertitudes, mais ces dernières sont inférieures à la différence des compressibilités entre le diamant et ce nitrure de carbone. On peut donc conclure avec une certaine confiance que ce dernier aurait des propriétés méca-

Figure 1. L'interaction entre deux atomes de carbone dans le graphite peut-être modélisée par une courbe dont la forme exacte est ajustée à l'aide d'expériences (ci-contre). Cette courbe ne permet toutefois pas de prévoir les propriétés d'autres matériaux constitués des mêmes atomes de carbone arrangés différemment, tels le diamant, le fullerène ou les nanotubes.

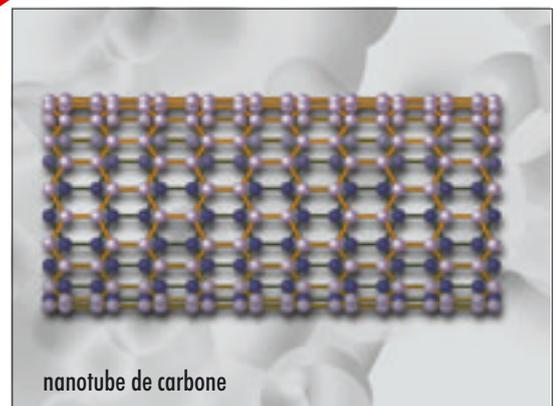
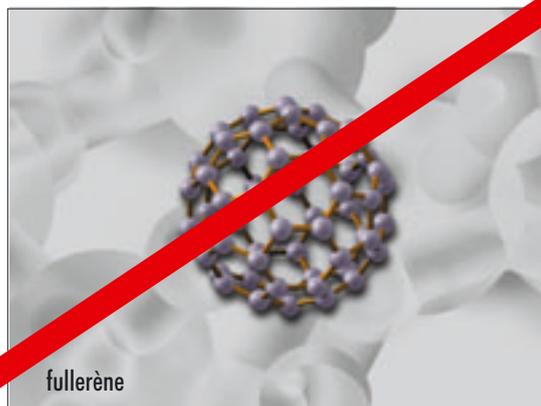
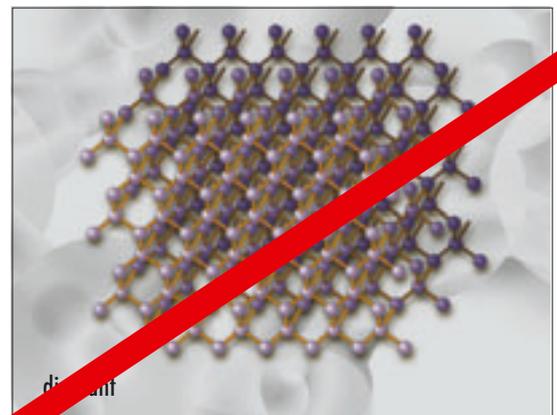
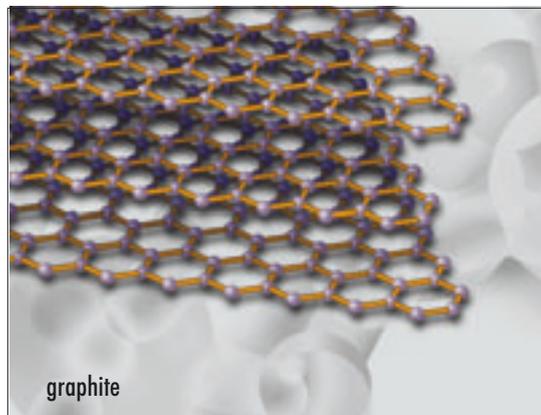
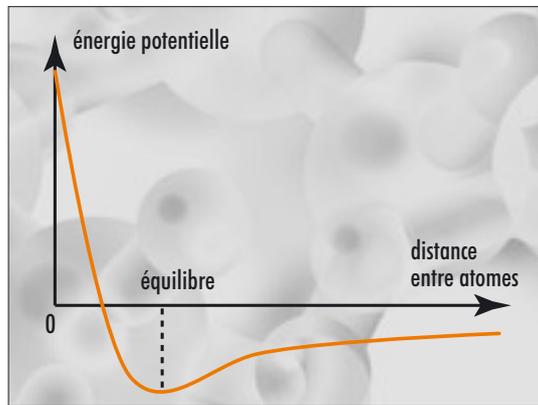
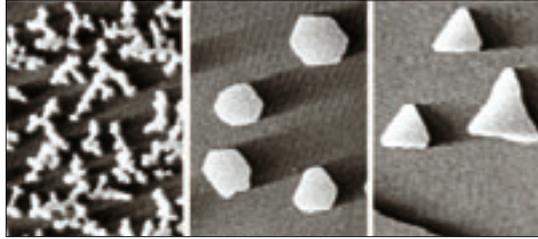


Figure 2. La forme de dépôts de platine sur une surface du même élément dépend de la température.

Les simulations *ab initio* ne trouvant pas les mêmes variations, les physiciens ont découvert que celles-ci étaient en fait dues à la présence d'impuretés, mal maîtrisées au cours des expériences.

© G. Gomsa et al.



niques exceptionnelles. Malheureusement, une dizaine d'années après la première prédiction, personne n'a encore réussi à le synthétiser (voir l'encadré : « Ce que l'on ne sait pas simuler », p. 44) ! Heureusement, dans de nombreux autres exemples, les prédictions des simulations *ab initio* ont été vérifiées expérimentalement. Citons les catalyseurs* plus efficaces⁽⁴⁾, de meilleurs alliages pour le stockage magnéto-optique, les données informatiques ou pour la fabrication de meilleures batteries⁽⁵⁾. Les simulations *ab initio* permettent aussi d'étudier des matériaux bien connus mais placés dans des environnements extrêmes, difficilement accessibles aux expérimentateurs, comme le noyau terrestre. On étudie aujourd'hui les propriétés du fer (principal composant du noyau) dans ces conditions de pression et de température sur un ordinateur de bureau de quelques milliers de francs. Ce type de calculs, ou ceux étudiant l'atmosphère de Vénus ou d'autres planètes, sont publiés dans des revues renommées telles que *Nature* ou *Science*, ce qui donne une mesure (parfois controversée) de la confiance que la communauté scientifique accorde à de tels travaux⁽⁶⁾. Confiance est bien l'un des termes clés à propos des simulations *ab initio*, ainsi que l'illustre l'exemple suivant. Le lecteur assidu de *La Recherche* se souvient peut-être d'un article de janvier 1996 sur la croissance des couches minces^(III). Sur la figure 5 apparaissaient de beaux îlots formés par des atomes de platine déposés sur une surface du même matériau (fig. 2). Ces îlots étaient triangulaires ou hexagonaux, selon la température de la surface, et ces changements de forme avaient été expliqués par des calculs utilisant des potentiels empiriques.

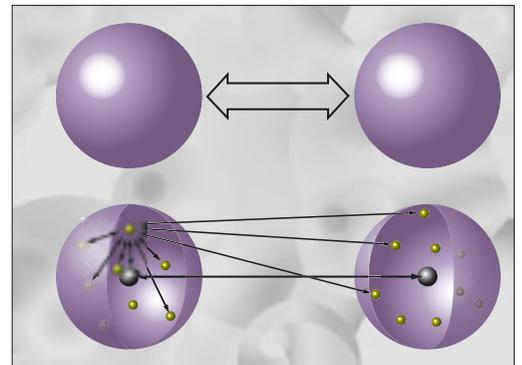
Expériences fausses. Lorsque, en 1999, Peter Feibelman, du laboratoire Sandia, aux États-Unis, grand apôtre de l'*ab initio*, a voulu prédire par sa méthode préférée les géométries de ces îlots, il a découvert, à sa grande surprise, que les calculs ne s'accordaient pas du tout avec les expériences. Quelque chose était pourri au royaume de l'*ab initio*? En fait, non ! Les expérimentateurs s'aperçurent que les formes des îlots dépendaient principalement de la présence d'impuretés qui se collaient sur certains atomes de platine. En contrôlant mieux les conditions de dépôt, ils aboutirent aux îlots prédits par les simulations *ab initio* ! En quelque sorte, les expériences étaient « fausses » et les simulations justes⁽⁷⁾... Cet exemple illustre bien l'un des principaux avantages des simulations par rapport aux expériences : la définition très précise

(très « propre ») du système étudié, ce qui est essentiel pour permettre une interprétation théorique convenable.

Nous l'avons écrit en introduction, et nous le voyons à nouveau dans cet exemple, l'enrichissement des simulations *ab initio* a changé notre manière de faire de la physique des matériaux. Mais l'enrichissement des simulations par les méthodes *ab initio* n'est pas seulement un exemple parmi d'autres des progrès scientifiques qui forment l'ordinaire des laboratoires de recherche. Ces simulations débordent aujourd'hui en nombre et très largement des quelques laboratoires spécialistes du domaine et envahissent des laboratoires universitaires ou industriels sans expérience préalable des simulations quantiques⁽⁸⁾.

Cette évolution, qui a marqué la fin des années 1990, a été rendue possible par l'absence de paramètres à

L'explosion du temps de calcul



Pourquoi le calcul de l'énergie d'interaction des atomes est-il si long en mécanique quantique ? Parce qu'il ne suffit pas de traiter les atomes comme des corps homogènes (en haut) : nous devons prendre en compte toutes les interactions entre toutes les particules, électrons et noyaux (en bas). Le problème essentiel provient du calcul de l'énergie d'interaction entre les électrons. Si l'on connaissait leurs positions, on pourrait facilement calculer l'énergie du système dans une configuration donnée, comme on le fait pour les planètes dans le système solaire, en additionnant les interactions individuelles entre « particules ». Malheureusement, les électrons obéissent à la mécanique quantique et ne sont pas localisés en un point de l'espace, mais ont une probabilité de présence non nulle dans une grande région autour des noyaux. Il faut donc calculer les énergies pour toutes les « positions » possibles de tous les électrons. Et le nombre de configurations augmente avec la taille du système. En effet, si l'on divise l'espace accessible aux électrons en petits cubes (disons un million pour une molécule d'un nanomètre), chaque électron peut se trouver dans l'un d'eux, et il existe donc un million puissance N manières de placer N électrons dans cet espace. Ainsi, pour étudier un système comprenant 100 électrons, on doit calculer l'énergie pour 10⁶⁰ configurations environ, ce qui demande un temps plusieurs milliards de fois supérieur à l'âge de l'univers, même pour un ordinateur qui calculerait un milliard de configurations par seconde.

* Un catalyseur

est une molécule ou un matériau qui accélère une réaction sans être consommé par celle-ci.

* La molécule d'éthane

est constituée de deux atomes de carbone reliés entre eux et liés chacun à trois atomes d'hydrogène.

La précision des simulations est telle que leur résultat est souvent plus fiable que celui des expériences correspondantes.

(5) W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, 71, 1253, 1999; P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864, 1964.

(4) F. Besenbacher et al., *Science*, 279, 1913, 1998.

(5) G. Ceder, *Science*, 280, 1099, 1998.

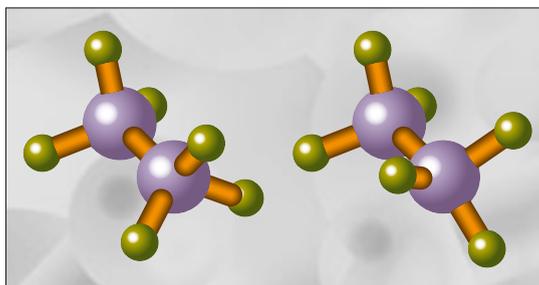
(6) D. Alfè, M.J. Gillan et G.D. Price, *Nature*, 401, 462, 1999; A. Laio et al., *Science*, 287, 1027, 2000.

(7) P. Feibelman, *Phys. Rev. B*, 60, 4972, 1999.

(8) J. Cailli, *L'Usine nouvelle*, 14, octobre 1999.

ajuster : les programmes de simulation *ab initio* nécessitent une intervention minimale de l'utilisateur. Des logiciels commerciaux⁽⁹⁾ offrent désormais à l'utilisateur une interface graphique contenant une table périodique des éléments : un simple clic sur les éléments chimiques et sur une structure cristallographique suffit à lancer le calcul des caractéristiques

Figure 3. Dans la molécule d'éthane, deux groupements constitués d'un atome de carbone (en mauve) et de trois atomes d'hydrogène (en vert) tournent l'un par rapport à l'autre. Les calculs quantiques confirment que la position la plus stable est celle de droite, mais pas pour les raisons invoquées dans les livres de chimie.



des matériaux désirés. Toute la physique quantique reste profondément enfouie dans la « boîte noire » que constitue le logiciel. De la même façon, nous conduisons quotidiennement notre voiture sans forcément connaître le fonctionnement du moteur (tant qu'il n'y a pas de panne...).

Trouver et comprendre Cette « démocratisation » de l'usage de programmes réservés jusqu'à très récemment aux théoriciens de la mécanique quantique provoque des débats sur notre approche scientifique du monde et sur le sens que nous donnons au verbe « comprendre ». La disparition du spécialiste dans le processus d'utilisation de ces « boîtes noires » peut faire craindre que les simulations *ab initio* n'apportent pas grand-chose dans la compréhension du comportement de la matière. Dans les exemples cités ci-dessus, de telles simulations ont certainement contribué de façon décisive à la prédiction des propriétés d'un grand nombre de systèmes. Cependant, obtenir une valeur numérique pour l'énergie ou la conductivité à la fin d'un calcul complexe

par l'ordinateur est bien différent de comprendre pourquoi et comment ces valeurs sont reliées aux spécificités du matériau⁽¹⁰⁾. Ce type d'objections a en particulier été soulevé en France, où une forte culture mathématique pousse à préférer la résolution d'équations manipulables « sur le papier » du début jusqu'à la fin, quitte à simplifier parfois abruptement la description des phénomènes physiques mis en jeu. Pour certains, les simulations quantiques ne feraient qu'apporter quelques résultats numériques très précis *via* des programmes tellement complexes que, si l'ordinateur a peut-être compris quelque chose, les chercheurs, eux, certainement pas.

Microscope théorique. A notre avis, ces critiques sont trop réductrices. En effet, les simulations *ab initio* peuvent aussi se révéler de formidables « microscopes théoriques » qui font avancer notre compréhension des propriétés de la matière. Par exemple, en juin 2001, V. Pophristic et L. Goodman, de l'université Rutgers, ont montré que l'explication que l'on trouve dans tous les manuels de chimie pour rendre compte de la géométrie de la molécule d'éthane* est fautive⁽¹¹⁾. Les effets d'encombrement géométrique, généralement invoqués, sont en effet négligeables devant un phénomène de stabilisation quantique bien plus subtil (fig. 3). Cette étude est particulièrement élégante et instructive car elle a utilisé à fond les ressources des simulations : leur puissance de calcul d'abord, pour rendre compte de la nature quantique des électrons, et leur flexibilité ensuite, pour étudier séparément les différents facteurs qui contribuent à la stabilité, concepts qui permettent de comprendre la physique mais qu'il est impossible de distinguer expérimentalement. De manière plus générale, les simulations permettent d'une part de calculer séparément les différentes grandeurs qui caractérisent un système, mais également de suivre explicitement la dynamique des électrons et des noyaux lors d'une réaction chimique complexe ou d'un changement de phase de la matière⁽¹²⁾. Cela conduit à une compréhension plus fine des mécanismes physiques mis en jeu.

Les simulations, qu'elles soient *ab initio* ou empiriques, sont en train de créer un nouveau sous-domaine de la physique, celui des « expérimentations numériques », souvent plus flexibles que les manipulations du monde réel. Inexistants voici trente ans, les articles comportant des simulations représentent aujourd'hui environ 10 % des articles publiés en physique de la matière. Leurs praticiens (faut-il les appeler des « simulateurs » ?) trouvent peu à peu leur place entre théoriciens et expérimentateurs. Dans quelle mesure leur approche bouleversera-t-elle la physique ? Perdrons-nous le contact avec la « réalité », comme le redoutent d'illustres physiciens, ou saurons-nous au contraire mieux appréhender le réel grâce à l'ordinateur ?

P. J. et X. B. ■

Pour en savoir plus

- Pablo Jensen, *Entrer en matière* Savil, 2001.

(9) www.accelrys.com ; www.materialsdesign.com.

(10) « Un alliage révélateur », in J.-M. Lévy-Leblond, *Impasciences*, Bayard, 2000.

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

(12) A. De Vita et al., *Nature*, 379, 525, 1996 ; J.-C. Charlier et al., *Science*, 275, 646, 1997.

Ce que l'on ne sait pas simuler

Outre la croissance rapide des temps de calcul avec la taille du système à étudier et la perte de précision entraînée par les approximations effectuées, les simulations numériques restent sous le joug de plusieurs limitations importantes. Par exemple, la plupart des propriétés mécaniques simples des matériaux (plasticité, résistance à la cassure) sont reliées à la dynamique d'innombrables défauts en interaction, telles les dislocations. Cette dynamique concertée nécessite de considérer simultanément plusieurs millions d'atomes, ce qui rend impossible l'utilisation des approches *ab initio* (limitées aujourd'hui à quelques centaines d'atomes). Il faut donc établir un lien entre l'échelle microscopique et le comportement global d'un matériau, ce qui implique un travail à la fois conceptuel et expérimental qui ne peut être mené à bien par les seules simulations quantiques. Enfin, les méthodes *ab initio* ne peuvent suivre l'évolution temporelle des matériaux au-delà de quelques dizaines de picosecondes (un millième de milliardième de seconde), ce qui limite leur utilisation dans le domaine des phénomènes dynamiques (comme les réactions chimiques). Ces limitations expliquent en particulier qu'il est à ce jour très difficile d'explorer à l'aide de simulations quantiques des mécanismes de synthèse potentiels pour le nitrure de carbone cité en introduction. Dans ce domaine, les expériences restent sans rivales.