

Nano-objets, méga-calculs

Philippe Depondt et Fabio Finocchi

Institut des NanoSciences de Paris (INSP), CNRS et Université Pierre et Marie Curie

Le mathématicien Pierre-Simon Laplace imagine, au début du XIX^e siècle :

" Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si



*d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'Univers et ceux du plus léger atome ; rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux." Laplace explique alors que cela n'est pas possible et qu'il faut, du fait de notre ignorance et de nos capacités limitées, recourir à des méthodes probabilistes. Ce texte est d'ailleurs tiré des premières lignes de son *Essai philosophique sur les probabilités*.*

Où en sommes-nous maintenant, presque deux siècles plus tard ? La puissance de calcul des ordinateurs nous permet-elle de nous affranchir de ces limites ?

Paradoxalement, l'émergence d'objets de très petite taille, de l'ordre du nanomètre (un milliardième de mètre), les nano-objets, nous complique plutôt la tâche. En effet, lorsqu'on s'intéresse à des objets de taille *humaine*, quelques grammes de matière, le nombre d'atomes qui le composent est astronomique ($\sim 10^{23}$) et la loi des grands nombres s'applique. Les théories utilisant les probabilités donnent ainsi des résultats très satisfaisants : la voie montrée par Laplace est suivie par les physiciens avec succès... même s'ils produisent de la sorte des équations qu'ils ne savent pas résoudre et doivent donc faire appel aux compétences de leurs collègues mathématiciens et à la puissance de calcul des ordinateurs!

En revanche, lorsqu'on s'intéresse à des systèmes qui ne contiennent plus que quelques milliers de particules, voire moins, ces modèles ne sont plus applicables : des fluctuations importantes peuvent se produire, jusqu'à la limite *individualiste* (Figure1) où le comportement de chaque particule (en interaction avec les autres!) compte et alors la loi des grands nombres ne s'applique plus. En contrepartie, et c'est ce qui fait l'intérêt des nano-objets, l'interaction avec l'environnement ou avec du rayonnement (la lumière, le son, etc.) est complètement diffé-

rente lorsque les objets deviennent plus petits que les longueurs caractéristiques du rayonnement auquel ils sont soumis (Figure 2) : loin d'être simplement une complication, la petite taille permet d'obtenir des propriétés nouvelles et parfois étonnantes. C'est pourquoi aujourd'hui les physiciens et les chimistes s'intéressent à des systèmes naturels ou, le plus souvent, artificiels, de la taille de quelques nanomètres.

Comment décrire les nano-objets, à partir du moment où les équations mathématiques pour les grands systèmes ne sont généralement plus adaptées ?

A l'échelle du nanomètre, la matière est régie par les lois de la mécanique quantique ; l'électron, particule élémentaire de charge négative, est un constituant essentiel des atomes ; c'est grâce à lui que les liaisons entre atomes se forment et donnent molécules et cristaux.

L'électron se comporte toutefois à la fois comme une onde et comme une particule : l'équation de Schrödinger décrit fort bien ce comportement. Hélas, sa solution exacte ne peut s'obtenir analytiquement que pour un seul électron ou bien pour un système virtuel d'électrons qui n'interagissent pas entre eux, avec certaines conditions aux bords. Ce n'est pas satisfaisant, car :

- (1) tous les systèmes intéressants contiennent plusieurs, voire beaucoup d'électrons ;
- (2) l'interaction entre électrons ne peut pas être négligée...

Que faire?

On utilise des ordinateurs, bien sûr! Toutefois, l'effort de calcul augmente exponentiellement avec le nombre d'électrons dans le système et une résolution numérique directe (ou par *force*

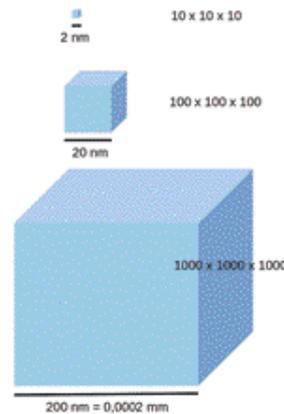


Figure 1: Un nanocube qui contient 10 atomes de chaque côté a des dimensions latérales d'environ 2 nanomètres (nm); sur 1000 atomes, 488 (presque 50%) sont en surface et donc très sensibles à l'effet de l'environnement! Cette proportion baisse considérablement pour des cubes plus grands: 5,8% pour un cube qui contient un million d'atomes et seulement 0,6% pour celui qui en contient un milliard. Le côté de ce dernier est néanmoins 200 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu très fin (0,04 mm).

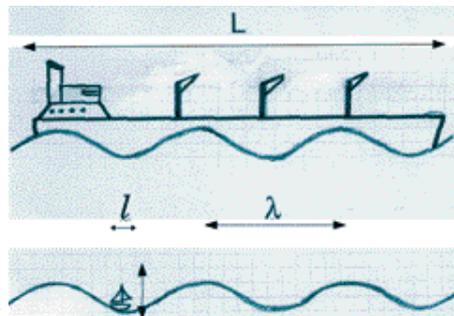


Figure 2: Comportement de deux bateaux sur une vague de longueur d'onde λ . Le petit bateau, de dimension $l < \lambda$, oscille sur la vague. Le super pétrolier, en vertu de sa longueur $L > \lambda$, est bien moins sensible à la vague. Le comportement des objets peut donc fortement dépendre de leur taille: cela est aussi vrai à l'échelle du nanomètre.

brute) de l'équation de Schrödinger est vouée à l'échec : le calcul de la structure électronique d'une toute petite molécule, avec à peine 10 électrons, demanderait des milliards d'années aux plus puissants ordinateurs actuels ! Il faut donc faire des modèles : cela suppose, par exemple de se demander si l'on veut absolument connaître le comportement individuel de chaque électron ou si un compromis est possible, par exemple de se contenter du nombre d'électrons par unité de volume en chaque point de l'espace. Il faut alors se demander si cela n'entraîne pas d'effets pervers sur les solutions qui sont ainsi obtenues, si ces approximations sont acceptables. Les physiciens et les chimistes théoriciens utilisent donc des modèles : on construit des nouvelles approches au problème quantique, moyennant des approximations dont la validité doit être à chaque fois évaluée. Dans ce cadre, on peut faire des simulations sur ordinateur pour des systèmes avec, au plus, un millier d'atomes. Cette limite n'empêche pas de traiter des cristaux : en effet, un cristal idéal est constitué par une répétition d'une cellule élémentaire; grâce à ces conditions périodiques (Figure 3), ces systèmes sont à la portée des calculs quantiques.

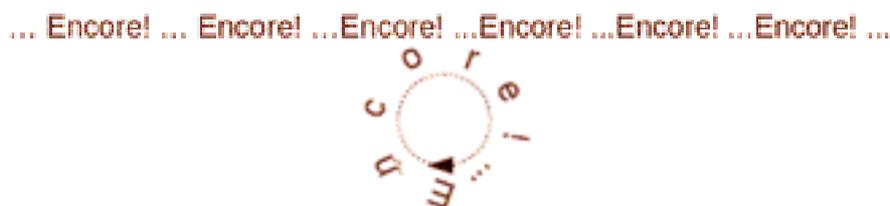


Figure 3: Conditions périodiques: on peut représenter une séquence infinie par la répétition cyclique d'un même motif. De cette manière, un système périodique peut être traité à partir de son entité élémentaire, qui est constituée d'un petit nombre d'atomes.

Et au-delà?

Il faut encore simplifier, il faut trouver des interactions effectives entre particules qui permettent *d'oublier*, au moins en partie, l'équation de Schrödinger. Si l'on est capable de calculer les forces entre atomes, on peut simuler grâce à des algorithmes puissants mis aux point par les mathématiciens, des systèmes allant jusqu'à quelques millions d'atomes pour des durées jusqu'au milliardième de seconde... ce qui, à l'échelle atomique, est beaucoup !

Finalement, pour des tailles encore plus grandes, il faut oublier la structure en atomes de la matière et prendre des modèles continus : les simulations aérodynamiques permettent de connaître le comportement d'un avion avant son premier vol ou l'effet d'un choc frontal sur une carcasse de voiture avant que celui-ci n'ait lieu...

Mais les physiciens sont insatiables ! Certains des systèmes qui nous intéressent mélangent des échelles très différentes. Imaginons par exemple la fracture d'un matériau (Figure 4) : l'amorce de cette fracture brise des liaisons chimiques

entre atomes et Schrödinger revient en force. Toutefois, cette fracture se développe en fissure, d'abord microfissure, puis jusqu'à plusieurs millimètres de dimension. Quelle méthode choisir ? Nous avons des méthodes efficaces pour de toutes petites tailles d'échantillon, d'autres pour des échantillons un peu plus gros et encore d'autres pour de grands systèmes, mais ici toutes les tailles se mélangent ! De même, lorsqu'on a besoin de connaître le comportement d'un système de quelques dizaines de milliers d'électrons (pour en faire un circuit électronique par exemple) et que les aspects quantiques en sont importants, le défi est de taille. Le simple fait de vouloir étudier un système électronique en interaction avec de la lumière qui le met dans un état excité pose des problèmes redoutables.

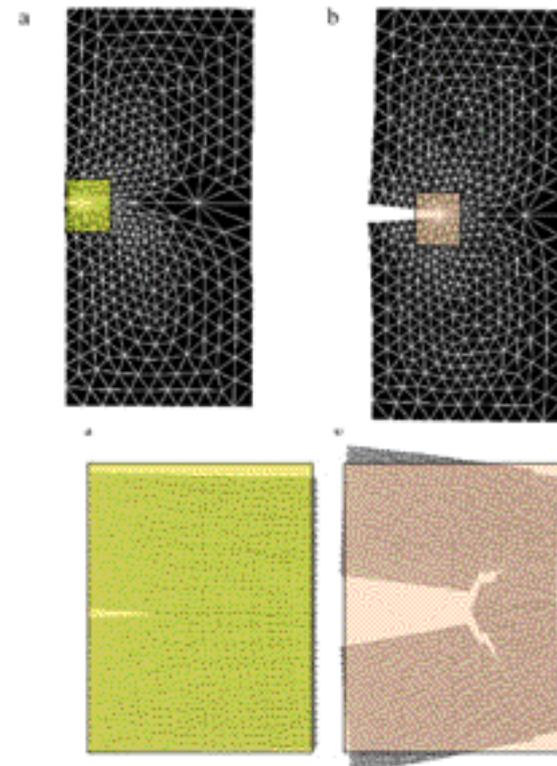


Figure 4: Méthodes multi-échelles, modélisation de la fracture : (a) Début de la fissuration; (b) propagation (en haut: simulation par éléments finis; en bas: méthode atomistique sur la région agrandie).

(d'après G. Mejía-Rodríguez et C. K. Mozumder, www.nd.edu/~malber/multi_scale_06/cracks.pdf).

Dans tous ces domaines, attendre que la puissance de calcul des ordinateurs devienne suffisante n'est pas une stratégie réaliste. Le travail, consistant à faire des modèles, des approximations toujours plus habiles, mettre au point des algorithmes efficaces, des approches originales, mobilise des efforts de recherche où, chacun de son côté ou ensemble, mathématiciens, chimistes et physiciens tentent de comprendre !

P. D. et F. F.

Pour en savoir (un peu) plus

Sven Ortoli et Jean-Pierre Pharabod, *Le cantique des quantiques (le monde existe-t-il?)*, La Découverte (2004).

Ph. Depondt, *La physique numérique*, Vuibert (1998)