

"ABINIT" : UN CODE AU SERVICE DE LA MATIÈRE

B. AMADON, F. BOTTIN, J. BOUCHET, A. DEWAELE, F. JOLLET, G. JOMARD, P. LOUBEYRE, S. MAZEVET, V. RECOULES, M. TORRENT, G. ZERAH
CEA – DAM – ÎLE-DE-FRANCE

Le domaine des calculs de physique du solide s'est caractérisé ces dernières années par le développement fulgurant des approches dites "ab initio", y compris pour le plutonium dont le comportement exotique commence à être bien compris et simulé.

Le développement continu des calculateurs massivement parallèles permet d'utiliser ces techniques "ab initio" pour une simulation systématique des propriétés des matériaux purs et de leurs composés (oxydes) et alliages. Ces mêmes techniques sont employées pour simuler des propriétés thermodynamiques et optiques des plasmas, tendant ainsi à supplanter progressivement les méthodes classiques d'atome moyen.

Dans le domaine expérimental, la caractérisation plus fine des matériaux à l'échelle atomique fournit des informations très précises, directement comparables aux simulations numériques, ce qui donne accès à un couplage entre les calculs et l'expérience inconnu à ce jour. Un exemple frappant en est donné par le progrès des techniques de mesure sous haute pression en cellule à enclumes de diamant, dont la précision atteint celle accessible à pression ambiante, tant pour les propriétés thermodynamiques que spectroscopiques.



Comment rendre compte des fortes variations de densité électronique autour des noyaux atomiques en même temps que des variations douces entre les atomes ? C'est la question à laquelle tentent de répondre les développements numériques récents effectués dans le code de calcul de structure électronique *ABINIT* [1]. En matière de développement numérique, l'aboutissement de l'implémentation de la méthode *PAW* (*Projector Augmented Wave*) constitue une avancée particulièrement importante pour les calculs de structure électronique : cette méthode est une extension des méthodes "tous électrons" et de l'approche pseudopotentielle, menant à une méthode de calcul de structure électronique unifiée. Elle repose sur l'utilisation simultanée d'une base de fonctions auxiliaires (*en ondes planes*) et d'une base de fonctions locales définies dans une sphère autour de chaque atome. Il est alors possible de traiter des systèmes comprenant beaucoup d'atomes, en particulier des métaux lourds, et d'obtenir l'expression de toutes les quantités que l'on souhaite évaluer (*énergie, forces, contraintes, etc.*) en fonction uniquement de la fonction auxiliaire.

L'implémentation de cette méthode a été menée à bien dans le code *ABINIT* [2]. Elle donne ainsi accès aux quantités "tous électrons" pour un coût numérique moindre. Nous avons appliqué la méthode *PAW* à l'étude du fer sous pression, qui a une grande importance dans

la structure interne du cœur terrestre. Nous avons généré des données atomiques *PAW* pour le fer valables à très hautes pressions, au moins 200 GPa sans recouvrement des sphères. Un accord remarquable est obtenu avec les résultats "tous électrons" déjà publiés dans la littérature. Nous obtenons une transition de phase bcc-hcp vers 10 GPa. L'ordre magnétique disparaît vers 50 GPa. Nous avons testé l'ordre antiferromagnétique de type II dans la gamme 10-50 GPa. Le désaccord qui persiste avec l'expérience pourrait suggérer un ordre magnétique plus complexe.

D'une façon plus générale, une comparaison entre les équations d'états de huit métaux mesurées expérimentalement et calculées avec le code *ABINIT-PAW* (*figure 1*) a permis de quantifier leurs différences et de corrélérer le succès des approximations du terme d'échange et de corrélation avec le numéro atomique [3]. Le développement de la méthode *PAW* s'est accompagné d'un effort important sur la parallélisation du code, grâce à un schéma fondé sur un algorithme de résolution d'équations utilisant une transformée de Fourier rapide tridimensionnelle optimisée [4]. En plus du partage standard des données sur les processeurs, nous introduisons un partage des données par blocs de bandes ainsi qu'un partage dans l'espace de Fourier de toutes les données développées sur une base d'ondes planes. Cette parallélisation *k-bande-FFT* évite toute communication collective

sur l'ensemble des processeurs et ne fait appel qu'à des communications sur un seul niveau de parallélisation. En combinant ces trois parallélisations nous pouvons obtenir un facteur d'accélération quasi linéaire jusqu'à 1000 processeurs.

Des courbes de fusion à hautes pressions

La maîtrise combinée de la génération de pseudo-potentiels (*décrivant l'interaction entre le noyau et les électrons de cœur sur les électrons de valence*) et d'un logiciel performant nous permet maintenant de calculer des courbes de fusion haute pression entièrement *ab initio*. Les courbes de fusion des métaux sont pour la plupart très mal caractérisées car difficilement mesurables par les méthodes statiques jusqu'aux pressions désirées. Bien que les expériences sous choc permettent d'atteindre facilement ces hautes pressions, elles le sont malheureusement pour des températures contraintes de suivre l'*Hugoniot*. Dans ce contexte, les calculs

ab initio, prédictifs par définition, viennent combler ce "gap" expérimental : nous avons donc mis en place une méthode de simulation permettant de calculer cette grandeur thermodynamique sur une large gamme de pressions.

Ces calculs, d'abord réalisés sur l'aluminium, se poursuivent maintenant par des calculs de fusion du fer et de ses alliages pour les conditions rencontrées dans la graine ou à l'interface graine /noyau liquide terrestre. Ces conditions n'ont jamais été mesurées directement. Cette incertitude limite sévèrement les modèles actuels du noyau terrestre, car l'équation d'état du fer à haute pression est la contrainte la plus importante pour déterminer sa balance énergétique et chimique. La découverte prévisible de planètes telluriques, en dehors du système solaire dans les décennies à venir, rend encore plus pertinente l'exploration du diagramme de phase du fer pour des pressions supérieures à 500 GPa et des températures au dessous de 1eV.

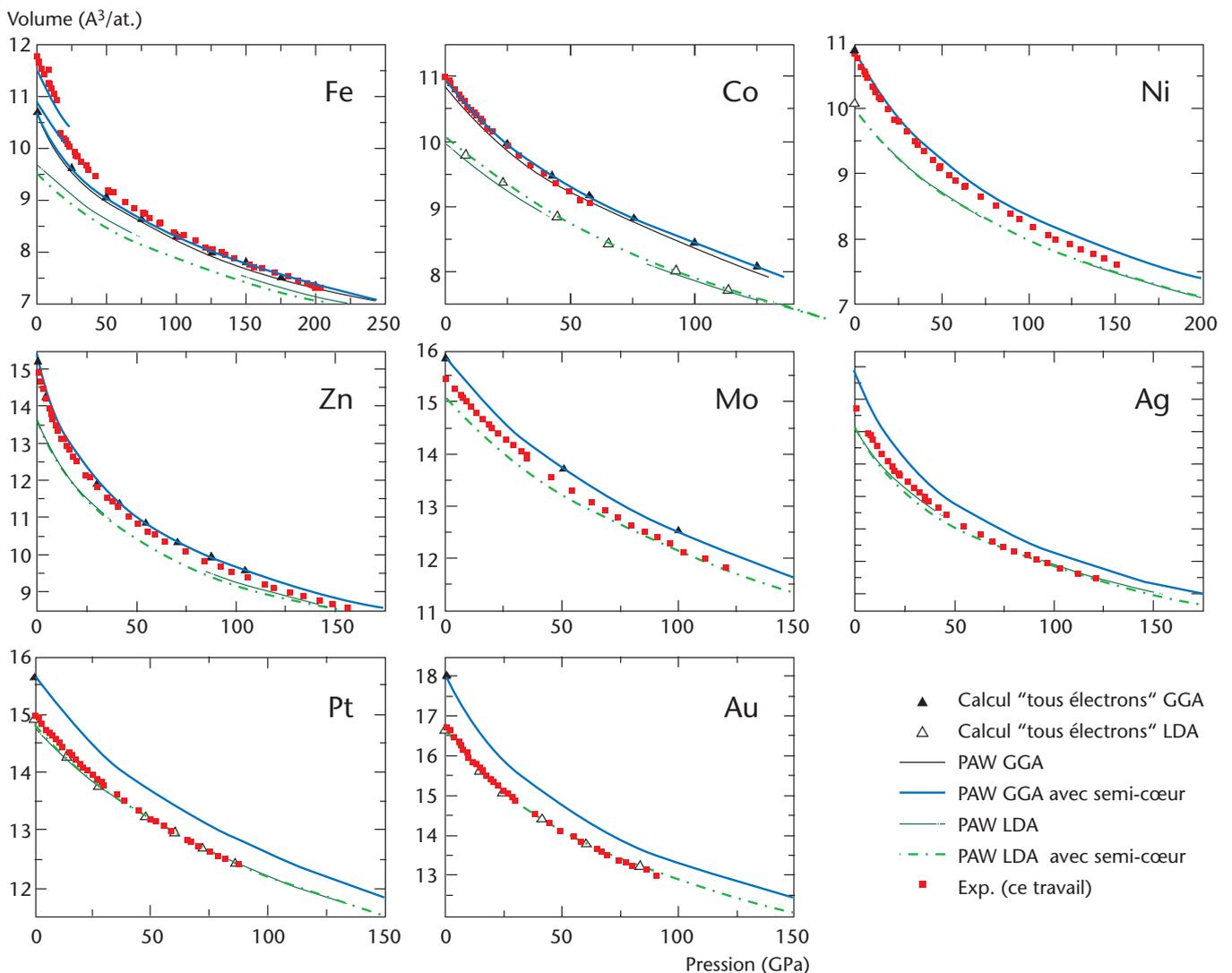


Figure 1 Comparaison des équations d'état mesurées expérimentalement et calculées avec le code ABINIT.

Spectre *ab initio* dans le domaine X

L'utilisation de pseudo-potentiels dans les méthodes de dynamique moléculaire limite les calculs de spectre d'absorption aux fréquences inférieures à 100 eV. Pour accéder au régime X, où les électrons de cœur participent à l'absorption, il est nécessaire d'inclure ces derniers. À cette fin, nous avons développé la méthode dite de *Kubo-Greenwood* pour inclure les électrons de cœur dans le formalisme *PAW*. Ces développements ont permis de calculer pour la première fois des spectres *XANES* (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) de plasmas denses de manière entièrement *ab initio*. La confrontation avec les données expérimentales pour le seuil K a permis de mettre en évidence les limites de l'approximation du cœur "gelé" pour décrire la matière sous des conditions de haute température et haute pression [5]. Ces développements nous permettent maintenant d'envisager la description d'absorption par des sources X intenses de type *XFEL* (*X-ray Free-Electron Laser*) qui modifient profondément la structure électronique du système.

Un traitement amélioré des électrons localisés

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) a par ailleurs permis de décrire de nombreux solides, notamment dans l'approximation de la densité locale (*LDA*) et ses variantes. Néanmoins, la description des systèmes dans lesquels les orbitales localisées 3d, 4f ou 5f sont partiellement remplies, nécessite de lever ces approximations afin de prendre en compte les fortes interactions entre les électrons. Une solution est de les inclure explicitement par l'ajout d'un terme dans l'hamiltonien. La résolution de cet hamiltonien, dans l'approximation du champ moyen statique, conduit à la méthode *LDA+U* et permet de bien mieux décrire les propriétés fondamentales des isolants corrélés. Nous avons implémenté cette méthode dans le code *ABINIT-PAW*. L'étude de l'oxyde de nickel NiO et du gadolinium a permis de valider cette implémentation. L'analyse des phases β et γ du cérium a reproduit des propriétés liées à la localisation des orbitales f [6].

Une autre application importante de la méthode *LDA+U* concerne les oxydes d'actinides, et en particulier ceux du plutonium, dans lesquels les effets de localisation des électrons doivent être pris en compte pour décrire l'état isolant de ces matériaux. Dans le but de caractériser les processus d'absorption des adsorbats, de définir les réactions de surface au niveau atomique, et de déterminer les relations entre l'activité catalytique du solide et sa structure électronique, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des surfaces propres. Nous avons ainsi étudié leur structure atomique ainsi que leur stabilité thermodynamique en fonction de l'environnement extérieur à partir de simulations *ab initio* [7].

Pour les trois orientations de surface (110), (100) et (111) de la maille fluorine, plusieurs terminaisons ont été envisagées (figure 2). Les résultats numériques sont conformes à ce que nous attendions. Les terminaisons les plus stables sont soit les terminaisons non polaires PuO_2 -(110), soit celles polaires et compensées par la stœchiométrie : O-(100) et O-(111) [11].

Des modes mous dans la matière dure ?

Les spectres de phonons sont d'une importance considérable, car ils fournissent des renseignements précieux sur les transitions de phases, les propriétés élastiques, et permettent de calculer l'entropie de vibration du réseau, et donc l'énergie thermique associée au mouvement des atomes.

Malgré le grand intérêt porté aux éléments contenant des électrons f (*lanthanides et actinides*), nous ne savons que peu de choses sur leurs propriétés dynamiques et leurs spectres de phonons, que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique. Ce fait s'explique par les défis immenses que pose la mise en œuvre d'expériences sur ces éléments ou la modélisation à l'échelle microscopique des interactions entre électrons f. La découverte des ondes de densités de charge (*ODC*) dans l'uranium est intimement liée aux expériences de diffraction de neutrons qui ont permis d'obtenir un spectre de phonons de l'uranium. Celui-ci présente des courbes de dispersion très remarquables dans la direction (100). Le mode longitudinal optique Σ_4 présente un minimum, appelé mode "mou", autour du point [0,5 ; 0 ; 0].

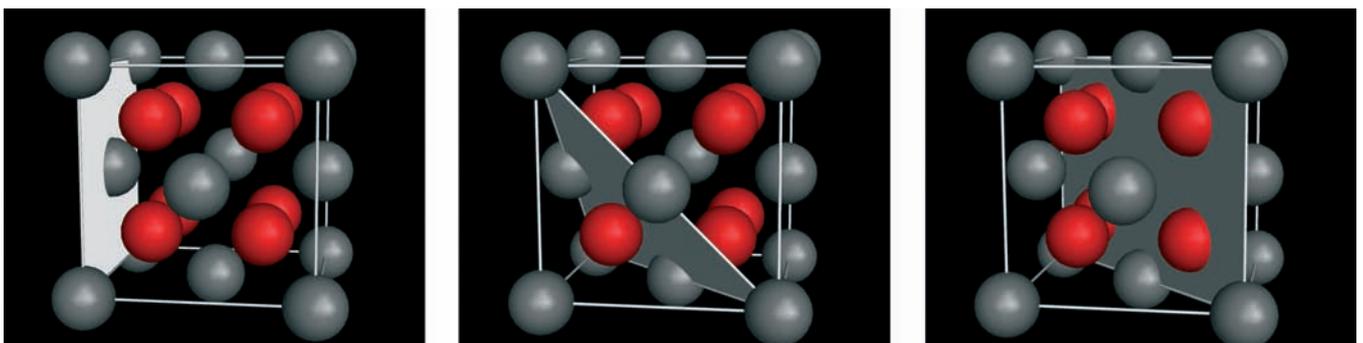


Figure 2 Représentation des trois orientations de la maille fluorine de PuO_2 . De gauche à droite : les plans (100), (111) et (110).

De plus la fréquence de ce mode décroît considérablement avec la température. Nous pouvons en conclure que la cellule unité $\alpha\text{-U}$ est doublée dans la direction (100) à la suite d'une distorsion périodique du réseau. Nous avons calculé le spectre de phonons de l'uranium à 0 K [8]. Les résultats sont présentés sur la figure 3 et sont comparés aux données des expériences de diffraction de neutrons. Ils fournissent le premier spectre de phonons *ab initio* de l'uranium.

Perspectives

La maîtrise du code *ABINIT* nous conduit maintenant à développer de nouvelles fonctionnalités qui vont permettre des avancées importantes, en particulier pour la compréhension des métaux lourds : obtention des spectres de phonons dans le formalisme *PAW*, magnétisme non colinéaire, couplage spin-orbite, et méthodes au-delà de l'approximation *LDA+U* incluant les fluctuations dynamiques locales.

Références

[1] X. GONZE *et al.*, "First-principles computation of material properties : the ABINIT software project", *Comput. Mater. Sci.*, **25**, p. 478-492 (2002).
 [2] M. TORRENT *et al.*, "Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code", *Comput. Mater. Sci.*, **42**, p. 337-351 (2008).
 [3] A. DEWAELE *et al.*, "Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations", *Phys. Rev. B*, **78**, 104102 (2008).
 [4] F. BOTTIN *et al.*, "Large-scale ab initio calculations based on three levels of parallelization", *Comput. Mater. Sci.*, **42**, p. 329-336 (2008).
 [5] S. MAZEVET *et al.*, "Ab initio simulations of the K-edge shift along the Aluminum Hugoniot", *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 155001 (2008).
 [6] B. AMADON *et al.*, " γ and β cerium: LDA + U calculations of ground-state parameters", *Phys. Rev. B*, **77**, 155104 (2008).
 [7] G. JOMARD *et al.*, "Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles", *Phys. Rev. B*, **78**, 075125 (2008).
 [8] J. BOUCHET, "Lattice dynamics of α uranium", *Phys. Rev. B*, **77**, 024113 (2008).

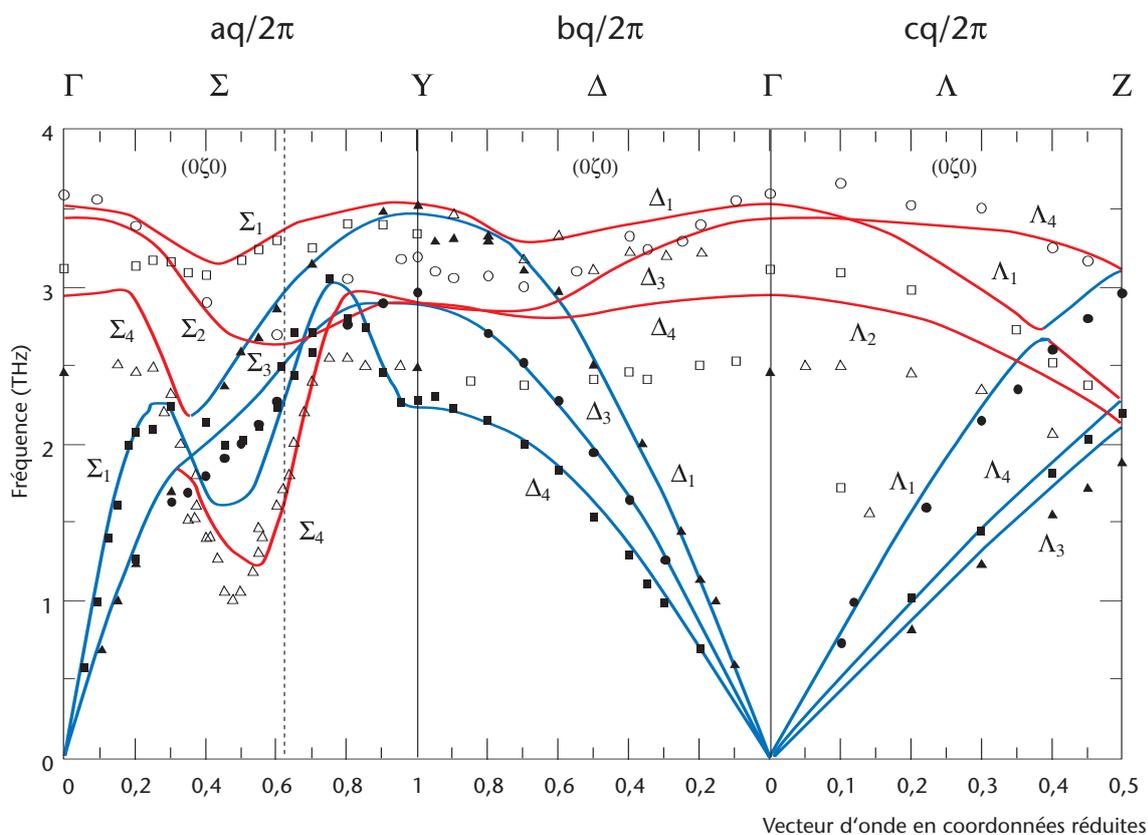


Figure 3
 Spectre de phonons de l'uranium.
 Les triangles correspondent aux expériences de neutrons ; les courbes se réfèrent aux résultats *ABINIT* [8].