

Approche par dynamique moléculaire

Ce que je sais d'elle...

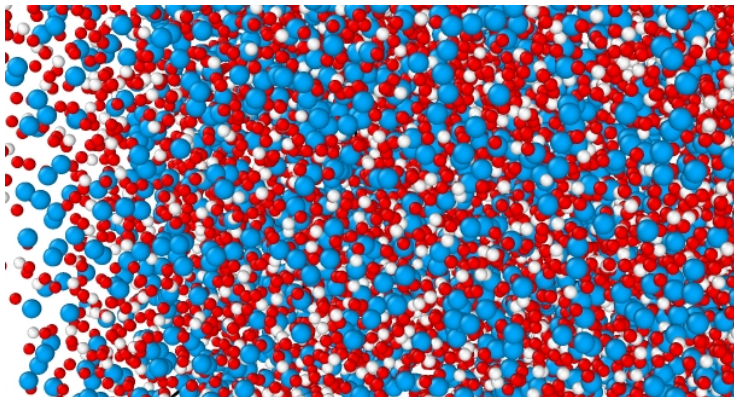
Matthieu Micoulaut

Laboratoire de physique théorique de la matière condensée

Sorbonne Université

matthieu.micoulaut@sorbonne-universite.fr

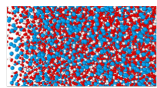
Quelques généralités, quelques constats,...



Je dispose de la "trajectoire" d'un verre : $x_i(t)$, $y_i(t)$, $z_i(t)$.

Que puis-je en faire ? Comme l'ai-je obtenue ?

Quelques généralités, quelques constats,...



10^3 - 10^6 atomes

Champ de force

$$E_p = u_{ij} + u_{ijk} + \dots$$

Dynamique moléculaire

$$m_i a_i = f_i$$

A chaque pas d'intégration 1 fs
Une configuration des atomes

Propriétés thermodynamiques

Microcanonique (NVE), canonique (NVT) ou NPT

Principe ergodique

Moyenne temporelle pour les grandeurs
à l'équilibre.

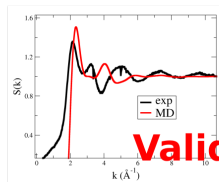
Propriétés calculées

EOS

Structure : $g(r)$, $S(k)$,...

Coefficients de transport : viscosité, D ,...

Equilibre de phases, ...T

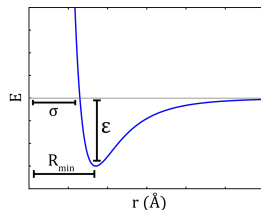


Validation

Quelques généralités, quelques constats,...

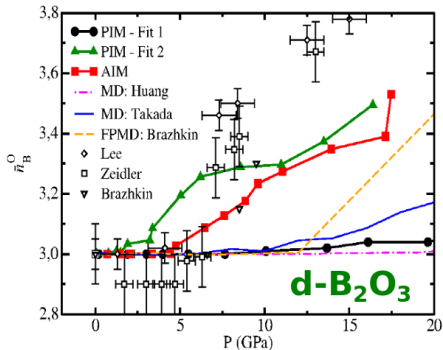
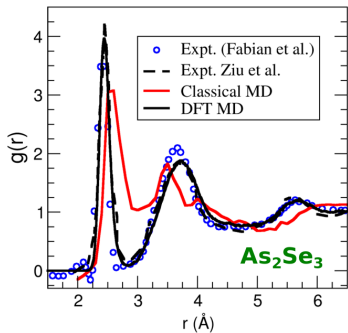
- Ces champs de force permettent d'accumuler une trajectoire par intégration du Principe Fondamental de la Dynamique.

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + A_{ij} e^{-r/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r^6}$$



- Pas toujours disponible dans la littérature (composition) ou pas adapté en fonction des conditions thermodynamiques envisagées (haute pression).
- Peu d'informations sur la nature de la liaison chimique (transfert de charge dans les covalents, métalliques,...)
- Description des propriétés électroniques absente (Raman, IR, XPS,...)

Quelques généralités, quelques constats,...



A. Baroni et al., JCP 151 (2019)

M. Bauchy, M. Micoulaut, JNCS 377 (2013)

- 1 La dynamique moléculaire (classique et ab initio)
- 2 Histoire thermique
- 3 Structure-propriété de chalcogénures
- 4 Propriétés spectroscopiques et électroniques

La dynamique moléculaire (classique et ab initio)

(CAR PARRINELLO) MOLECULAR DYNAMICS

Postulated Lagrangian by Car and Parrinello (1985):

$$L = \sum_I \frac{1}{2} M_I v_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - V[\{\Psi\}, \{\mathbf{R}\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$

nuclear kinetic energy electron "kinetic energy" potential energy orbital orthogonality (L.M)

From Euler-Lagrange, one obtains the equations of motion :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}} \quad \Rightarrow \quad M_I \ddot{\mathbf{R}} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}}$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \langle \dot{\Psi}_i |} = \frac{\partial L}{\partial \langle \Psi_i |} \quad \Rightarrow \quad \mu_i |\ddot{\Psi}_i\rangle = - \frac{\partial V}{\partial \langle \Psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\Psi_j\rangle$$

Decoupling between a "real" ion dynamics (mass M_I) and the fictitious electronic dynamics (mass μ_i).

THE (CAR PARRINELLO) MOLECULAR DYNAMICS RECIPE

- 1 For a given set of $\{\mathbf{R}_I\}$, within DFT minimize $V[\Psi_{KS}]$ to obtain Ψ_{KS}^{GS} .

$$V(\{\mathbf{R}_I\}) = \min_{\Psi} V[\{\Psi_{KS}\}, \{\mathbf{R}_I\}]$$

- 2 Compute the forces on the ions from :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} V(\{\mathbf{R}_I\})$$

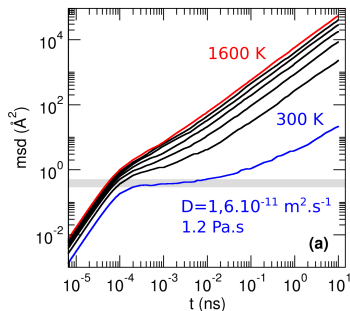
- 3 Move the ions with Newton's equation
- 4 Integration with Verlet algorithm to get a trajectory

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) + \mathbf{R}_I(t - \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) + \frac{\mathbf{F}_I}{M_I}(\Delta t)^2$$

EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE

Quelques données-clé pour 1000 atomes : $D_{min} = \langle R_{min}^2 \rangle / 6t_{max}$

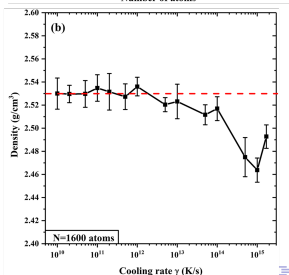
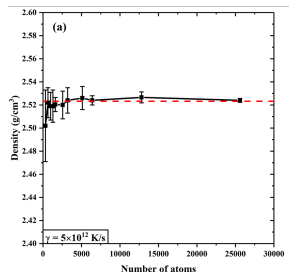
- Pour un $t_{max} \simeq 1000$ ns, on peut espérer obtenir une diffusivité de $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un déplacement carré moyen de 10 \AA^2
- Avec la loi de Eyring $\eta_{max} = k_B T / \lambda D_{min}$, on peut espérer atteindre ... 3000 Pa.s !!
- Temps de relaxation correspondant $\tau_{relax} = G_{\infty} / \eta \simeq 100\text{-}1000$ ns avec $G_{\infty} = 3\text{-}30$ GPa.
- Vitesse de trempe espérée pour $\Delta T \simeq 1000$ K et $t_{max} \simeq 1000$ ns : 10^9 K/s



EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE

Deng and Du, JCP 148 (2018)

- Effects de taille de système (10^7) et de refroidissement numérique (10^8 K/s- 10^{15} K/s) en MD classique sont bien documentés.
- Propriétés dépendent de l'histoire thermique
- Effects encore plus problématiques en ab initio.
 - N=100-1000 atomes, 100 ps, 10^{13} - 10^{16} K/ps
 - N=480 GeSe₂ vitreux, 350 ps
→ 56 années single CPU !!!

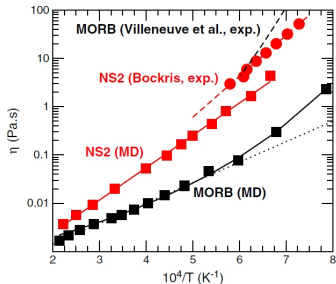
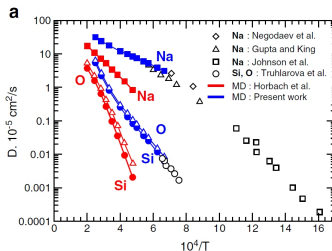


La dynamique moléculaire (classique et ab initio)

EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE

- Effets de taille de système (10^7) et de refroidissement numérique (10^8 K/s- 10^{15} K/s) en MD classique sont bien documentés.
- Propriétés dépendent de l'histoire thermique
- Effets encore plus problématiques en ab initio.
 - N=100-1000 atomes, 100 ps, 10^{13} - 10^{16} K/ps
 - N=480 GeSe₂ vitreux, 350 ps
→ 56 années single CPU !!!

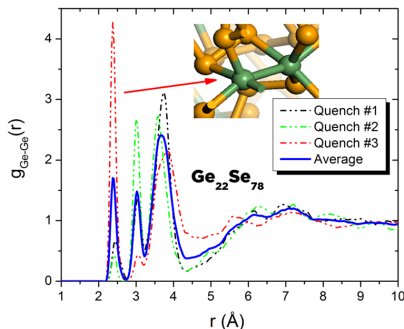
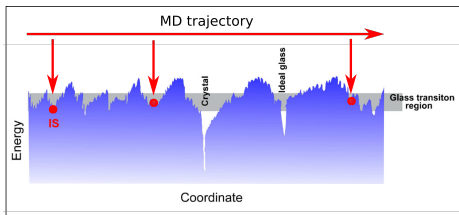
Bauchy et al., Chem. Geol. 346 (2013)



EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE

Structures inhérentes

C. Yildirim, PhD Thesis (2017)



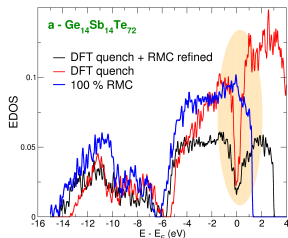
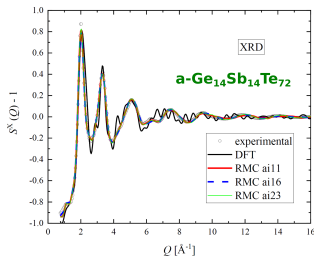
- Les liquides visitent plusieurs configurations avant la trempe à 10-100 K/ps et une relaxation
- Production des quenches indépendents pour obtenir des **structures inhérentes** (minima locaux du paysage énergétique)
- Moyenne sur ces structures inhérentes pour obtenir la structure "correcte" du verre

ET EN AB INITIO ?

Micoulaut, Pethes and Jóvári (2022)

Alternatives pour économiser du temps ?

- 1 Reverse Monte Carlo
 - Configuration vitreuse préparée par RMC. Puis étude DFT.
 - **Les plus** : Économie de t . Meilleur accord avec structure expérimentale.
 - **Les moins** : Structure "non-physique" sans effets de relaxation, barrières d'énergie durant la trempe.
 - **Affinage RMC**: Quench DFT à 300 K → RMC → étude DFT.
- 2 MD classique avant étude DFT
 - Méthodologie validée pour les silicates. Chalcogénures ?

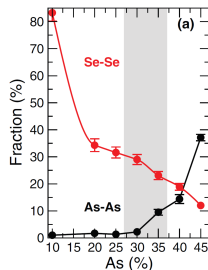
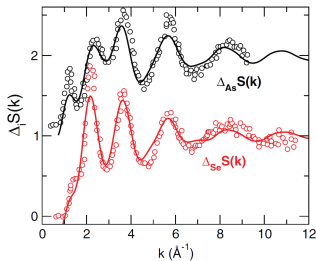


STRUCTURE ET DYNAMIQUE

Bauchy, Kachmar and Micoulaut, JCP 141 (2014)

1 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ or $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$

- Structures vitreuses en excellent accord avec expériences de diffusion (XRD, ND, AXS).
- Présence de défauts homopolaires (Ge-Ge, As-As, Se-Se, S-S).



Structure-propriété de chalcogénures

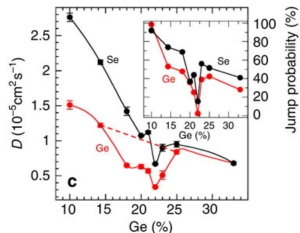
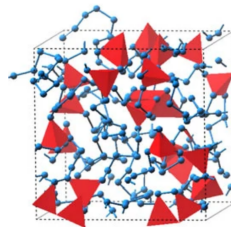
STRUCTURE ET DYNAMIQUE

Yildirim, Raty and Micoulaut, Nature Comm. 7 (2016)

Bauchy et al. PRL 110 (2013)

1 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ or $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$

- Structures vitreuses en excellent accord avec expériences de diffusion (XRD, ND, AXS).
- Présence de défauts homopolaires (Ge-Ge, As-As, Se-Se, S-S).
- Anomalies dans les propriétés dynamiques



Structure-propriété de chalcogénures

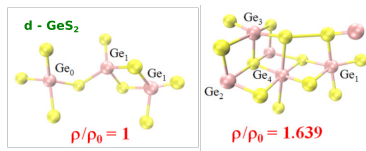
STRUCTURE ET DYNAMIQUE

Yildirim, Raty and Micoulaut, JCP 148 (2018)

Wezka et al. PRB 90 (2014)

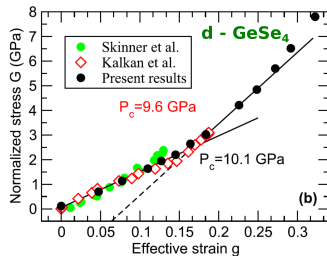
1 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ or $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$

- Structures vitreuses en excellent accord avec expériences de diffusion (XRD, ND, AXS).
- Présence de défauts homopolaires (Ge-Ge, As-As, Se-Se, S-S).
- Anomalies dans les propriétés dynamiques



2 Verres densifiés

- Changement de coordinence et de géométrie sous pression
- Évidence de polymorphisme



SPECTRE INFRAROUGE

M. Micoulaut et al. PRB 88 (2013)

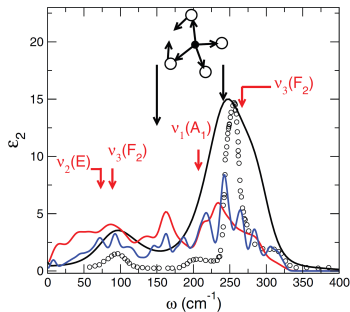
- Perturbation de l'Hamiltonien : $-\mathbf{M}\cdot\mathbf{E}$
with \mathbf{M} avec le moment dipolaire.

- Théorie de la réponse linéaire :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi}{3Vk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle dt$$

- Partie réelle à partir de Kramers-Krönig :

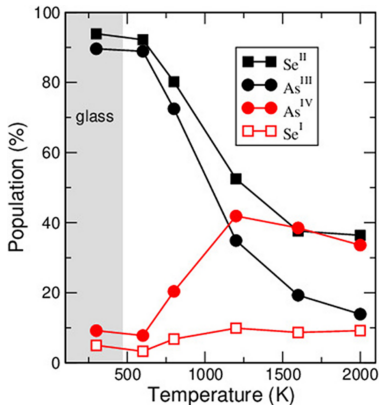
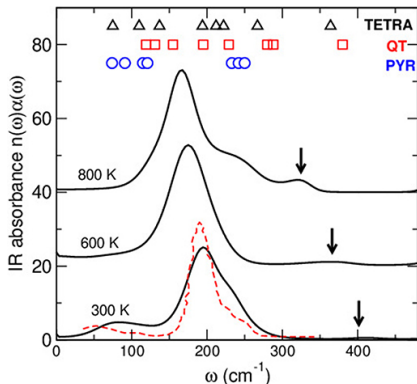
$$\epsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Omega \epsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$



ANALYSE INFRAROUGE DE As_2Se_3

M. Micoulaut and P. Boolchand Front. Mat. 6 (2019)

Les signatures de défauts de coordination peuvent être détectés par l'analyse du spectre IR de As_2Se_3 liquide et vitreux.



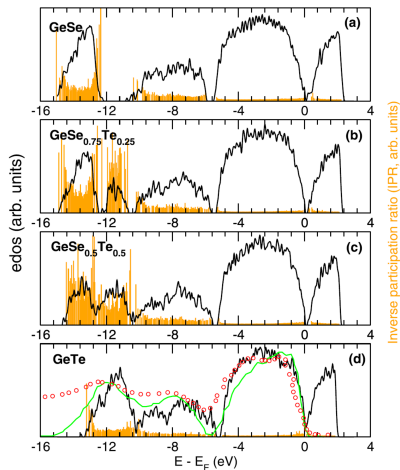
Présence d'une vibration défaut
at $350-400\text{ cm}^{-1}$ compatible avec
la présence de As en valence 4

DENSITÉS D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES

Micoulaut et al. PRB 104 (2021)

- Calcul des états propres de Kohn-Sham la densité d'états électronique du système.
- Comparasion directe avec expériences de photo-émission X (XPS) pour la bande de valence et la bande de conduction.

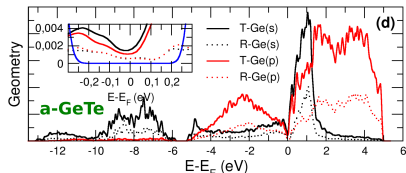
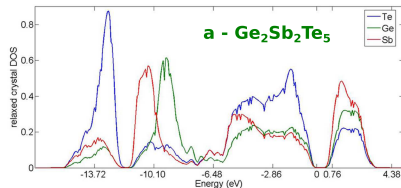
$$IPR = \int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r})|^4 \times \left(\int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r})|^2 \right)^{-2}$$



DENSITÉS D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES

- Calcul des états propres de Kohn-Sham la densité d'états électronique du système.
- Comparasion directe avec expériences de photo-émission X (XPS) pour la bande de valence et la bande de conduction.
- Détails de la structure atomique (espèces, coordinences, ...) peuvent être utilisés pour comprendre les spectres expérimentaux.

Prasai and Drabold, PRB 83 (2011)



Micoulaut and Flores-Ruiz, (2023)

Conclusion

- La dynamique moléculaire : une méthodologie bien établie pour les liquides surfondus et les verres.
- Accès à de multiples détails de la structure et de la dynamique des systèmes iono-covalents (oxydes modifiés), covalents (chalcogénures) et semi-metalliques.
- Des propriétés additionnelles peuvent être calculées par ab initio (IR, XPS, Raman...) pour établir des liens structure-propriétés-composition.
- Spectres vibrationnels à l'échelle atomique
- Possibilité d'étudier les verres densifiés (polyamorphisme, transitions liquide-liquide,...)



Open Access Journal

- **High Quality Papers**
- **100 % Cost-Free**
- **Timely Publication**