



# **Simulations atomistiques multi-échelles**

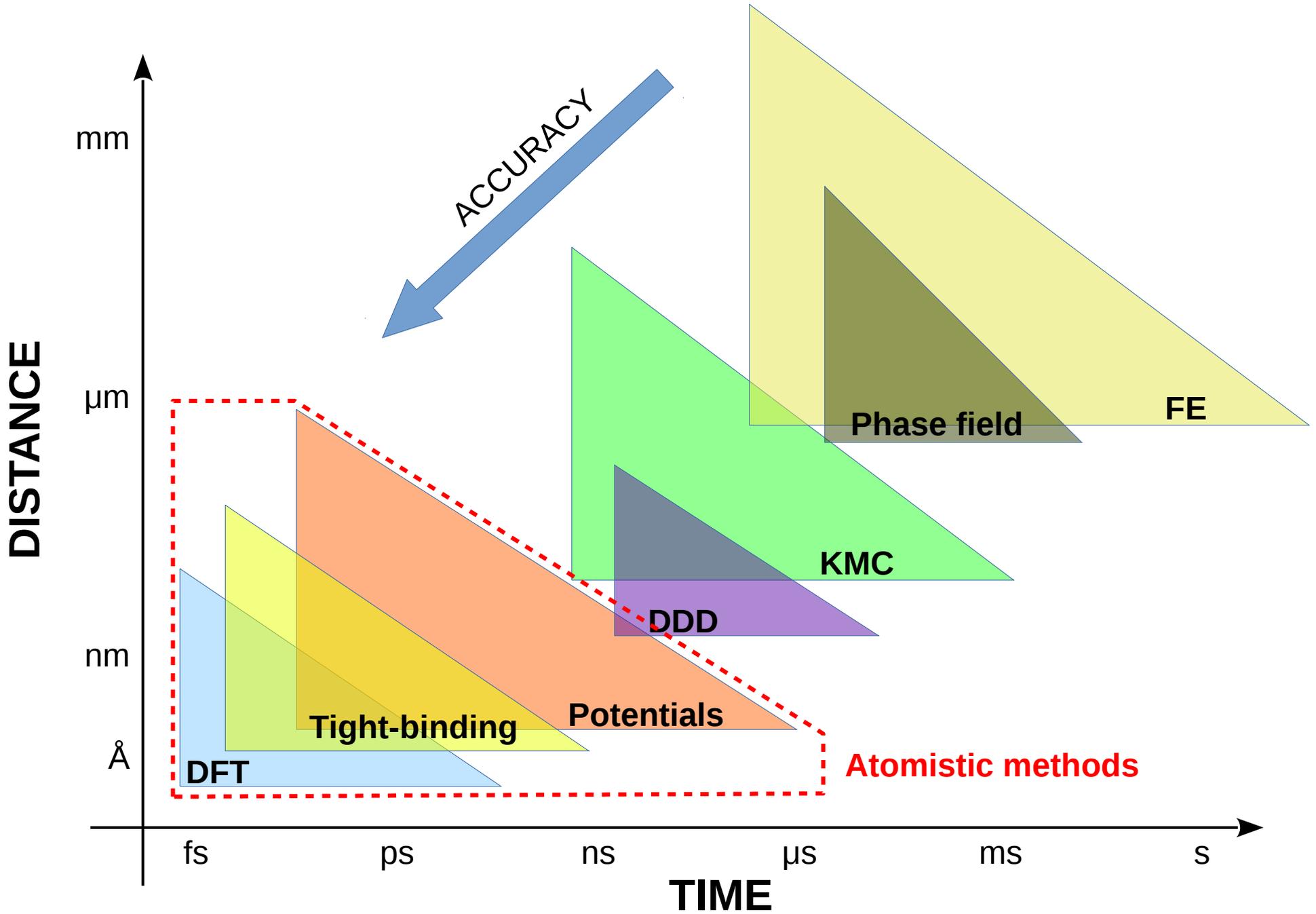
## **Une introduction**

Laurent Pizzagalli

P' institute, CNRS, Poitiers University, France

- Pourquoi des méthodes multi-échelles
- Couplage séquentiel
- Couplage concurrent
- Etendre le domaine de la dynamique moléculaire

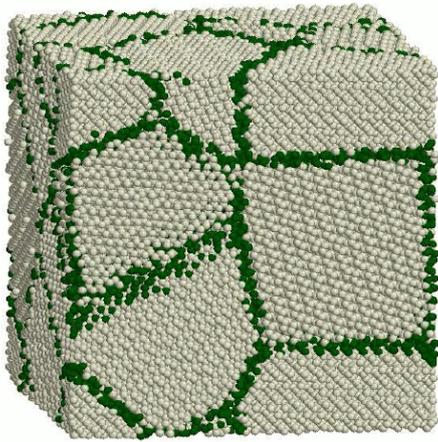
# Différentes échelles = différentes méthodes



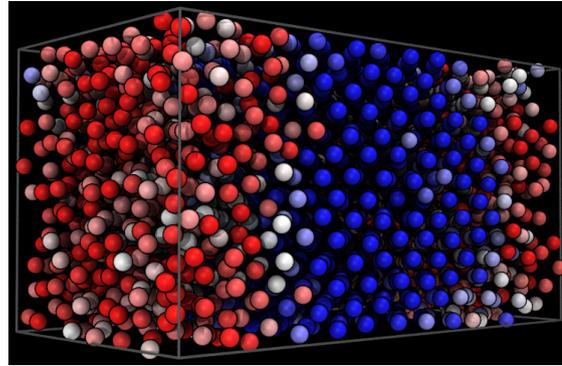
# Simulations atomistiques: Avantages

Matière condensée et matériaux : propriétés physiques essentiellement contenues dans la structure électronique et atomique.

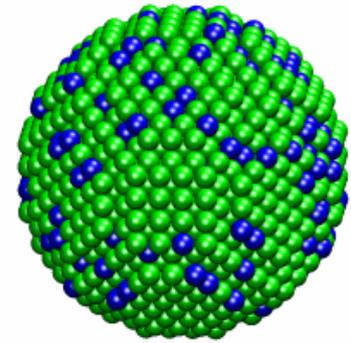
Simulations atomistiques : l'atome est la 'brique' élémentaire  
La structure électronique est explicitement ou implicitement décrite



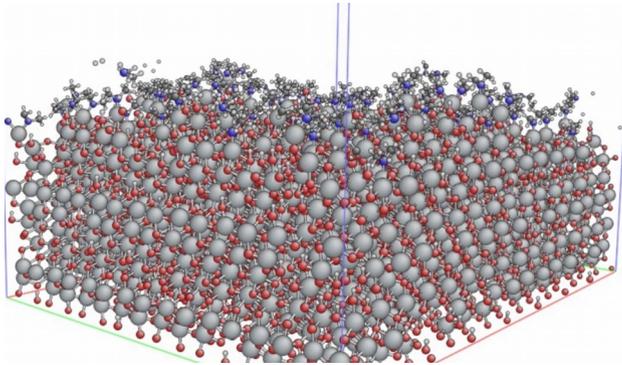
Ultra nanocrystalline diamond



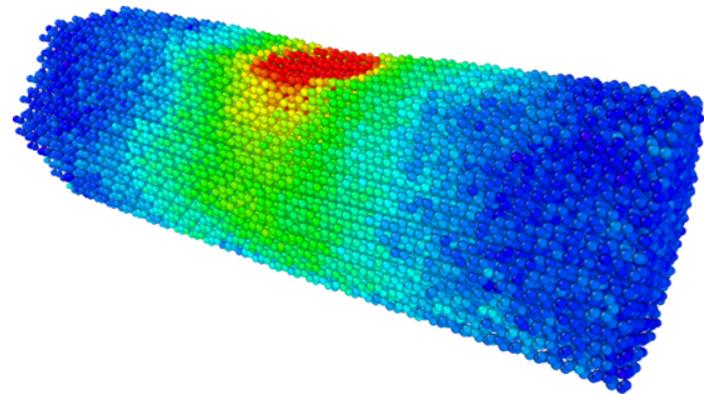
Interface solide-liquide



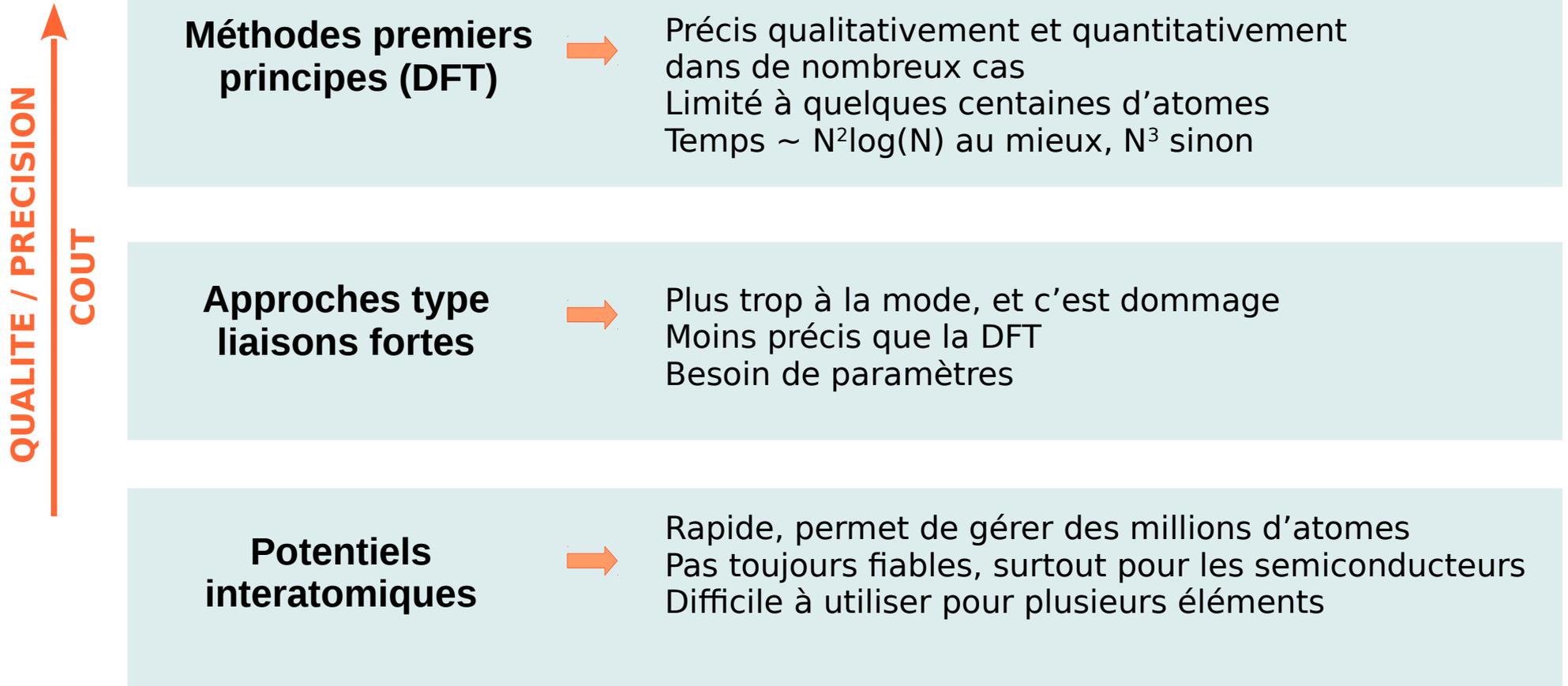
Nanoparticle FeNi



Croissance de dioxyde d'hafnium



Indentation d'un nanofil de ZnO

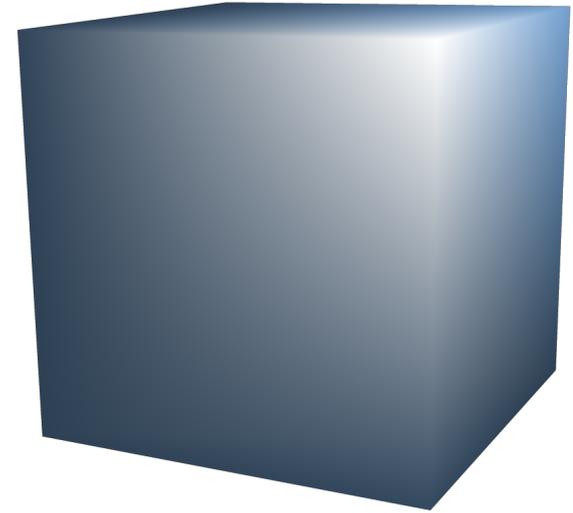


Relaxation des forces, mécanique moléculaire  
Dynamique moléculaire (dynamique, thermodynamique)  
Monte Carlo

N atomes dans la simulation → dimensions caractéristiques  $\sim \sqrt[3]{N}$

Actuellement, les simulations atomistiques les plus importantes comportent  $10^7$ - $10^8$  atomes, soit un volume de environ  $(100 \text{ nm})^3$

Records actuels  $\sim 4 \times 10^{12}$  (systèmes simplifiés)



**MAIS**

Si 10x plus d'atomes, la dimension caractéristique augmente de  $\sqrt[3]{10} \sim 2.15$ , donc le gain en terme d'échelle est assez limité.

Les tailles importantes ne sont possibles que pour des descriptions 'simples'

**Il est illusoire de penser pouvoir décrire un système à l'échelle macroscopique avec des simulations atomistiques**

# Simulations atomistiques: temps caractéristiques

Dynamique/thermodynamique de la matière

Pas de temps caractéristique de la dynamique moléculaire  $\sim 1$  fs

## Pourquoi ?

Raison physique: temps suffisamment court pour décrire les vibrations (fréquence de Debye  $\sim 10^{13}$  Hz) et les mouvements

Raison numérique: stabilité des équations d'intégration des équations dynamiques



MD adapté pour de nombreux phénomènes, mais les temps caractéristiques sont souvent de l'ordre de  $10^{-6}$ s - 1s.

Actuellement: simulations MD en physique des matériaux  $\sim 1$  ns - 1 μs (très dépendant du système et du modèle d'interaction), soit un gap de  $10^6$  -  $10^9$  !!!

**Il est également illusoire de penser pouvoir décrire l'évolution d'un système sur un temps macroscopique avec des simulations atomistiques**

## Et la quantité de données à “gérer” ?

Exemple:  $10^7$  atomes, évolution pendant 1ns, soit  $10^6$  itérations  
Une image du système (position, force, velocity, id, type)  $\sim$  800 Mo  
Une image à chaque itération  $\sim$  800 To

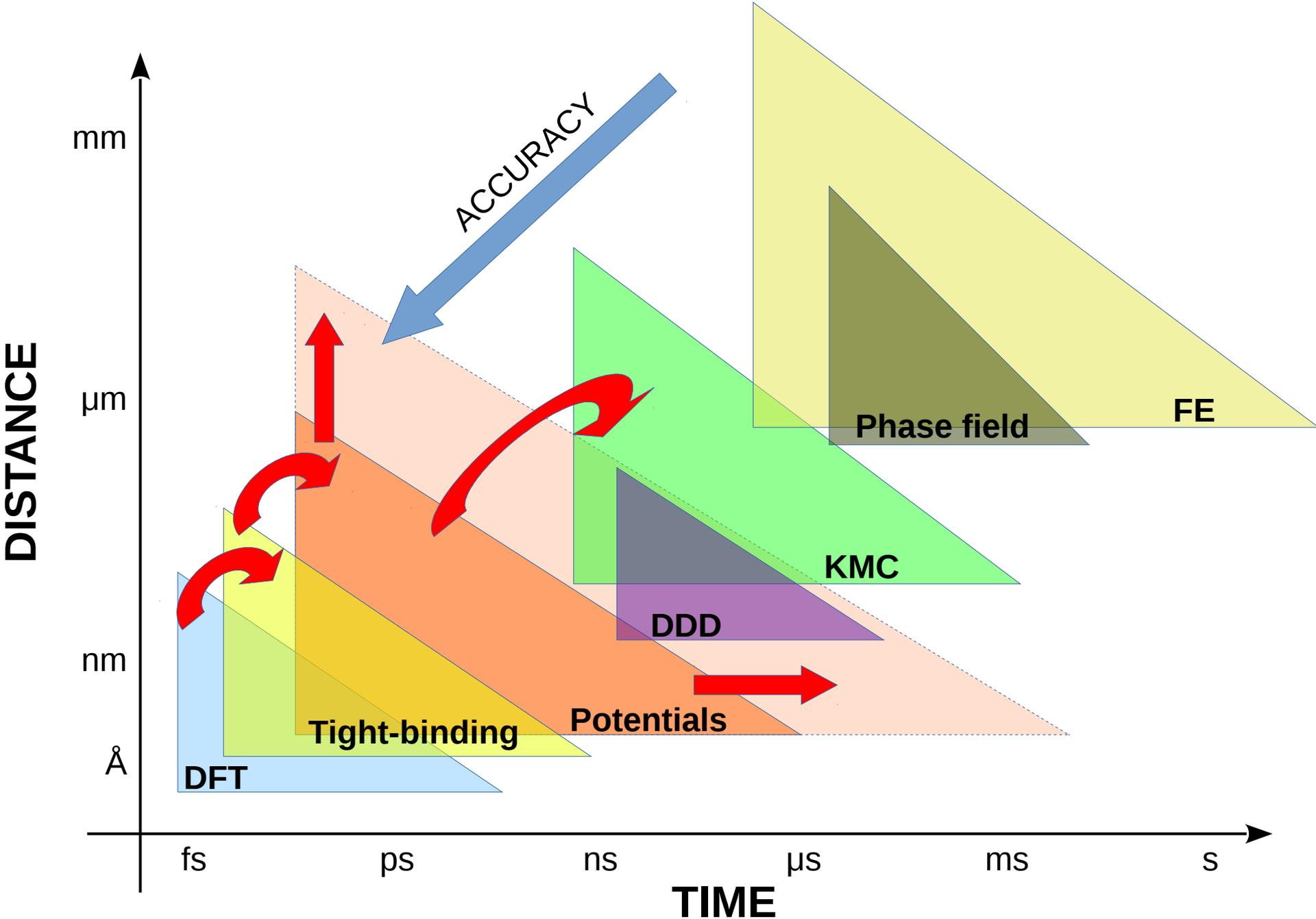
*An MD simulation.....generates about 1 exabyte ( $=10^{18}$  bytes) of digital data in just one day on the full Sequoia supercomputer, an amount comparable to Google's estimated worldwide storage capacity.*

V.V. Bulatov et al., Nature 2016

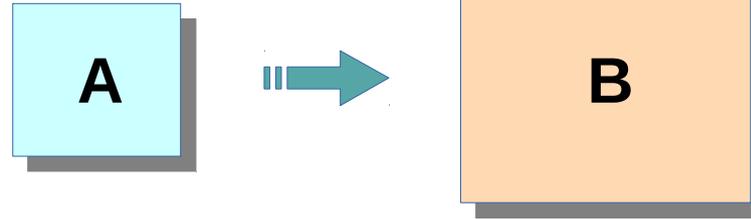
Pour traiter ces énormes quantités de données, il devient nécessaire de faire des post-traitements de plus en plus longs (parfois plus longs que les simulations elles-mêmes), et développer des outils spécifiques pour en extraire la substantifique moëlle.

**Il est possible de simuler des systèmes plus gros, sur des temps plus longs, mais ceci s'accompagne de nouveaux défis en terme de quantité de données à stocker et à analyser**

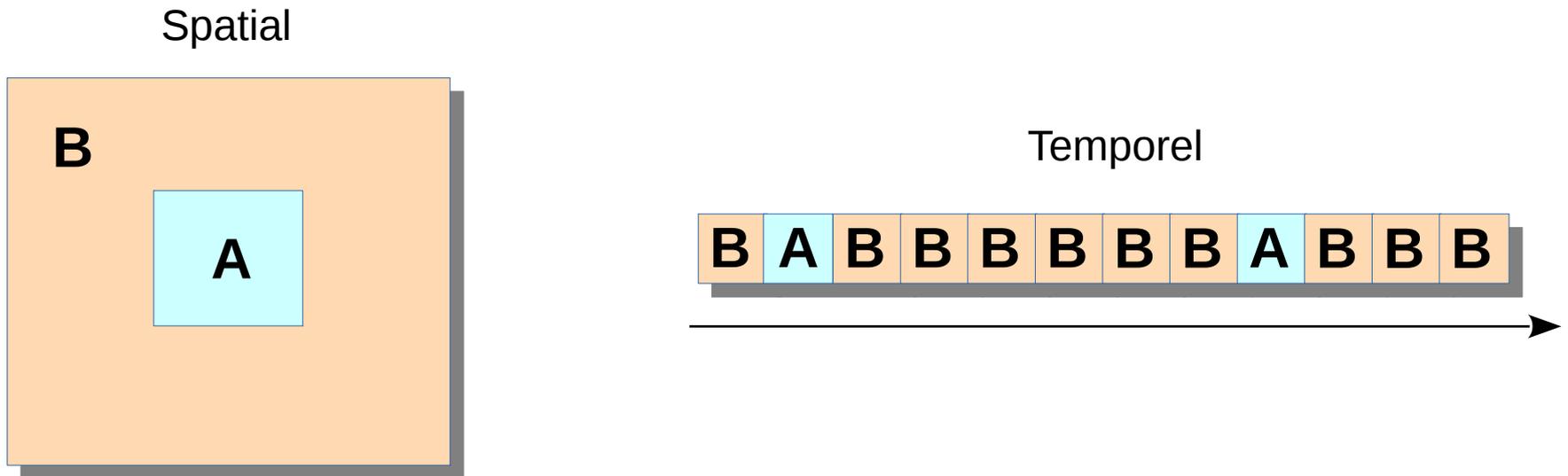
# Alternative: couplage ou extension



Couplage séquentiel

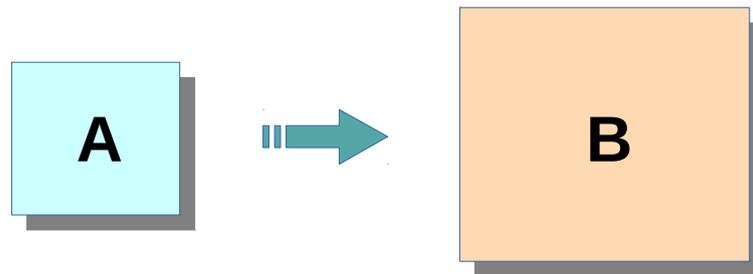


Couplage concurrent

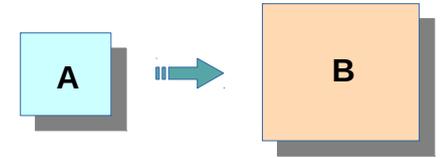


- Pourquoi des méthodes multi-échelles
- Couplage séquentiel
- Couplage concurrent
- Etendre le domaine de la dynamique moléculaire

# Couplage séquentiel



Séquentiel



“Nourrir” l'approche high scale par l'approche low scale.

## Exemples

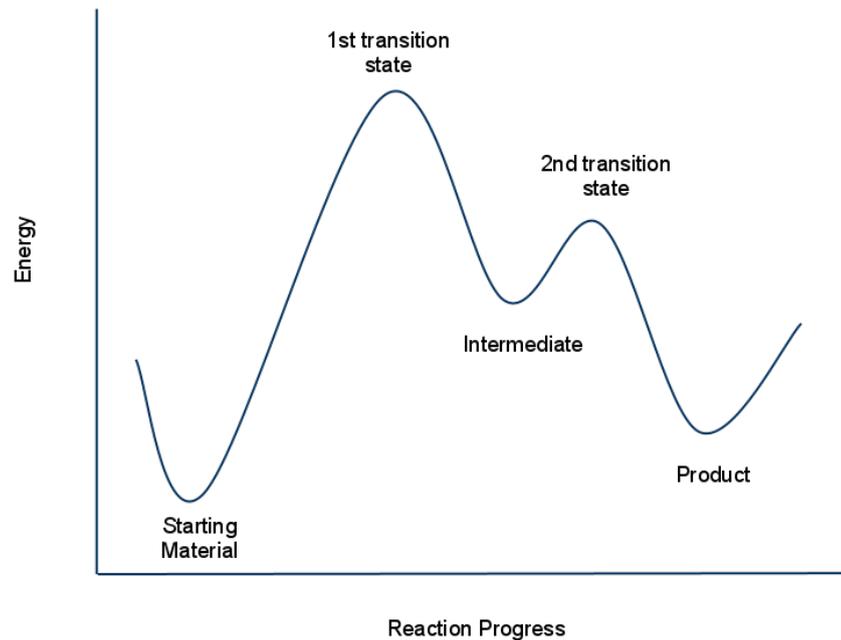
Calculs de certaines propriétés fondamentales en DFT, puis construction d'un potentiel avec cette base de données spécifiques

Propriétés des coeurs de dislocations en atomistique → simulations Dynamique des Dislocations Discrètes → loi de comportements

Calculs de mécanismes atomistiques et des barrières d'énergies associées → Simulations de Monte Carlo Cinétique

Calculs de mécanismes atomistiques et des barrières d'énergies associées → Simulations de Monte Carlo Cinétique

Pour aller vers des temps de simulation plus long (par exemple croissance)

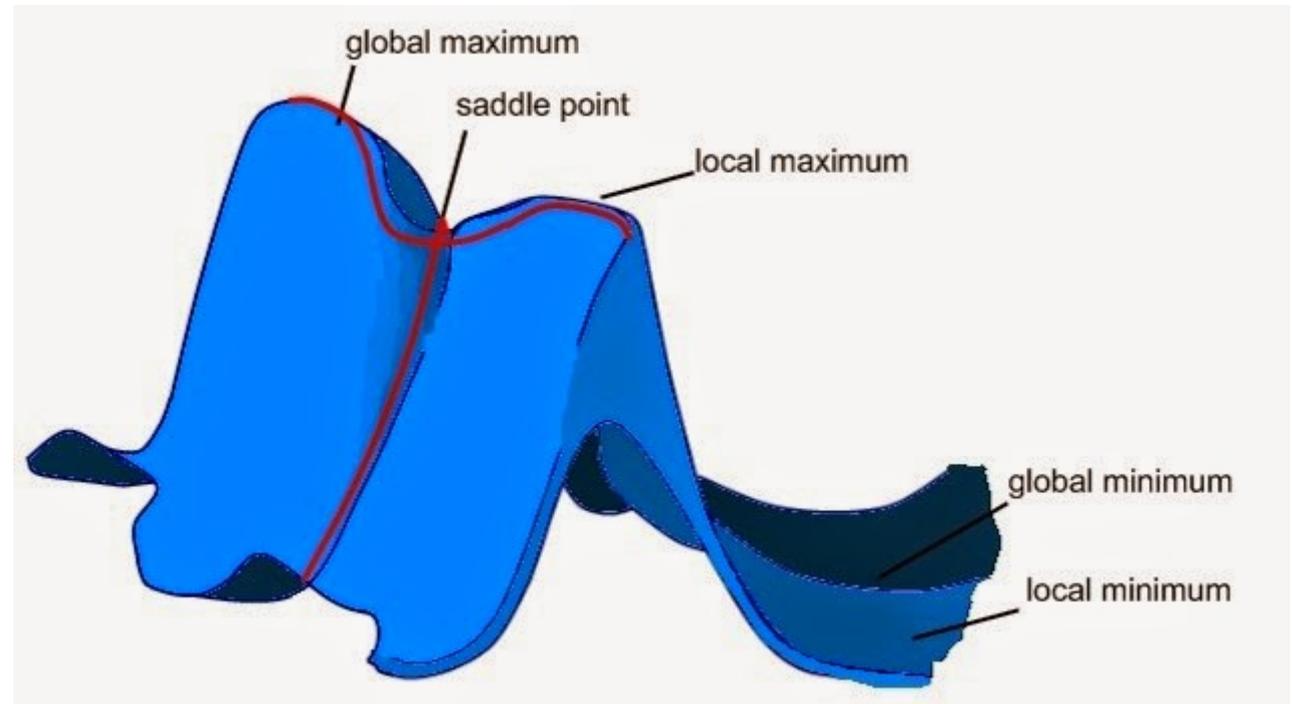


Dynamique moléculaire pas adaptée  
(sinon pourquoi s'embêter...)

Utilisation de techniques (atomistiques) spécifiques, généralement de type 'statique', et faisant appel à des 'contraintes'.

$$E = f(\{\mathbf{R}_i\})$$

Dimensions =  $3N$

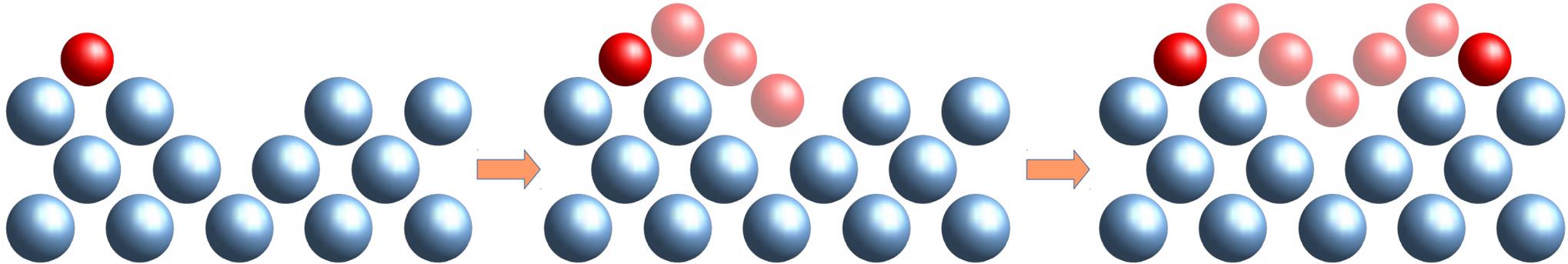


Mécanismes + énergies = Chemins passant par les points selles

- Drag
- Nudged Elastic Band (String)
- Dimers, ART

et d'autres, oubliées, ou peu utilisées...

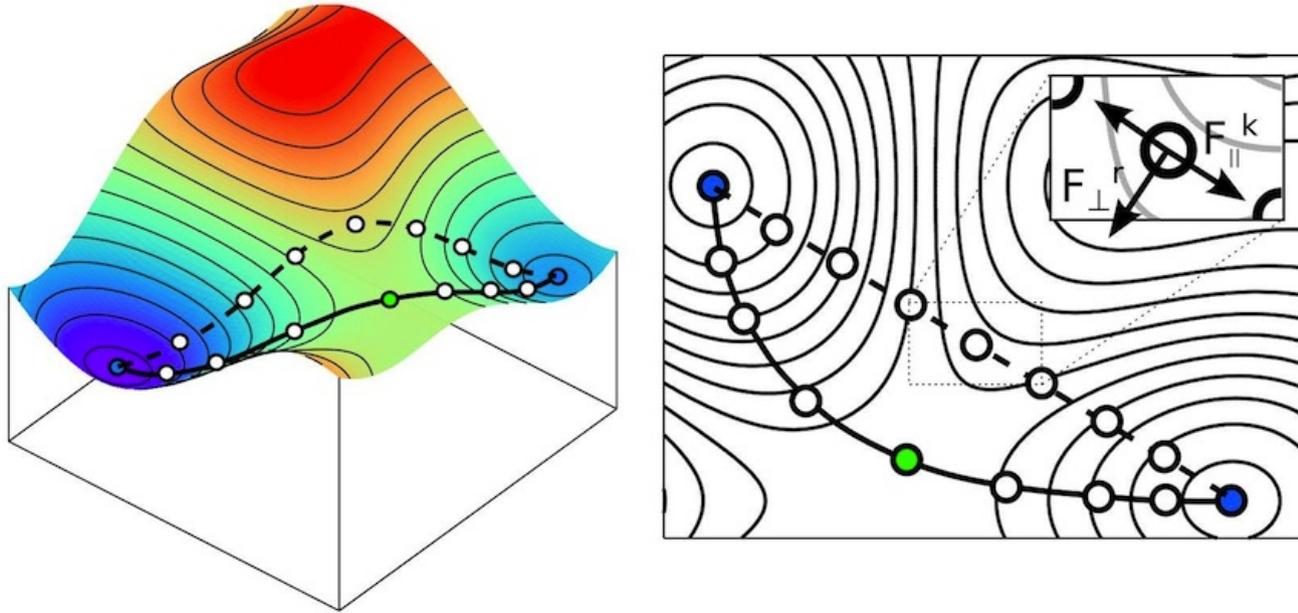
Très connue, très simple et très intuitive



Une coordonnée est fixée à différents pas, permettant d'obtenir le mécanisme par une relaxation des  $3N-1$  autres coordonnées

Simple et efficace, mais ne “marche” bien que pour des mécanismes très simples et “facile à deviner”.

## Méthodes de type chaînes



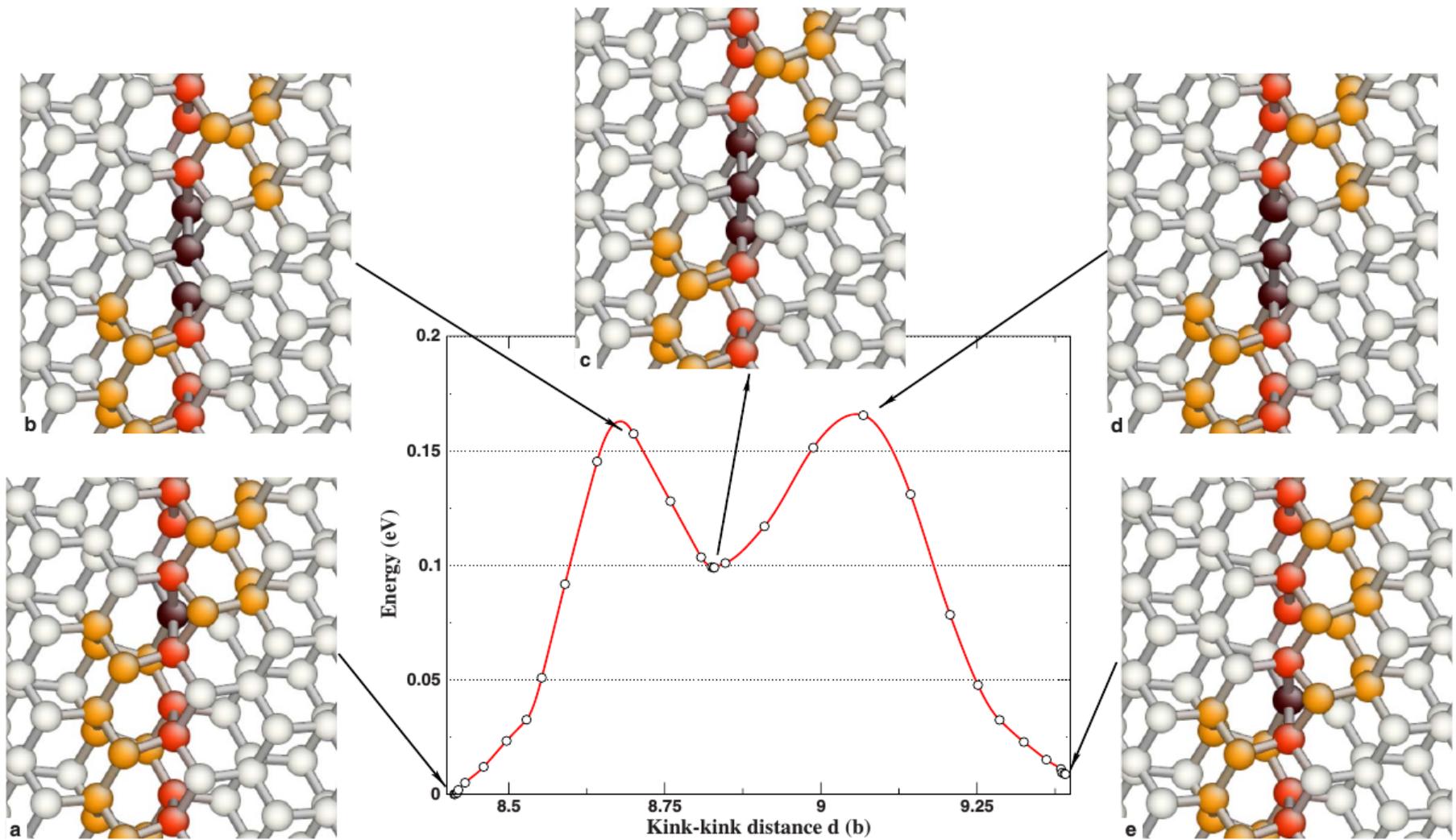
Plusieurs configurations à relaxer, reliées entre elles, et contraintes.

Très robuste, facile d'augmenter la précision, et facile à implémenter

La relaxation conjointe des images n'est pas toujours évidente, et devient vite très difficile pour un grand nombre d'images

Le chemin final dépend étroitement du chemin initial.

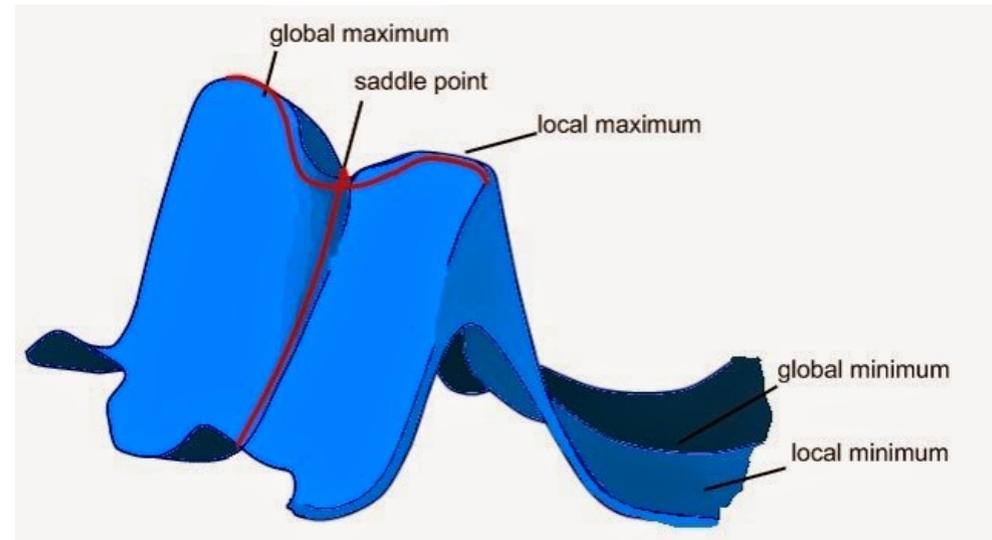
Il existe de nombreux raffinements de cette méthode (free end NEB, Solid-state NEB, CI-NEB, etc....)



Calcul NEB de la migration d'un décrochement sur une dislocation vis dans le silicium  $\rightarrow E_{\text{act}} = 160 \text{ meV}$

Comment faire quand ni l'état final  
ni le mécanisme n'est connu ?

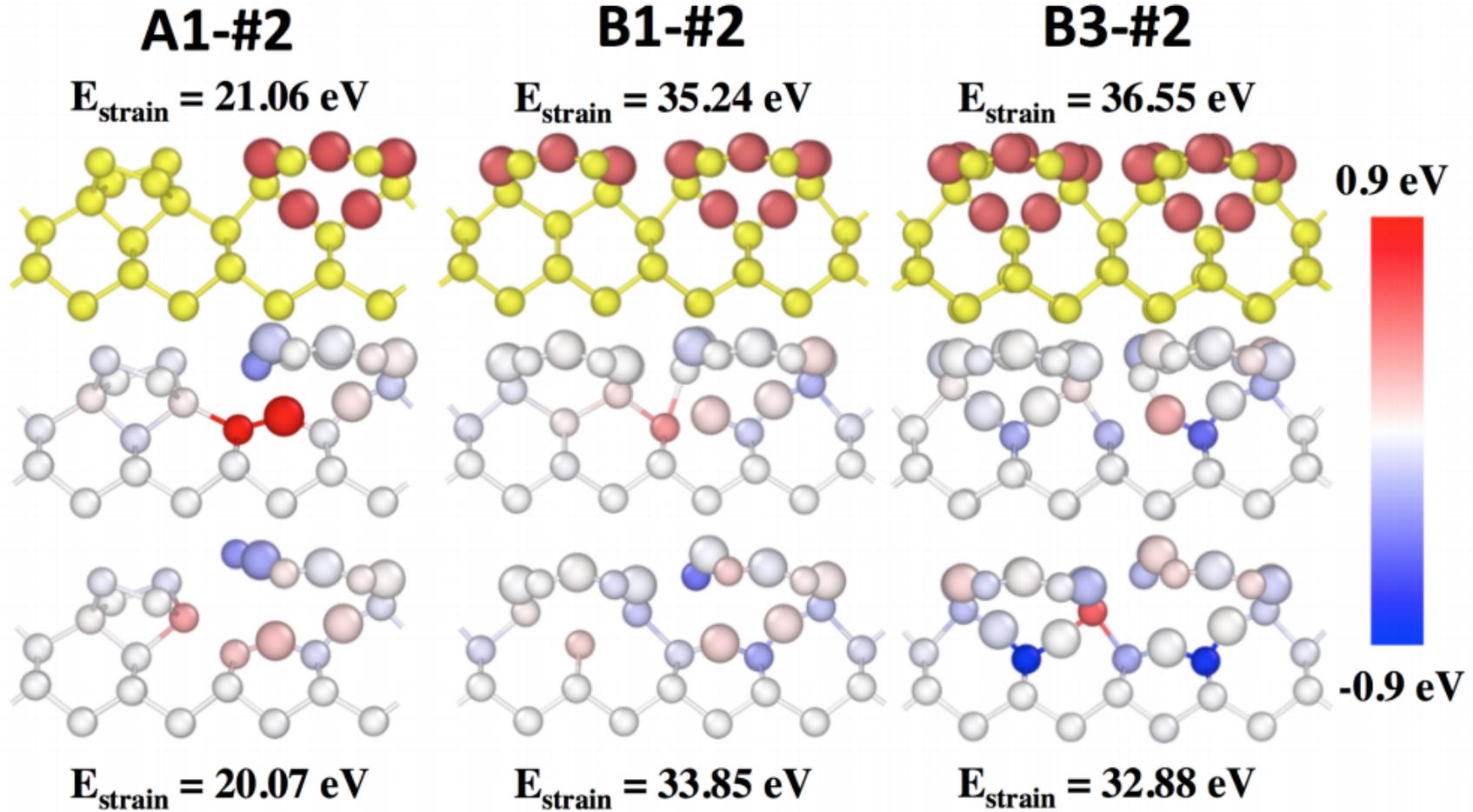
Approches Dimer (Henkelman &  
Jónsson) ou ARTn (Mousseau)



Ces techniques peuvent se décomposer comme suit:

- 1) A partir du minimum, on choisit (ou aléatoirement) une direction de sortie du bassin
- 2) Le système est relaxé et progresse dans la direction permettant de rejoindre le point selle le plus proche. Cette direction est trouvée en diagonalisant le Hessien (ART), ou bien en utilisant deux configurations (DIMER)
- 3) Une fois le point selle atteint, on peut relaxer vers le bassin suivant (dynamique possible).

Plus ou moins efficace selon la forme de la surface d'énergie potentielle  
Couplage 'on the fly' avec KMC (EON)

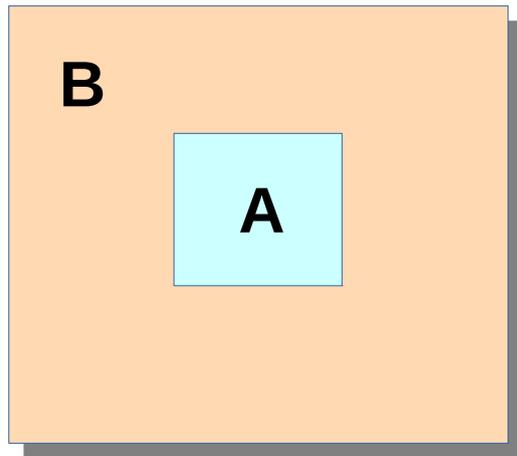


Influence de la déformation sur la diffusion lors de l'oxydation du silicium (couplage DFT et ARTn)

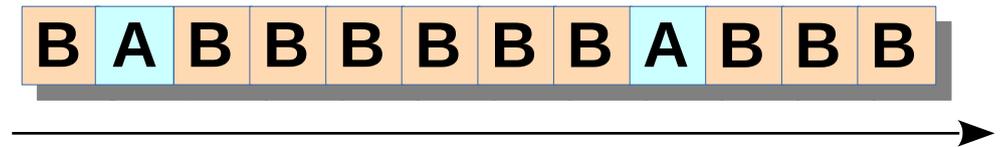
- Pourquoi des méthodes multi-échelles
- Couplage séquentiel
- Couplage concurrent
- Etendre le domaine de la dynamique moléculaire

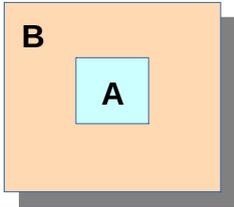
# Couplage concurrent

Spatial

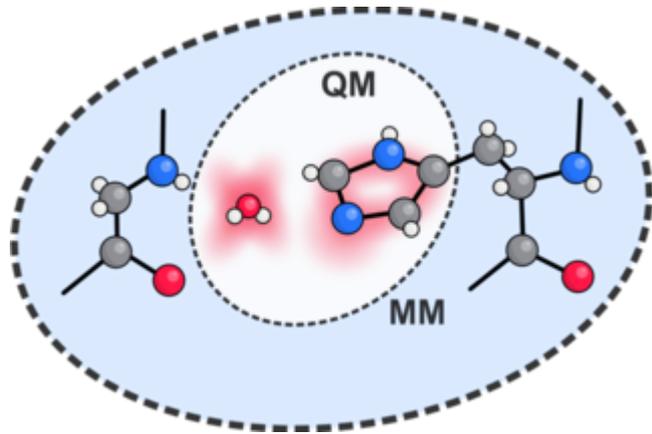


Temporel



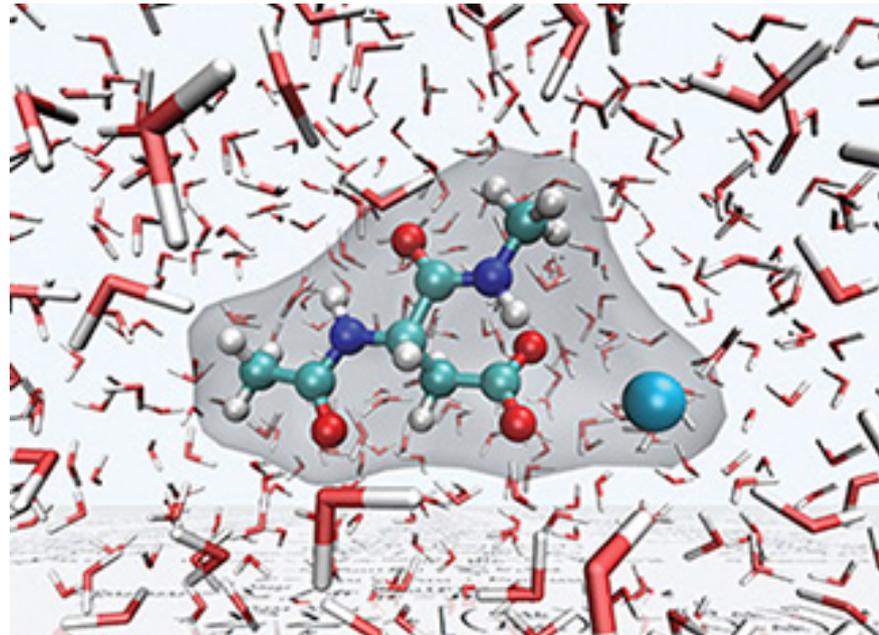


Historiquement, QM/MM est la première approche de ce genre  
*A. Warshel and M. Levitt, J. Molecular Biology (1976)*



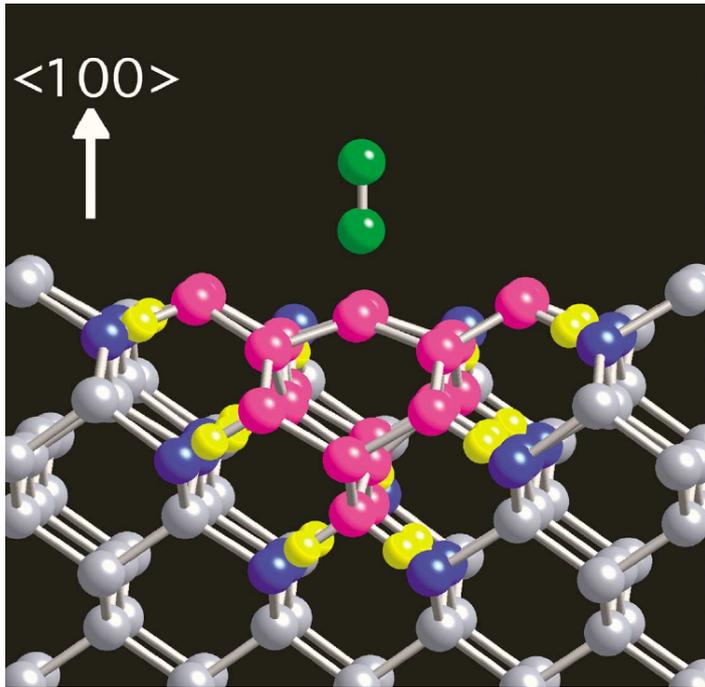
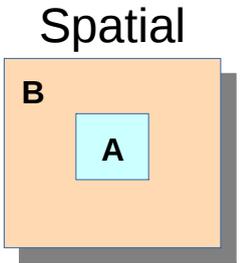
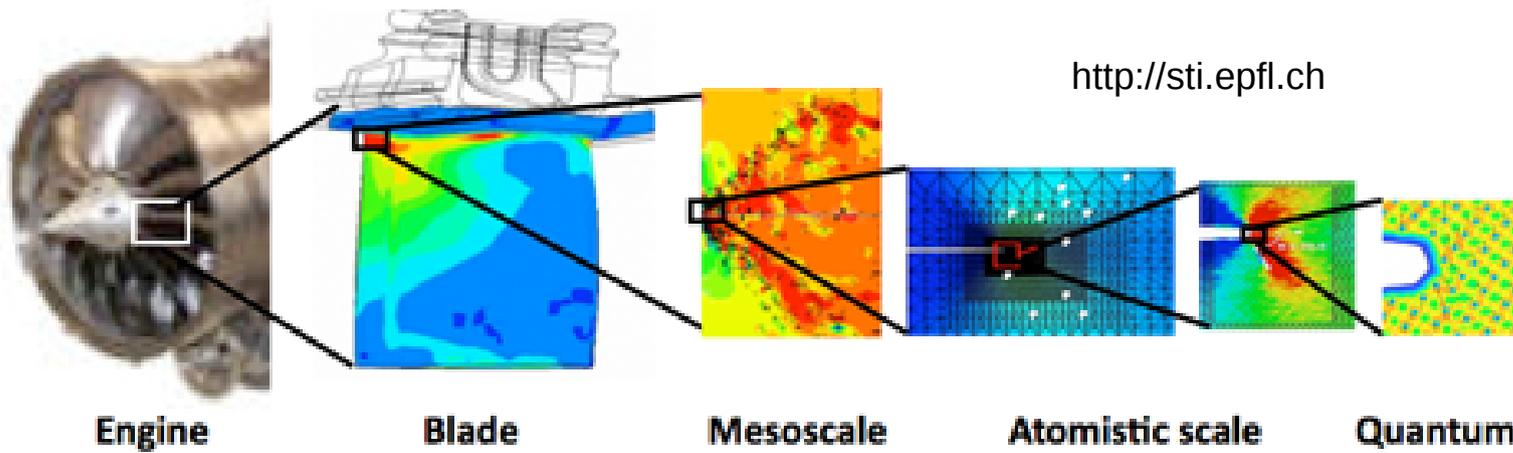
Région 'active': décrite par méthode QM  
Région périphérique: décrite par méthode MM

Développé et très utilisé en chimie



*Ion calcium interagissant avec un acide aminé en milieu aqueux*  
*Andreas W. Götz et al., J. Comput. Chem. (2013)*

## Multiscale Modeling of Fracture



→ oxydation de la surface Si(001), *Ogata et al. CPC 2002*

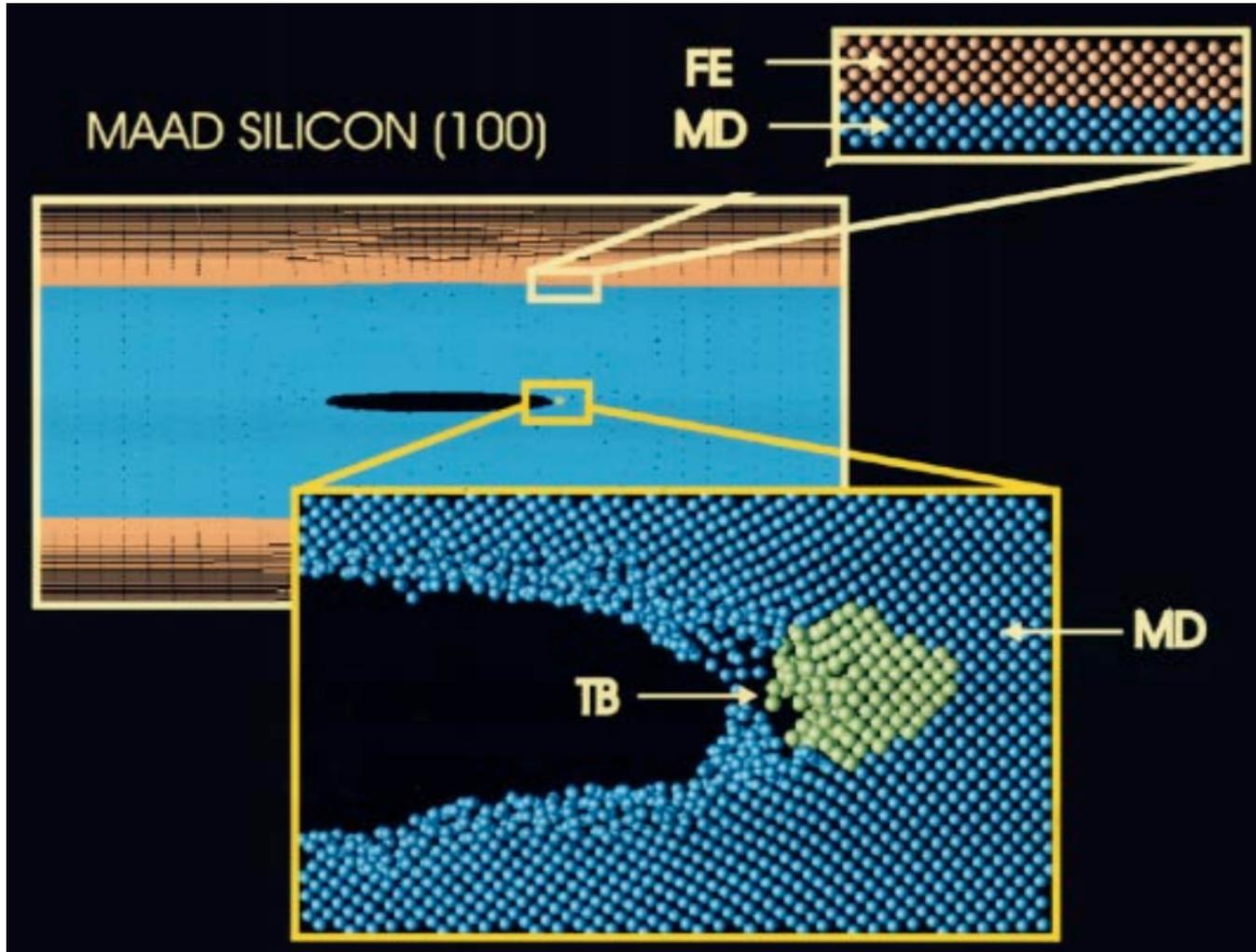
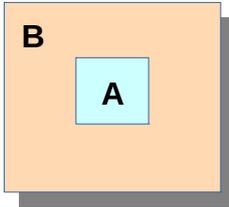
**Un traitement multiéchelle n'est pas nécessairement adapté à toutes les problématiques**

# La fracture: un cas emblématique

Macroscopic Atomistic Ab initio Dynamics (MAAD)

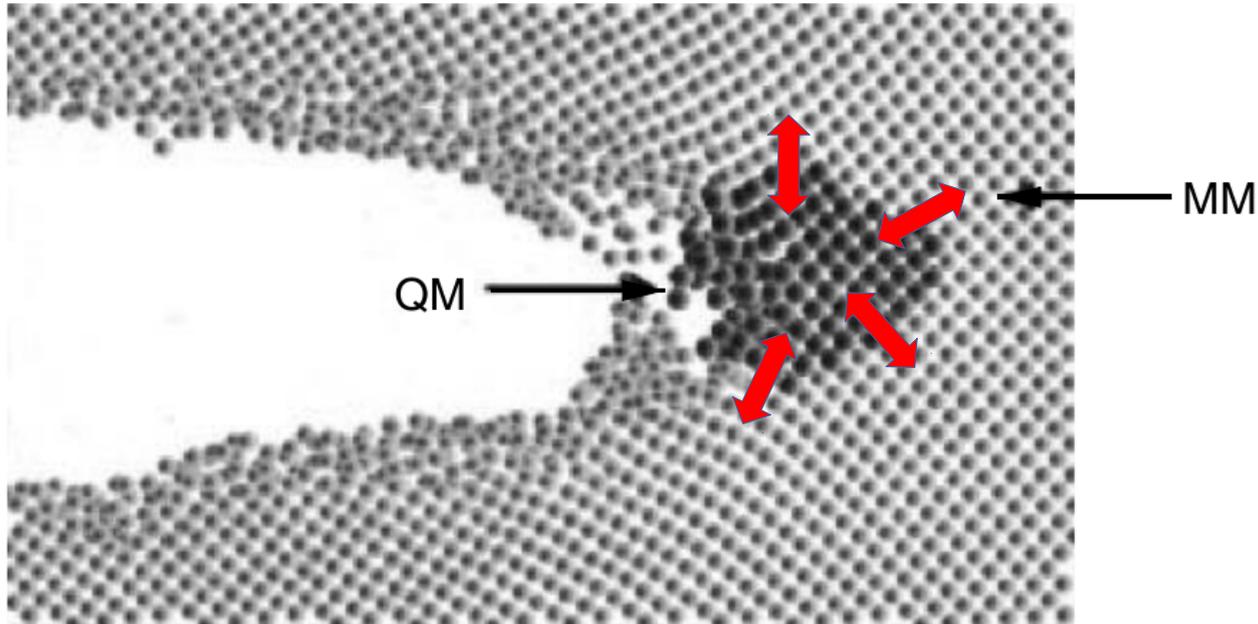
Couplage entre éléments finis - potentiels - Liaisons fortes

Spatial



*Abraham et al. EuroPhys. Lett. 1998*

Des régions décrites par des formalismes différents:

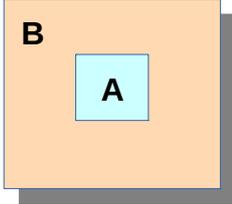


*N. Bernstein et al. Rep. Prog. Phys. (2009)*

Il faut nécessairement trouver une manière de coupler ces régions afin de simuler un système homogène

On se restreint ici au couplage entre deux approches atomistiques (excl. QC ou GF embedding par exemple)

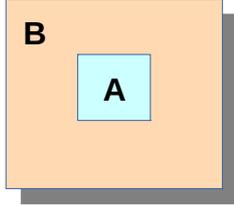
Spatial



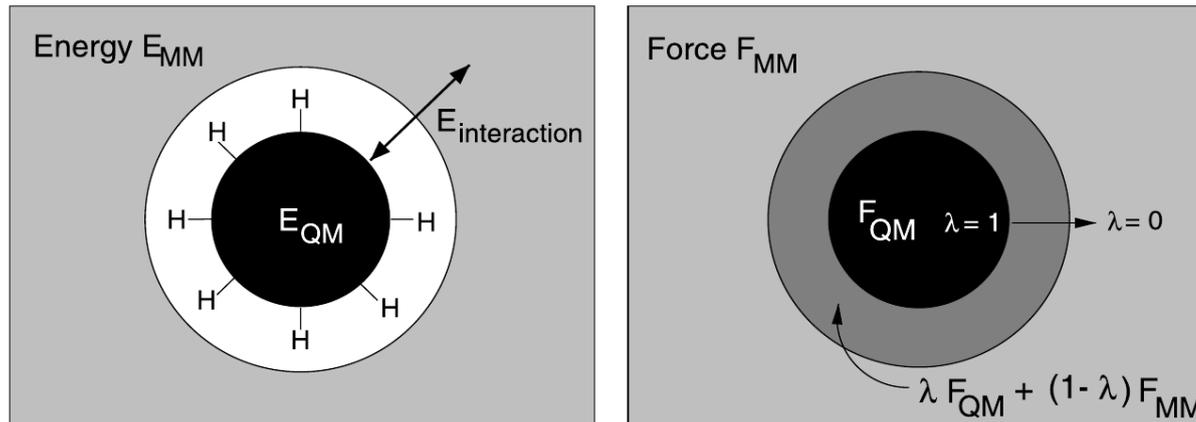
Coupler les différentes régions:

Assurer une transition la moins "perturbante" possible (seamless coupling)  
Lois de conservation ?

Spatial



Deux grands schémas



*N. Bernstein et al. Rep. Prog. Phys. (2009)*

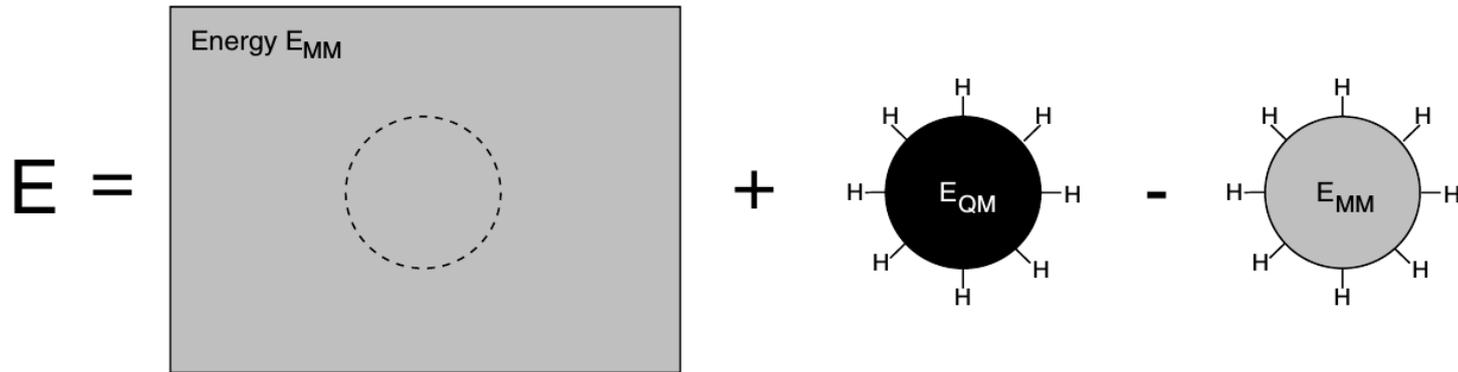
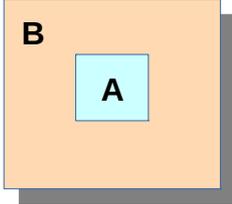
**Energie** : Conserve l'énergie si les forces sont correctement décrites

**Forces** : Ne conserve pas nécessairement l'énergie, ni l'impulsion, mais permet un couplage plus smooth

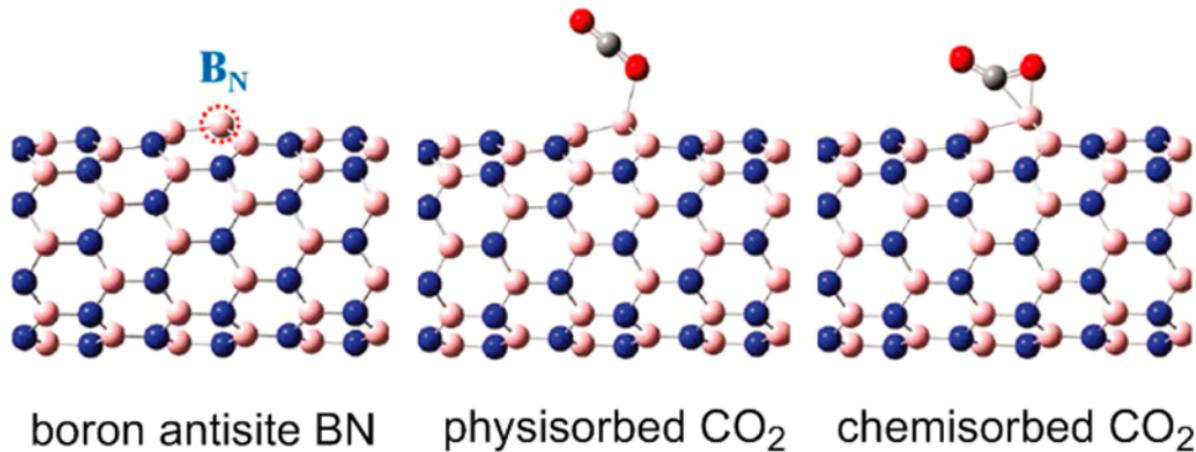
Une description cohérente des propriétés du matériaux est nécessaire (ex.  $a_0$ , cstes élastiques)

*Plus d'informations dans N. Bernstein et al. Rep. Prog. Phys. (2009)*

Spatial

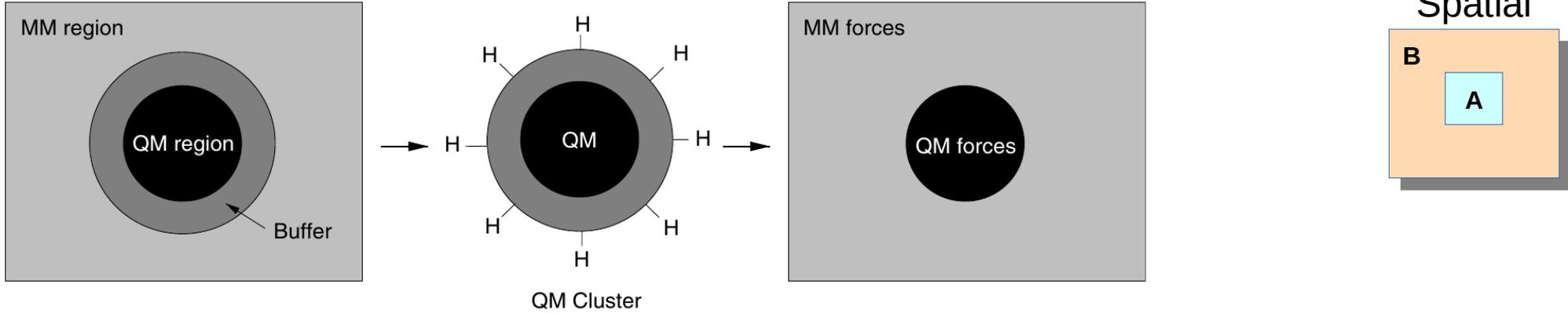


Couplage au niveau énergie. Souvent utilisé en chimie et biologie, en mode QM/MM. Enormément d'approches et de techniques dérivées.



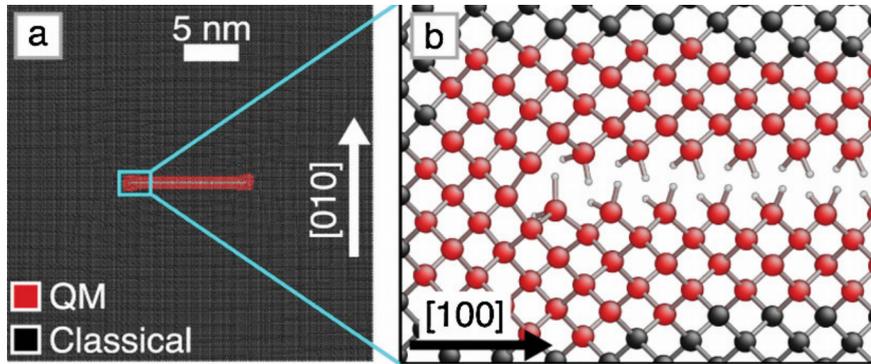
Application à l'étude de l'absorption d'espèce sur des nanotubes BN

# 'Learn on the fly'

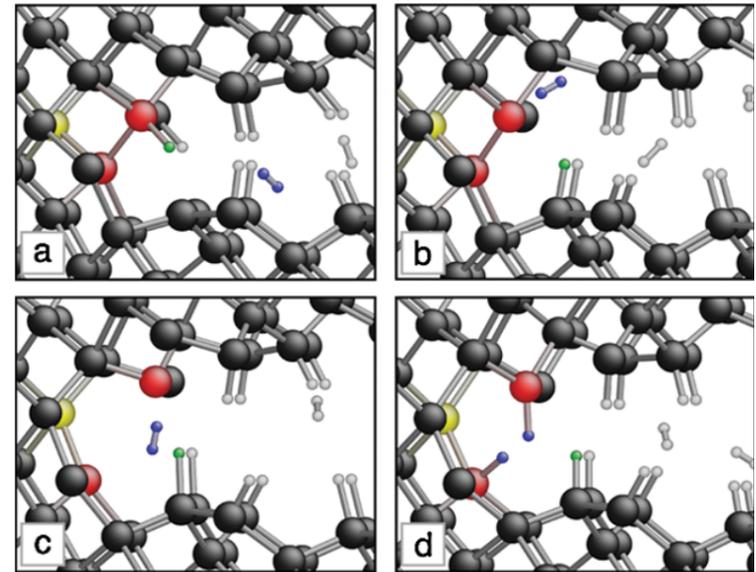


## Couplage QM/MM par forces

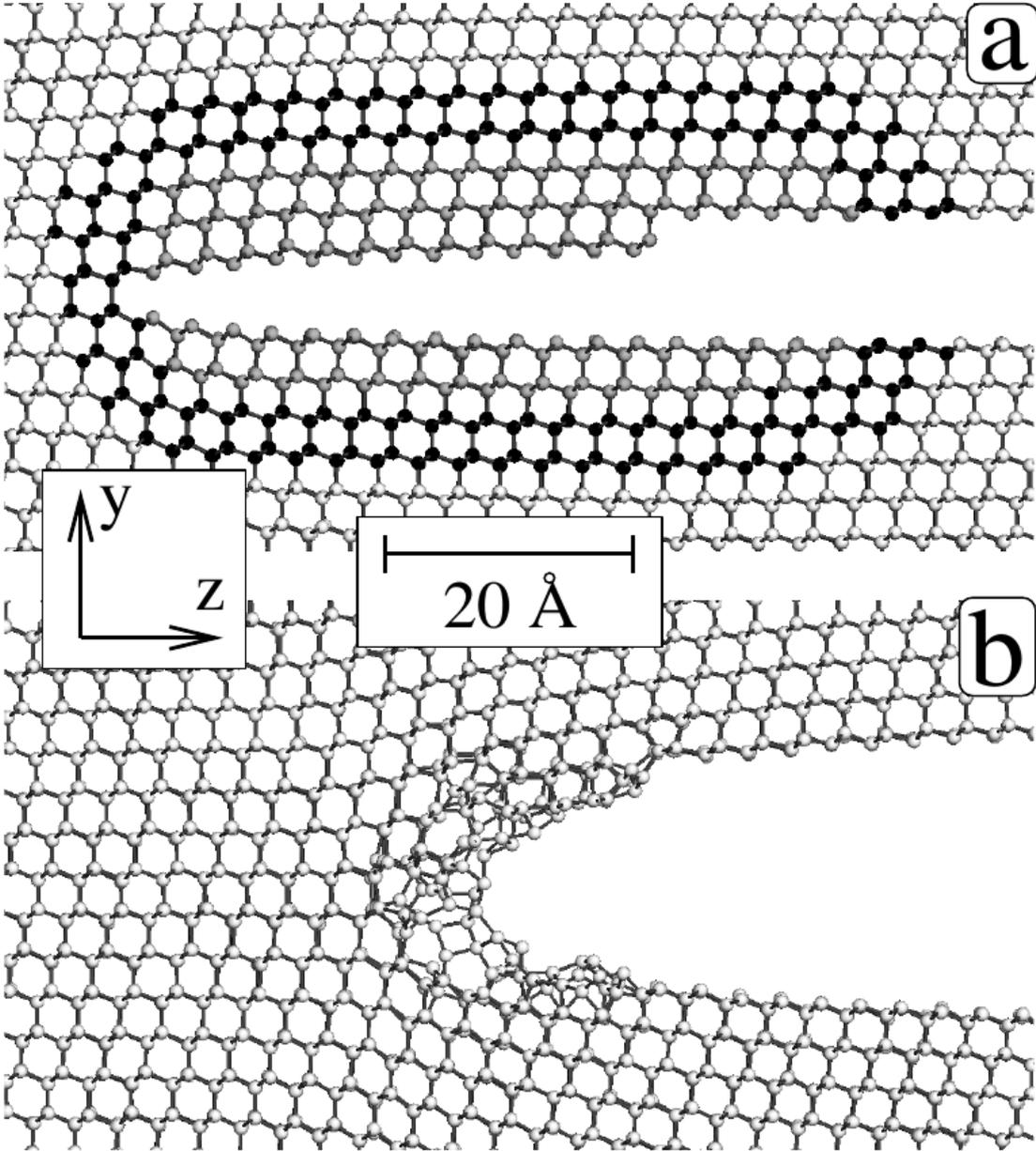
A partir de ces forces, un nouveau potentiel est ajusté au cours de la simulation.  
 Il y a donc conservation de l'impulsion (mais pas de l'énergie)



Influence de la contrainte et de la présence d'hydrogène sur la propagation de fissure dans Si

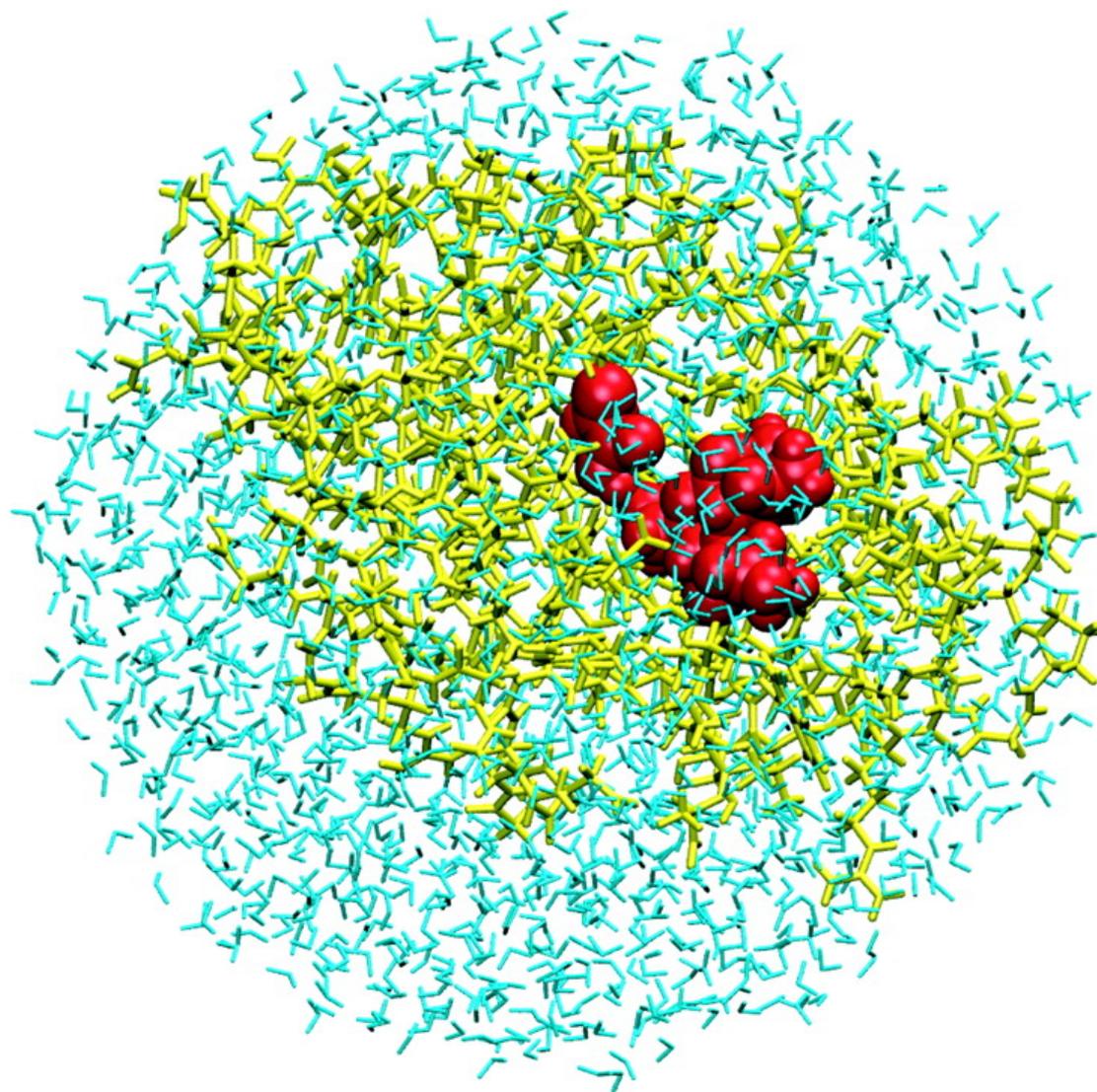


Couplage TB/MM par forces  
Propagation de fissure ds Si

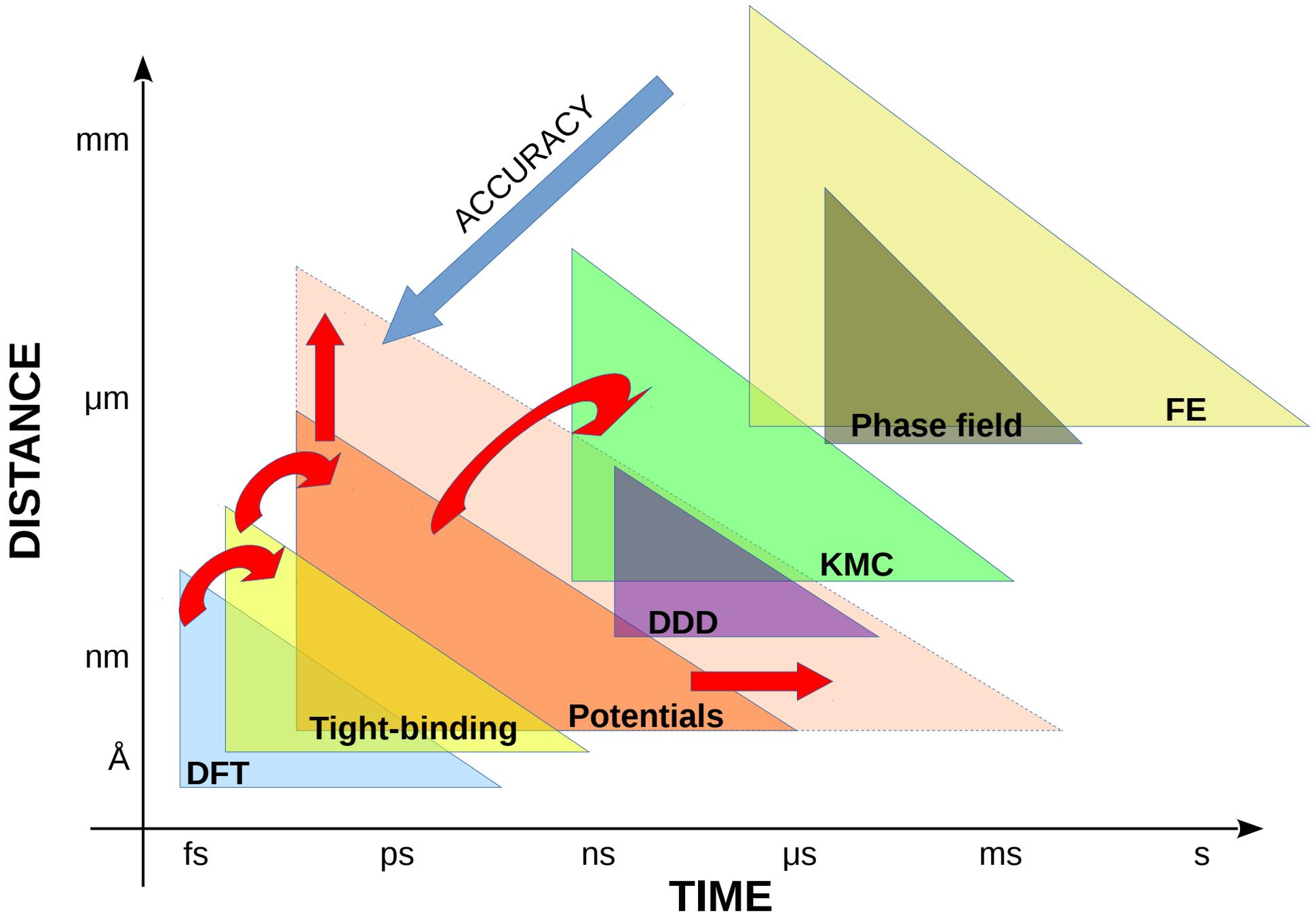


Couplage DFT/MM par forces  
pour dynamique moléculaire

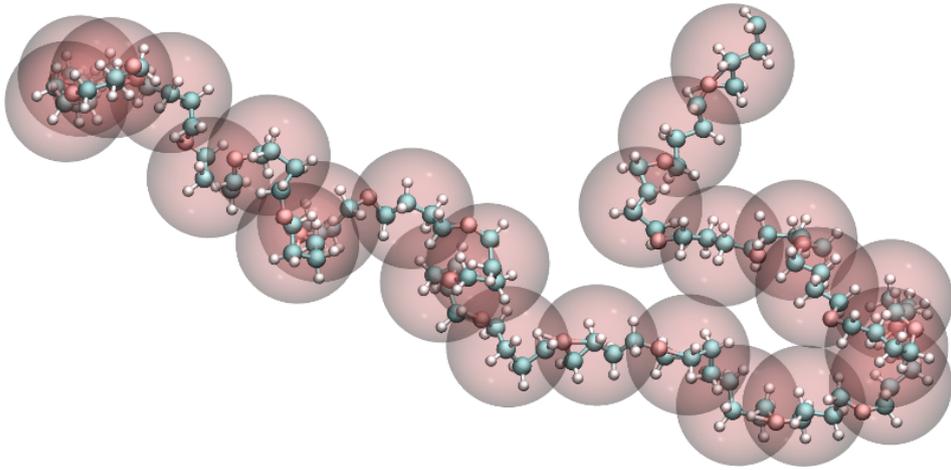
Partie active d'une enzyme  
(rouge) traitée en QM, et le  
reste (jaune) et le solvant  
traités en MM



- Pourquoi des méthodes multi-échelles
- Couplage séquentiel
- Couplage concurrent
- Etendre le domaine de la dynamique moléculaire



## Coarse grained dynamics



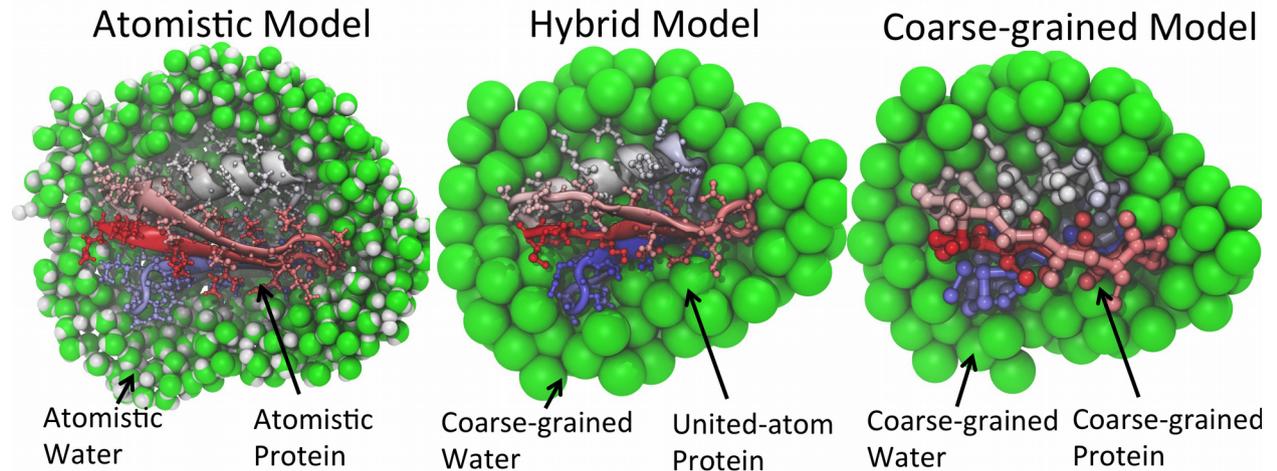
<http://compmech.lab.asu.edu/research.php>

Remplacer "l'unité" de base (atome), par une entité plus grosse, et un modèle d'interaction différent

On ignore la dynamique interne à la nouvelle entité

Utilisé en chimie, biochimie, matière molle, etc...

Analogie avec DDD, éléments finis, pseudopotentiels, etc...



<http://www.ks.uiuc.edu/Research/cgfolding/>

Dynamique moléculaire “classique” → une méthode centrale dans de nombreux domaines, physique, chimie, biologie.

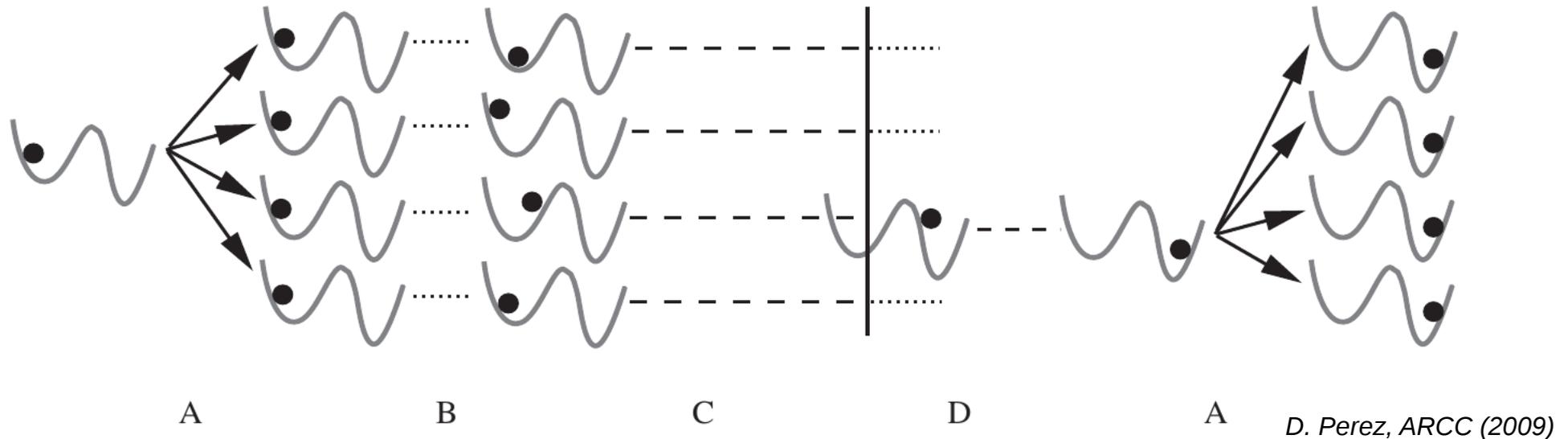
Les dimensions possibles permettent d'aborder un nombre gigantesque de problématiques, le vrai blocage se situe au niveau des temps de simulations.

→ Développements d'un grand nombre d'approches permettant d'étendre les simulations vers des temps (beaucoup) plus longs:

- Parallel Replica Dynamics
- Temperature Accelerated Dynamics
- Hyperdynamics
- Metadynamics
- Adaptive Biasing Force
- Steered Molecular Dynamics
- Targetted Molecular Dynamics
- Basin hopping

et il y en a sûrement encore d'autres...

Exploiter les calculateurs massivement parallèle → Parallélisation temporelle !!!



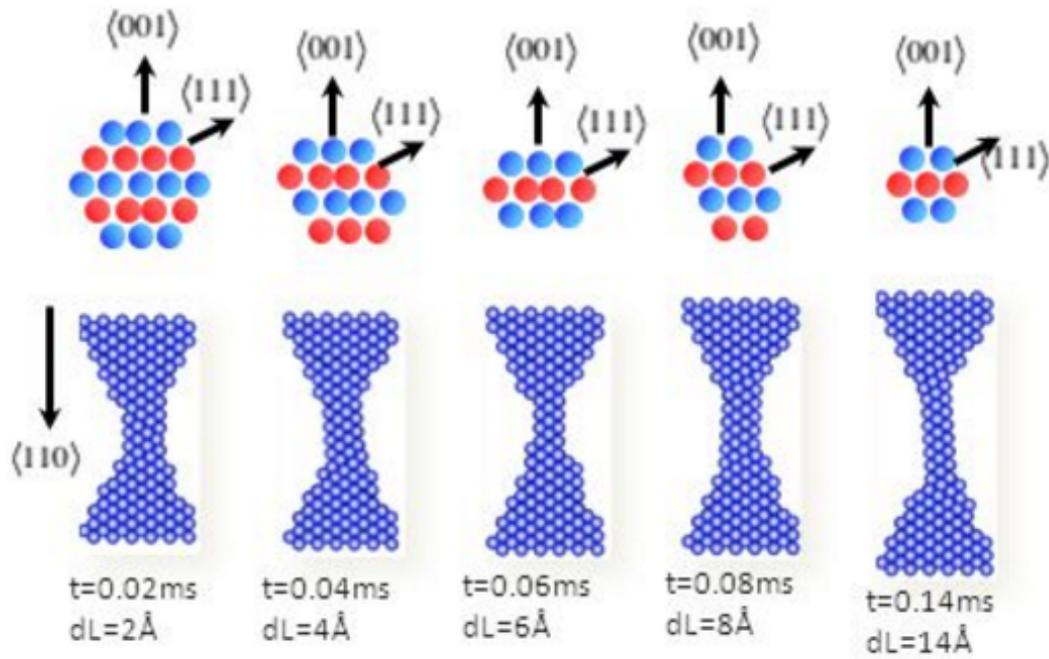
Dans la plupart des cas, très fort boost (dépend de la fréquence de l'évènement et du nombre de processeurs).

La dynamique est exacte (les évènements corrélés peuvent aussi être traités).

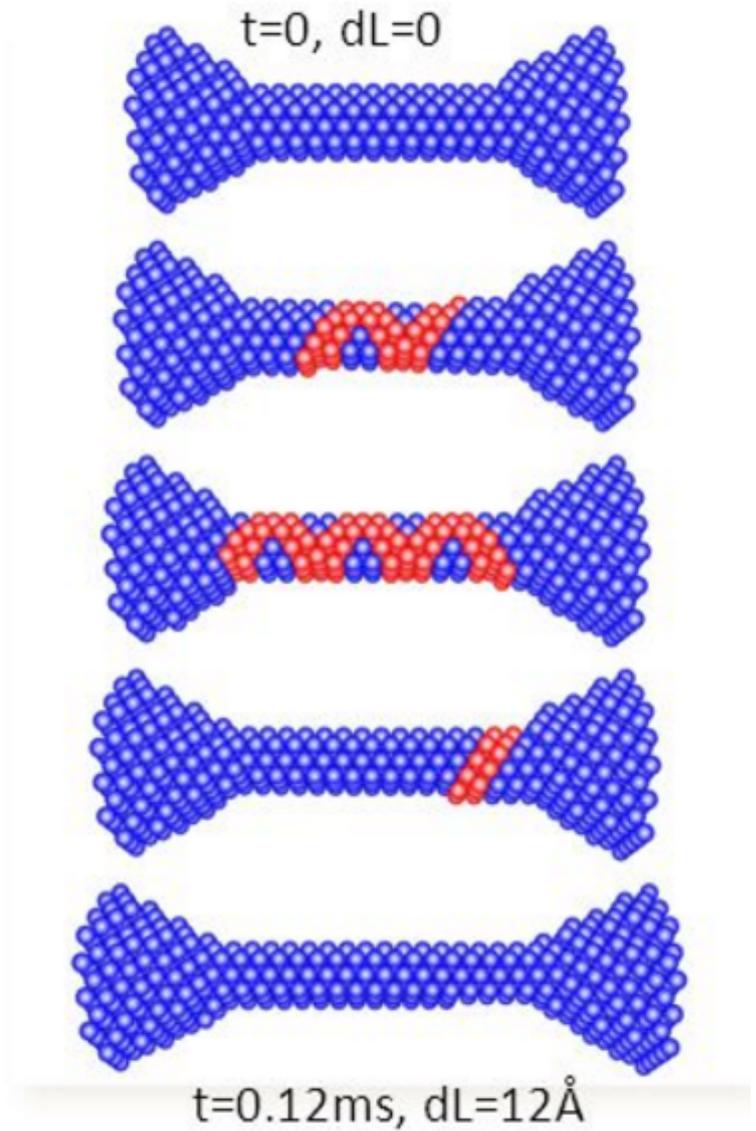
Il est nécessaire de pouvoir détecter les transitions, et il faut disposer d'un grand nombre de processeurs.

Disponible dans LAMMPS

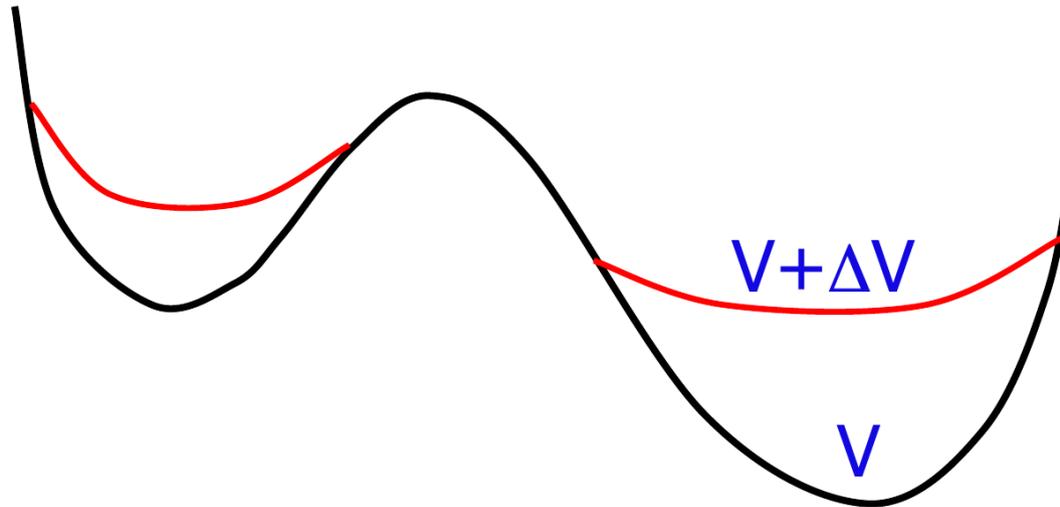
A. Voter, Phys. Rev. B (1998)



Déformation à vitesse “lente” d'un nanofil d'argent



Modifier (intelligemment) le paysage énergétique avec un potentiel biaisé, afin d'augmenter le taux de saut !



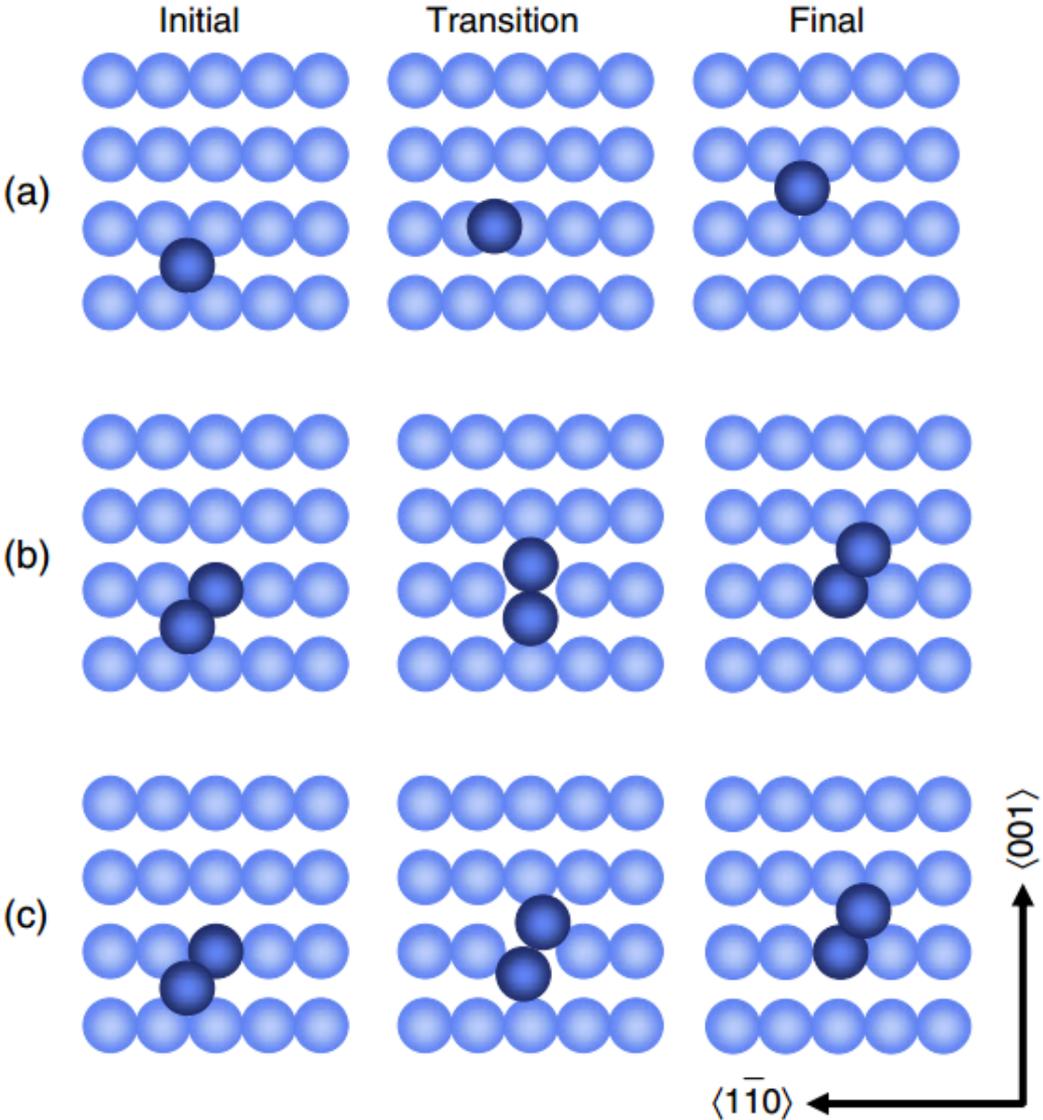
*D. Perez, ARCC (2009)*

Suppose que la théorie de l'état de transition soit applicable (pas d'évènements corrélés)

Le problème principal réside dans la construction du potentiel (qui doit être nul aux transitions). Ceci fait l'étude de recherches intensives.

Le temps de la simulation devient  $t_{hyper} = \Delta t_{MD} \exp [\Delta V(R(t))/k_B T]$

A. Voter, J. Chem. Phys (1997)



Diffusion de petits clusters sur une surface (ici Al/Al(001))

L'idée consiste à faire les simulations à haute température pour que la fréquence des évènements augmente, MAIS à également à filtrer les évènements qui n'auraient pas du se produire à la température visée, plus basse.

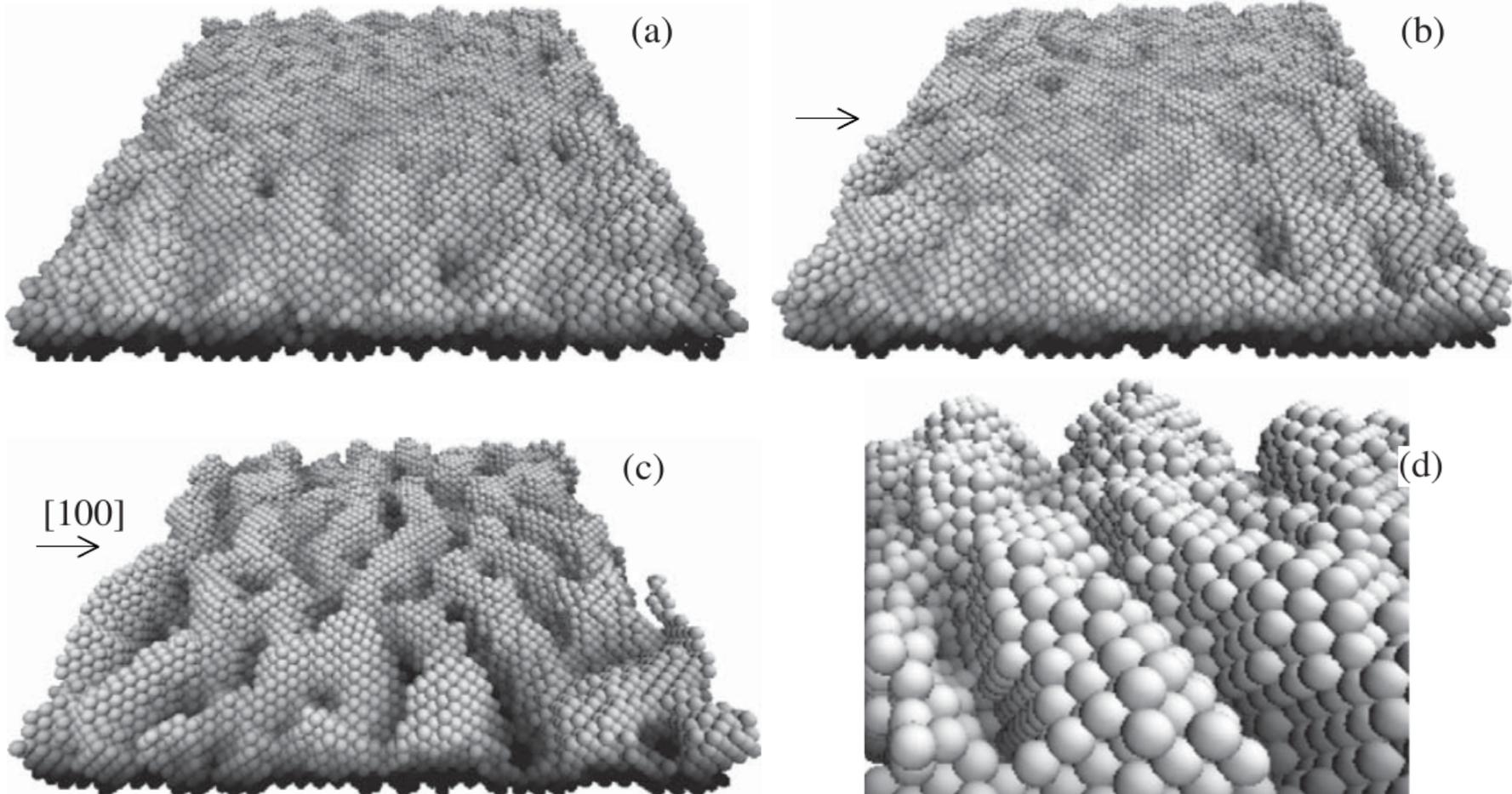
## Plusieurs hypothèses:

- Système présentant des évènements rares (énergies élevées)
- Théorie de l'état de transition (pas d'évènements corrélés)
- harmonicité (Pour avoir un comportement en loi d'Arrhenius)
- pas d'influence des facteurs pré-exponentiels

Très efficace si toutes les barrières sont élevées par rapport à  $T$

On peut obtenir une accélération de  $10^3$  jusqu'à  $10^6$  !!!

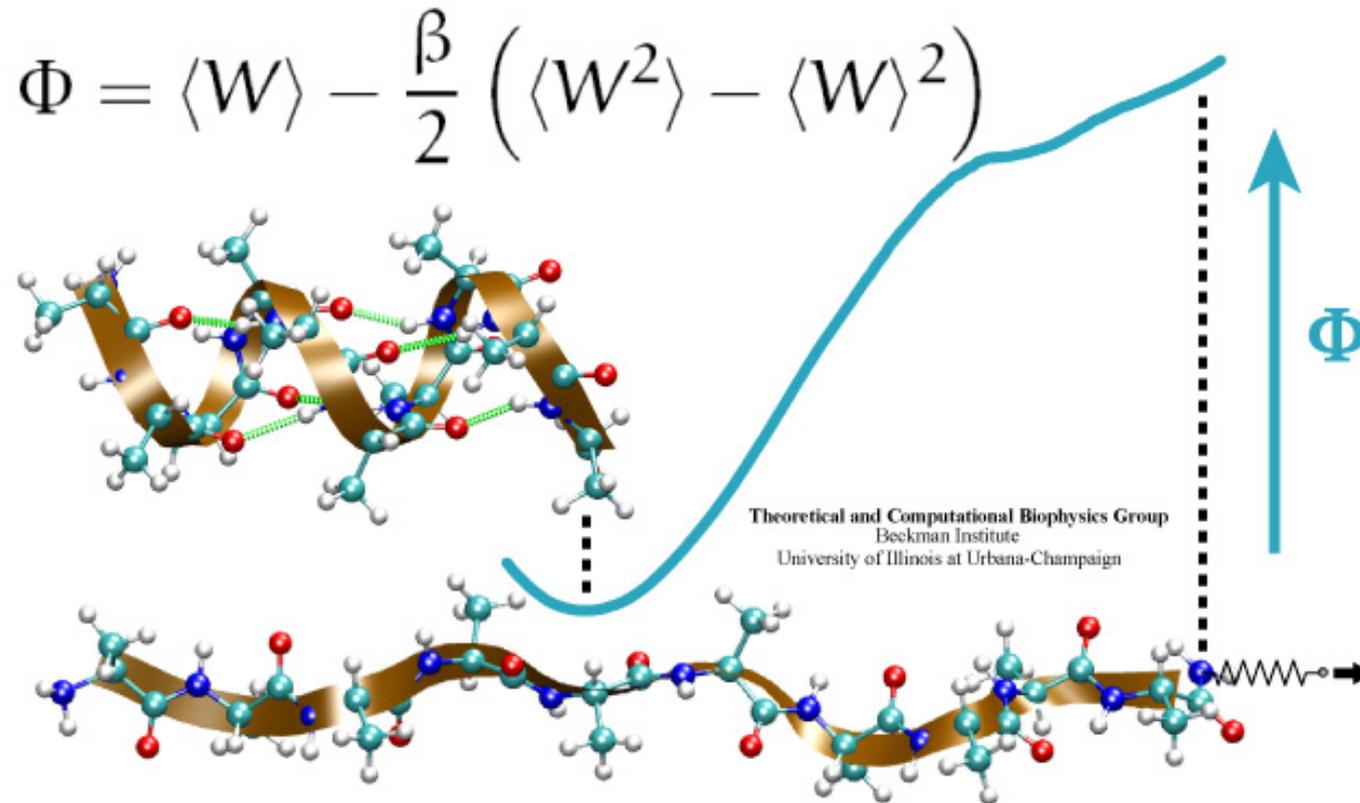
Procédure de calcul un peu complexe



Application à la croissance d'un film de cuivre pour des vitesses de dépôt moins surréalistes que pour la DM normale

# Steered and targetted molecular dynamics

On force le système à évoluer vers une configuration finale, par l'application de contraintes ciblées (Une vitesse ou une force est appliquée à un groupe d'atomes).



Recherche de chemins de transitions complexes, et surtout peu intuitifs

La dynamique est par contre modifiée de manière irréversible

Disponible dans LAMMPS (SMD,TMD)

- *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*  
E. B. Tadmor and R. Miller (2011)
- Plusieurs autres ouvrages disponibles, généralement à d'autres échelles