



**HAL**  
open science

## Caractériser les cinétiques des diffusions atomiques - ART : l'explorateur de surfaces d'énergie potentielle

Antoine Jay, Normand Mousseau, Nicolas Salles, Miha Gunde, Matic Poberžnik, Marie Brut, Layla Martin-Samos, Nicolas Richard, Anne Hémercyck

### ► To cite this version:

Antoine Jay, Normand Mousseau, Nicolas Salles, Miha Gunde, Matic Poberžnik, et al.. Caractériser les cinétiques des diffusions atomiques - ART : l'explorateur de surfaces d'énergie potentielle. Les Techniques de l'Ingenieur, 2023, pp.Réf: RE192 v1. 10.51257/a-v1-re192 . hal-04467976

**HAL Id: hal-04467976**

**<https://laas.hal.science/hal-04467976v1>**

Submitted on 20 Feb 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Caractériser les cinétiques des diffusions atomiques

ART : l'explorateur de surfaces d'énergie potentielle

*Characterizing the kinetics of atomic diffusion using the Activation Relaxation Technique*

*par* **Antoine Jay**

Chargé de recherche

LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

*par* **Normand Mousseau**

Professeur

Université de Montréal, Montréal, Canada

*par* **Nicolas Salles**

Chercheur contractuel

CNR-IOM, Democritos and Sissa, Trieste, Italy

*par* **Miha Gunde**

Chercheur contractuel

Institute Ruđer Bošković, Zagreb, Croatia

*par* **Matic Poberžnik**

Chercheur contractuel

CNR-IOM, Democritos and Sissa, Trieste, Italy

*par* **Marie Brut**

Maître de conférences

LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

*par* **Layla Martin-Samos**

Chargée de recherche

CNR-IOM, Democritos and Sissa, Trieste, Italy

*par* **Nicolas Richard**

Ingénieur de recherche  
CEA, DAM, DIF, Arpajon, France

par **Anne Hémercyck**

Chargée de recherche  
LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

## Résumé

La maîtrise des matériaux à l'échelle atomique est cruciale pour de nombreuses applications en sciences des matériaux et chimie moderne. Elle exige une compréhension profonde des réactions atomiques et moléculaires et la capacité à contrôler l'évolution de ces structures. Pour cela, connaître le paysage énergétique des voies de diffusion est essentiel, y compris les états initial, final et de transition. Ces états correspondent respectivement aux minima et aux points selles sur la surface d'énergie. La Technique d'Activation-Relaxation est un algorithme efficace pour explorer cette surface d'énergie complexe. Elle est présentée en détail dans cet article avec de nombreux exemples d'application.

## Abstract

Mastering materials at the atomic scale is crucial for numerous applications in materials science and modern chemistry. It requires a deep understanding of atomic and molecular reactions and the ability to control the evolution of these structures. To achieve this, knowing the energy landscape of diffusion pathways is essential, including the initial, final, and transition states. These states correspond, respectively, to the minima and saddle points on the energy surface. The Activation-Relaxation Technique is an efficient algorithm to explore this complex energy surface. It is presented in detail in this article with numerous application examples.

## Mots-clés

Cinétiques de réactions chimiques, Diffusion atomique, Surface d'énergie potentielle, Etat de transition, Algorithme Activation-Relaxation Technique nouveau.

## Keywords

Chemical reaction kinetics, Atomic diffusion, Potential energy surface, Transition state, Activation-Relaxation Technique nouveau algorithm.

## Points clés

Domaine : Ingénierie des matériaux, modélisation prédictive

Degré de diffusion de la technologie : Maturité

Technologies impliquées : logiciels de modélisation et simulation de la structure électronique des matériaux

Domaines d'application : sciences des matériaux et chimie moderne

Principaux acteurs français : LAAS-CNRS

*Pôles de compétitivité* : industrie chimique, physique théorique, métallurgie, industrie de la micro-électronique

*Centres de compétence* : Ingénierie et nanostructuration des matériaux

Autres acteurs dans le monde : Université de Montréal, CNR-IOM, CEA

Contact : antoine.jay@laas.fr, normand.mousseau@umontreal.ca, anne.hemeryck@laas.fr

# Table des matières

<b>1 Réactions chimiques : au-delà de la thermodynamique, la cinétique</b>	<b>4</b>
<b>2 Surface d'énergie potentielle (PES) et ses points caractéristiques</b>	<b>5</b>
<b>3 La Technique d'Activation-Relaxation (ART)</b>	<b>7</b>
3.1 Lanczos : étape A . . . . .	7
3.2 Activation : étape B . . . . .	9
3.3 Relaxation : étape C . . . . .	9
3.4 Chute dans le nouveau bassin harmonique : finalisation . . . . .	10
<b>4 Exemples</b>	<b>11</b>
4.1 Diffusion de l'aluminium sur une marche de surface . . . . .	12
4.2 Modifications structurales du silicium amorphe . . . . .	13
4.3 Chimisorption de l'eau sur $\text{WO}_3$ . . . . .	15

## Introduction

L'industrie synthétise de plus en plus de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux dans le but de découvrir de nouvelles propriétés. En raison de l'augmentation constante de la qualité des produits fabriqués et de la précision requise pour leur élaboration, un nouveau besoin a émergé : celui de contrôler les réactions chimiques au niveau atomique. La thermodynamique des réactions chimiques est entièrement régie par la différence d'enthalpie libre, notée  $\Delta G$ , entre un état initial stable composé de réactifs et un état final stable composé de produits. La cinétique de la réaction est quant à elle déterminée par la barrière d'enthalpie, notée  $G_b$ , qui doit être franchie pour passer de l'état initial à l'état final, en traversant un état instable connu sous le nom d'état de transition ou point selle. Ainsi, la connaissance de ces énergies tout au long de la réaction chimique revêt une importance cruciale pour maîtriser la chimie moderne et les applications en sciences des matériaux. Cependant, cela représente un défi algorithmique majeur, car l'énergie potentielle  $E$  du système physique dépend des positions  $(x, y, z)$  de l'ensemble des  $N_{at}$  atomes qui le composent. L'énergie potentielle est donc une fonction à  $3N_{at}$  dimensions qui est généralement extrêmement coûteuse à calculer pour un ensemble donné de positions atomiques.

La méthodologie la plus précise pour modéliser l'énergie d'un système atomique consiste à utiliser des calculs *ab initio*, qui tiennent compte de la structure électronique des atomes en résolvant l'hamiltonien du système. Toutefois, déterminer l'énergie d'un système atomique et explorer cette surface d'énergie potentielle avec une telle précision représente un coût élevé en calcul informatique. Il est donc essentiel de disposer d'un algorithme capable d'explorer efficacement la surface d'énergie potentielle à partir d'un état initial en minimisant le nombre de calculs requis.

L'objectif de cet article est de présenter la technique d'Activation-Relaxation (nommée ARTn pour Activation Relaxation Technique nouveau), une méthode extrêmement efficace pour découvrir de manière aveugle les différents états stables et métastables sur une surface d'énergie potentielle de grande dimension, quel que soit le modèle énergétique utilisé, et pour caractériser précisément le point de transition des réactions moléculaires. ARTn a déjà été appliquée avec grand succès à un large éventail de systèmes complexes et peut en principe être utilisée pour n'importe quel système, de l'agrégation des protéines aux réactions de surfaces ou encore à la diffusion dans les matériaux vitreux. Dans la suite de cet article, nous calculerons les surfaces d'énergie potentielle à 0 K, et les effets entropiques seront négligés :  $E=G$ .

# 1 Réactions chimiques : au-delà de la thermodynamique, la cinétique

Une **réaction chimique** est un processus dans lequel des substances chimiques, appelées réactifs, se transforment en d'autres substances, appelées produits. Elles sont décrites à l'aide d'une chaîne de mécanismes élémentaires notés :



Dans cette équation 1,  $A$  représente le réactif et  $C$  le produit de la réaction.  $k$  est la constante de réaction, qui est le paramètre clé permettant de calculer la vitesse de réaction lorsqu'on peut définir des concentrations, ou encore le coefficient de diffusion dans les phénomènes diffusifs. Ces grandeurs gouvernent la cinétique du système étudié.

La **cinétique d'une réaction** chimique est influencée par divers facteurs, notamment la température et d'autres paramètres physiques tels que la pression, la concentration des réactifs et la présence de catalyseurs. Ces paramètres peuvent exercer une influence significative sur la vitesse de réaction, en la favorisant ou en la freinant. Par exemple, l'élévation de la température confère aux réactifs une énergie cinétique plus élevée, ce qui facilite le franchissement de la barrière d'activation et entraîne ainsi une accélération de la réaction.

La dépendance de la constante de vitesse de réaction en fonction de la température s'exprime par la loi d'Arrhenius et est formulée dans sa forme simple ainsi :

$$k = Cte \times \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \quad (2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $E_b$  est appelé l'énergie d'activation et  $Cte$  un facteur pré-exponentiel dépendant de la réaction.

Une **barrière d'activation**  $E_b$ , également connue sous le nom d'énergie d'activation, revêt une importance primordiale en chimie pour la compréhension des réactions chimiques. Cette barrière d'activation représente l'énergie requise pour que les réactifs se transforment en produits. Pour appréhender cette notion, un diagramme d'énergie potentielle, appelé **surface d'énergie potentielle** (notée PES pour Potential Energy Surface en anglais et couramment utilisée dans la communauté des sciences des matériaux), est tracé. Des exemples de PES en deux dimensions,  $E(x, y)$ , sont donnés sur les Figures 1b et 1c, l'axe vertical représente l'énergie et l'axe horizontal représente l'avancement de la réaction. La surface d'énergie potentielle d'une molécule ou d'un matériau est composée de nombreux minima reliés par un ou plusieurs points selles. Cela implique qu'il existe de nombreuses configurations atomiques stables, communément dites métastables car elles peuvent potentiellement passer d'un état à un autre, généralement sous l'effet d'une excitation thermique. Par exemple, dans une réaction chimique, les produits et les réactifs sont des espèces métastables puisque la réaction peut se produire dans les deux sens lorsque la température est suffisamment élevée pour franchir l'état de transition ; l'espèce ayant l'énergie la plus basse sera, toutefois, celle prédominante. Cet état de transition sur la PES s'appelle **point selle** (points rouges sur les Figures 1b et 1c). Ces points selles permettent d'accéder directement à l'énergie d'activation  $E_b$  de la réaction. Ainsi, la connaissance des points selles qui relient ces minima permet d'accéder à toute la **dynamique** du système.

Il convient donc d'avoir une description exacte de la PES pour représenter les réactions chimiques et en particulier de ces points caractéristiques tels que les extrema et les points selles.

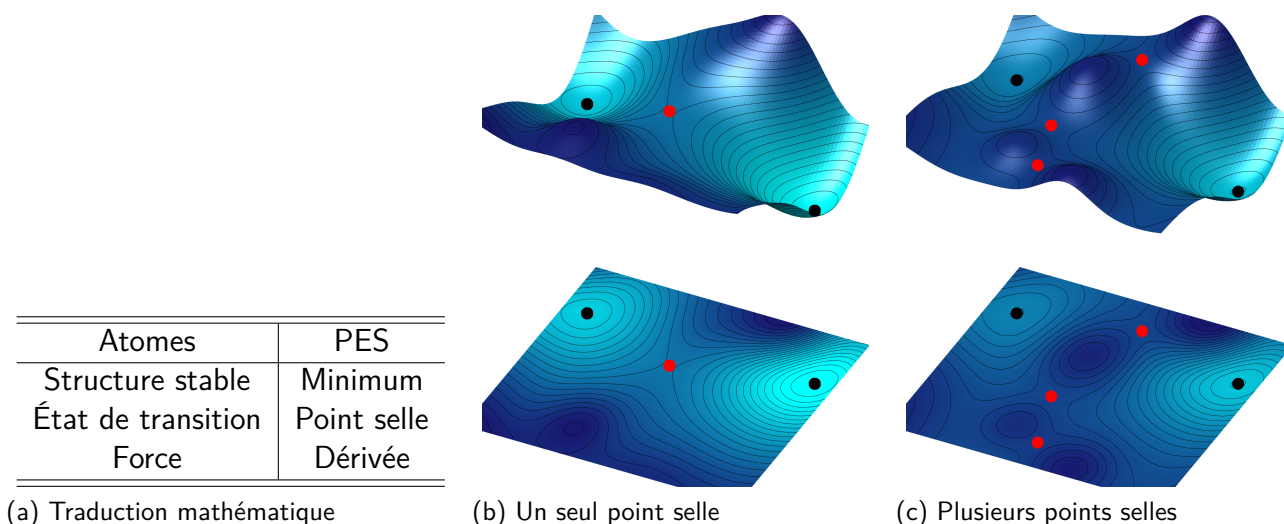


FIGURE 1 – Traduction mathématique du vocabulaire chimique. La surface d'énergie potentielle (PES pour *Potential Energy Surface* en anglais) possède des minima locaux (points noirs) séparés par un ou plusieurs points selles (points rouges). Les lignes noires sont les lignes de niveaux.

A retenir :

- Les structures stables sont les minima de la surface d'énergie potentielle.
- Les états de transition sont les points selles de la surface d'énergie potentielle.
- La barrière d'énergie obtenue par la différence entre le minimum de départ et le point selle détermine la vitesse de réaction.

## 2 Surface d'énergie potentielle (PES) et ses points caractéristiques

La valeur  $E$  de la surface d'énergie potentielle dépend de la position  $(x, y, z)$  des  $N_{at}$  atomes qui composent le système. Si on se place dans le cadre d'une expansion en série, une fonction scalaire peut être caractérisée à l'ordre 2 par ses gradients et ses dérivées secondes (qui correspondent alors à sa courbure locale). Lorsque cette fonction est l'énergie, les gradients et les courbures sont appelés "forces" et "hessien" ou Matrice hessienne, respectivement.

Le vecteur **gradient**, noté  $\nabla E$ , correspond au vecteur en  $3N_{at}$  dimensions dont chaque composante est la dérivée de  $E$  selon la direction  $x_i$ . La force perçue par un atome selon cette direction est  $F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i}$

La matrice **hessienne**  $H$  correspond à la matrice  $3N_{at} \times 3N_{at}$  dont chaque composante est la dérivée seconde de  $E$  par rapport à deux positions :  $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$ . Elle a  $3N_{at}$  valeurs propres  $\lambda_i$  et chacune d'elle est associée à un vecteur propre  $\mathbf{V}_\lambda$ . La plus petite valeur propre ( $\lambda_{min}$ ) et son vecteur associé (noté  $\mathbf{V}_{\lambda_{min}}$ ) correspondent à la plus petite courbure ainsi qu'à la direction de cette courbure, respectivement.

Un **extremum** (représenté par les points noirs et blancs sur la Fig. 2b), est un ensemble  $\{x_i\}$  de positions atomiques pour lequel toutes les dérivées premières (les forces) sont nulles et toutes les

valeurs propres de la hessienne sont positives (minimum) ou négatives (maximum). Physiquement, les minima sont les structures stables et les maxima sont les structures instables appelés attracteurs.

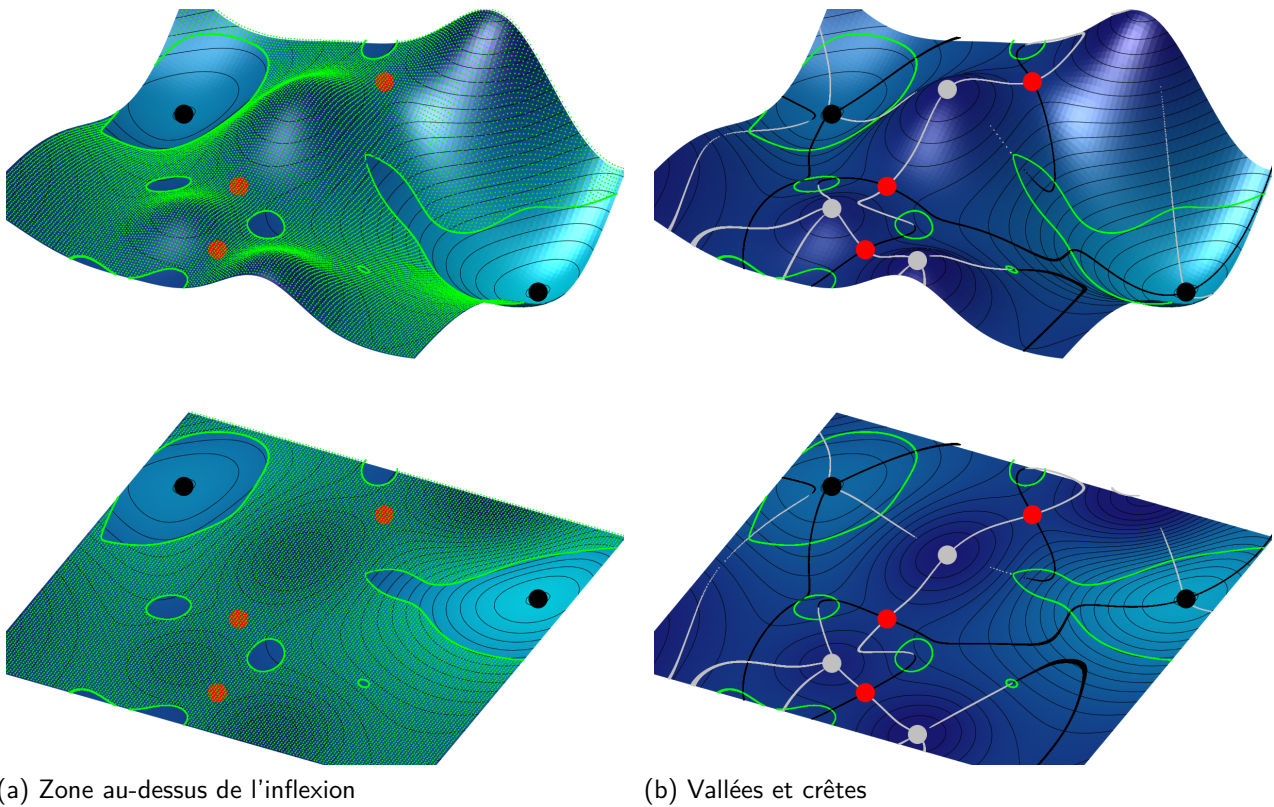


FIGURE 2 – Exemple de fonction à deux variables ayant des points selles et des minima. Les points selle sont en rouge, les minima en noir et maxima en blanc. Les lignes d'inflexion sont en vert, les vallées en noir et les crêtes en blanc.

Un **point selle** de premier ordre, représenté par les points rouges sur la Fig. 2b, est un minimum dans  $3N_{at} - 1$  dimensions et un maximum dans la dimension orthogonale aux  $3N_{at} - 1$  autres. A ce point particulier, toutes les dérivées premières sont nulles, et toutes les valeurs propres de la hessienne sont positives sauf une. Les points selles sont à l'intersection entre au moins une vallée (la dimension de courbe négative) et une crête. Pour l'atteindre, il faut donc suivre la courbure négative  $\mathbf{V}_{\min}$  et minimiser orthogonalement à cette courbure.

Une **ligne d'inflexion**, représentée en vert sur la Fig. 2b, est l'ensemble des points  $\{x_i\}$  pour lesquels la plus petite valeur propre de la hessienne (la plus petite courbure) est nulle. Sous la ligne d'inflexion, la courbure est donc positive (zone non verte Fig. 2a), au-dessus de l'inflexion la courbure est négative (zone verte Fig. 2a). Les zones sous la ligne d'inflexion qui contiennent un minimum sont généralement appelées des **bassins**. Il est aussi possible qu'une surface d'énergie potentielle contienne des zones de courbure positive, donc sous la ligne d'inflexion, mais qui ne possèdent pas de minimum (voir les cercles verts sans points noirs sur la Fig. 2a). Nous parlerons dans ce cas d'**épaulement**.

Une **vallée**, représentée par les lignes noires sur la Fig. 2b, est formée par l'ensemble des points pour lesquels le gradient est parallèle au vecteur propre  $\mathbf{V}_{\lambda_{\min}}$ , ou bien, dit autrement, pour lesquels la composante du gradient qui est orthogonale à  $\mathbf{V}_{\lambda_{\min}}$  est nulle. On obtient cet ensemble en séparant le gradient en deux composantes :

$$\nabla E = \nabla E_{\perp} + \nabla E_{\parallel}$$

où  $\nabla E_{\perp} = \nabla E - (\nabla E \cdot \mathbf{V}_{\lambda_{\min}})\mathbf{V}_{\lambda_{\min}}$ .

Lorsqu'on se trouve dans une vallée au-dessus de l'inflexion et que la dérivée s'annule, le point selle est atteint.

Ces définitions sont résumées dans le Tableau 1.

	Dérivée première	Dérivée seconde
Minimum	$\nabla E = 0$	$\forall i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i > 0$
Maximum	$\nabla E = 0$	$\forall i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i < 0$
Point selle	$\nabla E = 0$	$\exists i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i < 0$
Inflexion	-	$\exists i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i = 0$
Sous-inflexion	-	$\forall i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i > 0$
Sur-inflexion	-	$\exists i \in \llbracket 1, 3Nat \rrbracket, \lambda_i < 0$
Vallée	$\nabla E_{\perp \mathbf{v}_{\min}} = 0$	

TABLEAU 1 – Propriétés importantes des points caractéristiques de la surface d'énergie potentielle. Chaque  $\lambda_i$  représente une valeur propre de la matrice hessienne.

A retenir :

- Au point selle, les forces sont nulles.
- L'identification du point selle sur la surface d'énergie potentielle est obtenue en maximisant la direction de la vallée et en minimisant selon les autres directions.

### 3 La Technique d'Activation-Relaxation (ART)

Pour trouver les points selles, la technique d'Activation-Relaxation (ART [1, 2, 3]) explore la surface d'énergie potentielle en se basant principalement sur sa courbure. Les différentes étapes sont résumées sur la Fig. 3. A partir d'une position initiale qui peut être un minimum ou une interpolation entre deux minima (problème à deux bouts), on choisit une direction aléatoire  $\mathbf{V}_{al}$  et une longueur de poussée  $\alpha$  (étape d'initialisation). Après cette première étape d'initialisation, l'algorithme ARTn répète itérativement :

- A : une évaluation de la courbure la plus petite (*Lanczos* - paragraphe 3.1)
- B : un déplacement forcé des atomes (*activation* - paragraphe 3.2)
- C : une relaxation atomique (*relaxation* - paragraphe 3.3)

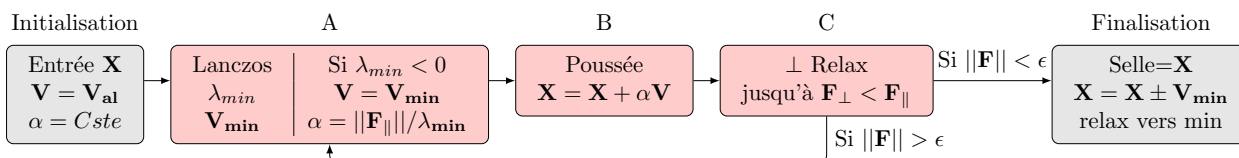
jusqu'à ce que les forces soient suffisamment faibles pour dire qu'on a atteint le point selle. On peut alors rentrer dans la dernière étape permettant de relier le points selle aux minima adjacents (*finalisation* - paragraphe 3.4).

#### 3.1 Lanczos : étape A

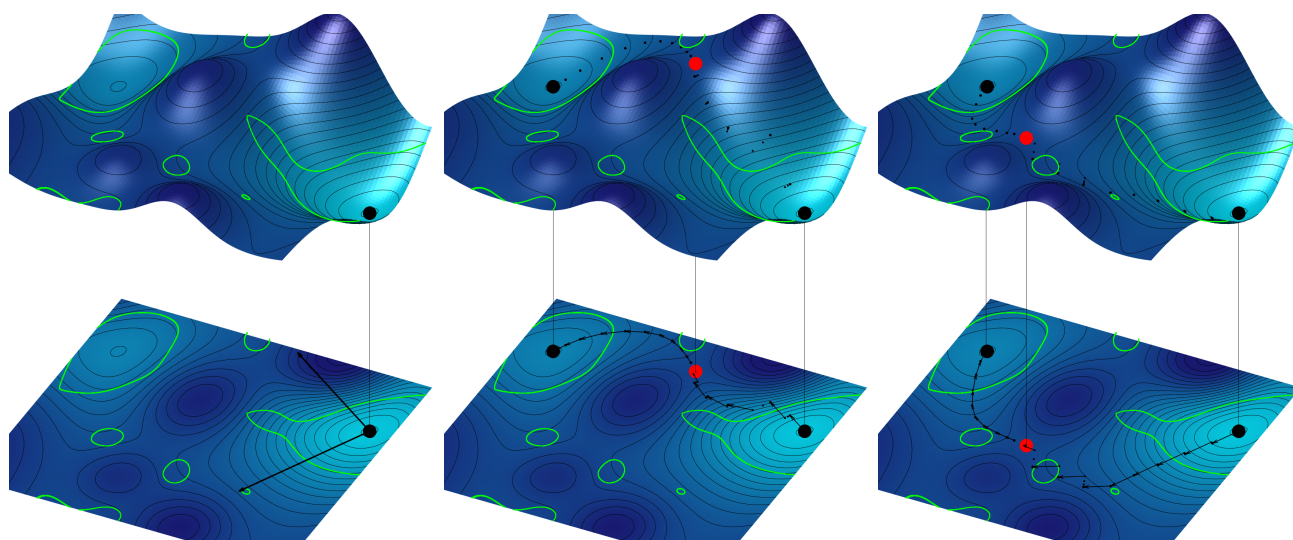
C'est l'étape durant laquelle sont calculés la plus petite valeur propre  $\lambda_{min}$  de la matrice hessienne  $H$  et son vecteur propre associé  $\mathbf{V}_{min}$  :  $\lambda_{min}$  correspond à la plus petite courbure et permet donc de savoir si on est au-dessus ( $\lambda_{min} > 0$ ) ou en-dessous ( $\lambda_{min} < 0$ ) de la ligne d'inflexion et  $\mathbf{V}_{min}$  de savoir quelle est la direction de cette courbure. Ce sera cette direction qui sera suivie pour se rapprocher du point selle.

Ce calcul est réalisé grâce à l'algorithme de Lanczos afin d'éviter de calculer entièrement la matrice hessienne. En pratique, pour les systèmes atomiques, l'algorithme de Lanczos permet de trouver  $\lambda_{min}$  et  $\mathbf{V}_{min}$  en une quinzaine de calculs de force si on a initialement aucune information sur  $\mathbf{V}_{min}$ ,





(a) Schéma représentant les différentes étapes de l'algorithme ARTn



(b) Initialisation : choix de  $\mathbf{V}_{al}$

(c) Chemin 1

(d) Chemin 2

FIGURE 3 – Illustration de ARTn sur une surface à deux dimensions. Chaque petit point noir représente un calcul de force. Les petites flèches représentent les poussées selon le vecteur propre ou selon le vecteur aléatoire. Les lignes d'inflexion sont en vert, elles séparent les deux types de poussées. Ces lignes ne sont *a priori* pas connues mais ont été rajoutées pour aider à la compréhension.

et en 3 ou 4 calculs de force si on démarre d'une bonne approximation de  $\mathbf{V}_{min}$ , ce qui est le cas dans ARTn puisqu'on peut réutiliser sa valeur calculée à l'itération précédente.

Pour une position  $\mathbf{X}$ , l'algorithme de Lanczos permet de résoudre le problème  $[H]\mathbf{V}_{min} = \lambda_{min}\mathbf{V}_{min}$  de manière bien plus rapide qu'en diagonalisant entièrement la matrice  $H$ . L'idée principale de cet algorithme est de calculer les vecteurs d'une base orthonormée  $\{\mathbf{L}_i\}$  judicieusement choisis tels que leur somme contient  $\mathbf{V}_{min}$  lorsque la base est suffisamment grande.

Notons qu'il n'y a pas besoin de connaître entièrement le hessien pour connaître chaque terme  $[H]\mathbf{L}_i$ , puisqu'il suffit d'appliquer les trois étapes suivantes :

- Trouver les nouvelles positions atomiques éloignées d'une faible distance  $dr$  :

$$\mathbf{X}_{L_i} = \mathbf{X} + dr\mathbf{L}_{i-1}$$

- Calculer les forces en cette nouvelle position :

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}_{L_i}) = -\nabla E(\mathbf{X}_{L_i})$$

- Retourner le nouveau vecteur :

$$[H]\mathbf{L}_i = \Delta\mathbf{F} = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{X}_{L_i}) - \mathbf{F}(\mathbf{X})}{dr}$$

Pour une description plus détaillée, notamment sur le choix de la base  $\mathbf{L}_i$ , le lecteur et la lectrice sont invités à lire l'article Ref. [3].

### 3.2 Activation : étape B

C'est l'étape durant laquelle on pousse tous les atomes dans une direction particulière pour "monter" vers le point selle.

- Si on est dans le bassin harmonique, c'est-à-dire sous la ligne d'inflexion, alors cette direction est celle qui a été aléatoirement choisie durant l'initialisation  $\mathbf{V}_{at}$ . Cette direction est conservée jusqu'à sortir du bassin. La norme  $\alpha$  des déplacements imposés est une constante initialement définie par l'utilisateur, typiquement inférieure à 1/5 de la distance interatomique minimum.
- Si on est hors du bassin harmonique, c'est-à-dire au-dessus de la ligne d'inflexion, alors cette direction est celle du vecteur propre  $\mathbf{V}_{min}$ . Ce vecteur propre est réévalué après chaque activation-relaxation du système. La norme du déplacement n'est plus constante mais proportionnelle à la force parallèle  $\mathbf{F}_{\parallel}$ , car elle doit être de plus en plus petite au fur et à mesure que l'on se rapproche du point selle :  $\alpha = \min\left(\alpha_{max}, \frac{|\mathbf{F}_{\parallel}|}{\max(|\lambda_{min}|, 0,5)}\right)$  où  $\alpha_{max}$  et 0,5 sont des protections permettant d'éviter les trop grands déplacements.

### 3.3 Relaxation : étape C

C'est l'étape durant laquelle on relaxe le système dans  $3N_{at}-1$  dimensions. Les positions atomiques sont optimisées par une minimisation dans l'hyperplan orthogonal à la direction d'activation. Durant cette étape, l'énergie du système diminue.

Une relaxation est une méthode permettant de modifier les positions atomiques afin de minimiser l'énergie potentielle d'un système donné et donc d'obtenir des forces nulles sur les atomes le constituant. De nombreux algorithmes existent pour faire cette minimisation, tels que le gradient conjugué [4], BFGS [5] ou encore FIRE [6]. Tous ont pour idée principale de modifier les positions atomiques en suivant les lignes de plus grandes pentes pour l'énergie, c'est-à-dire en suivant les forces. Lors d'une minimisation standard, le système "descend" dans un minimum d'énergie local. Cette minimisation peut être contrainte, c'est-à-dire qu'on ne suit pas les forces mais seulement une composante des forces [7]. Par exemple, lors d'une minimisation orthogonale, le système "tombe" dans le minimum de l'hyperplan orthogonal à une direction choisie. Si cette direction est le vecteur propre de plus basse valeur propre du hessien et est suffisamment proche d'une vallée, alors le système tombe dans la vallée.

A partir d'un ensemble de positions, l'algorithme possède six grandes étapes résumées sur la Fig. 4 :

- étape 1 : Modifier les positions atomiques en suivant la pente, c'est-à-dire  $\mathbf{X}_{\text{new}} = \mathbf{X} + \alpha \nabla E(\mathbf{X})$ . Le coefficient  $\alpha$  modifie l'amplitude du déplacement et dépend généralement de l'algorithme utilisé. Il permet de pondérer le déplacement imposé aux atomes selon que l'on est loin du minimum ( $\alpha$  grand) ou proche du minimum ( $\alpha$  petit). Lorsque l'on effectue une relaxation dans l'hyperplan orthogonal à une direction, alors les positions ne sont modifiées que dans cet hyperplan, c'est-à-dire  $\mathbf{X}_{\text{new}} = \mathbf{X} + \alpha \nabla E(\mathbf{X})_{\perp}$
- étape 2 : L'énergie et les forces sont calculées pour ces nouvelles positions atomiques avec un logiciel extérieur de manière empirique ou *ab initio*. C'est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul.
- étape 3 : On vérifie que l'énergie a bien diminué.
- étape 4 : Deux cas se présentent :
  - Si l'énergie n'a pas diminué, c'est que les positions atomiques ont été trop modifiées entre deux cycles de relaxation. Dans ce cas, le coefficient  $\alpha$  est réduit et le cycle redémarre à l'étape 1.
  - Si l'énergie a diminué, alors le coefficient  $\alpha$  est augmenté pour la prochaine itération. Notons que l'amplitude de l'augmentation et la diminution de  $\alpha$  dépend de l'algorithme et que le facteur 2 utilisé sur la Fig. 4b est totalement arbitraire.
- étape 5 : Les nouvelles positions ayant été acceptées, elles deviennent la nouvelle référence.
- étape 6 : A cette dernière étape du cycle de minimisation, l'algorithme vérifie si cette nouvelle référence, i.e. la structure atomique, est un minimum ou non. Pour cela, on vérifie que les forces sont inférieures au seuil  $\epsilon$  décidé par l'utilisateur en entrée du calcul, c'est-à-dire si  $\nabla E(\mathbf{X}) < \epsilon$ . Lorsque l'on effectue une relaxation dans l'hyperplan orthogonal à une direction, il suffit alors de vérifier que la composante orthogonale est inférieure au seuil, c'est-à-dire si  $\nabla E(\mathbf{X})_{\perp} < \epsilon$ . Si oui, le minimum a été atteint, sinon, on continue de modifier les positions en retournant à l'étape 1. Dans l'algorithme ART, le critère d'arrêt  $\epsilon$  est la force parallèle,  $\nabla E(\mathbf{X})_{\perp} < \nabla E(\mathbf{X})_{\parallel}$  afin de maintenir une convergence aussi rapide pour les deux composantes de la force. En effet, il est inutile de surconverger la relaxation perpendiculaire tant que le système n'a pas autant convergé les forces parallèles.

### 3.4 Chute dans le nouveau bassin harmonique : finalisation

Une fois le point selle atteint, une minimisation standard permet de relaxer le système vers le nouveau minimum adjacent. Cependant, comme les forces sont déjà nulles au point selle, suivre la plus grande pente ne changera rien à l'état du système. Pour cette raison, le système est préalablement poussé selon le vecteur propre,  $\mathbf{X} = \mathbf{X} + \alpha \mathbf{V}_{\text{min}}$ , afin de s'assurer de ne plus être exactement sur le point selle, et donc que les forces ne soient plus nulles. Alors seulement la relaxation du système vers le

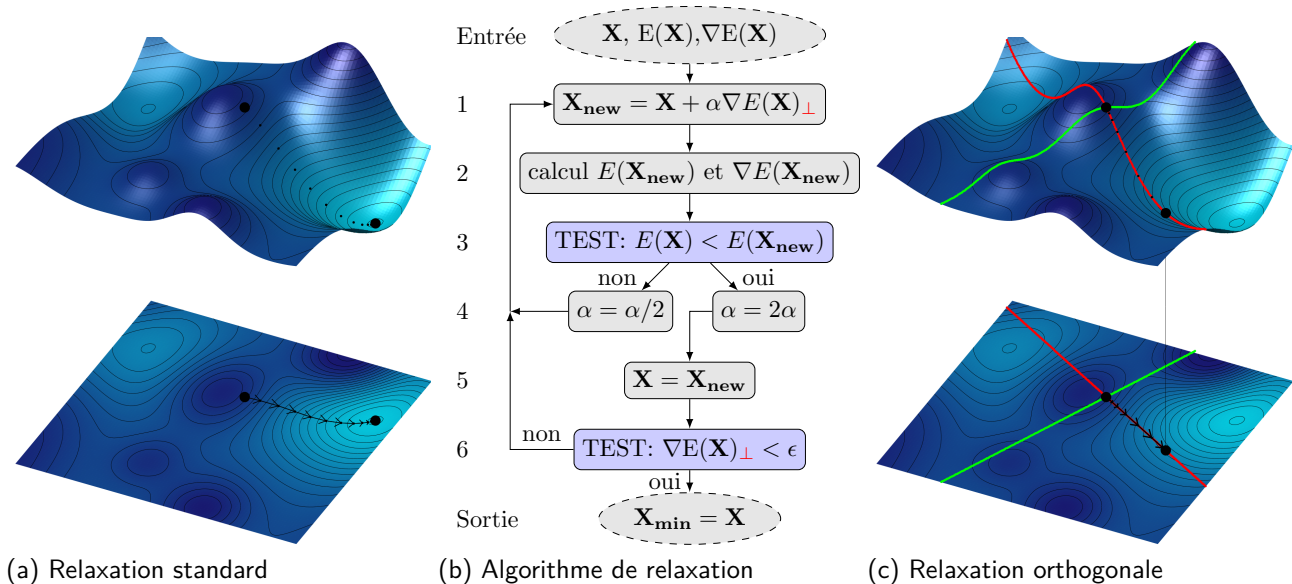


FIGURE 4 – Étapes standards d'une minimisation de l'énergie d'un système atomique. Le symbole  $\perp$  n'est appliqué que pour la relaxation dans l'hyperplan orthogonal à une direction. La relaxation orthogonale au vecteur vert se fait donc dans l'hyperplan rouge de dimension  $3N_{at}-1$  (ici égale 1).

nouveau minimum est réalisée. Si l'utilisateur le désire, à partir du point selle, il peut aussi tirer le système dans la direction opposée au vecteur propre,  $\mathbf{X} = \mathbf{X} - \alpha \mathbf{V}_{\min}$ , pour pouvoir ainsi retomber dans le bassin initial et vérifier la connectivité du chemin trouvé (voir Fig. 5).

A retenir :

- La sortie du minimum d'énergie du système atomique se fait grâce à l'algorithme de Lanczos qui calcule la plus petite valeur propre de la matrice hessienne et son vecteur propre associé  $\mathbf{V}_{\min}$ .
- Dans l'étape d'Activation, l'atome est poussé selon le vecteur propre  $\mathbf{V}_{\min}$  pour atteindre le point selle.
- Dans l'étape de Relaxation, les positions atomiques sont optimisées dans l'hyperplan orthogonal à  $\mathbf{V}_{\min}$ .
- Lors de l'étape de finalisation, depuis le point selle, une dernière poussée dans la direction  $\mathbf{V}_{\min}$  est réalisée pour obtenir le nouveau minimum.

## 4 Exemples

L'algorithme ARTn a déjà montré ses capacités d'exploration de PES associées à une large variété de systèmes décrits par des potentiels empiriques tels que les impuretés [8], les molécules [9], les matériaux amorphes [10, 11, 12, 13], ainsi que l'agrégation et la flexion des protéines [14, 15]. Couplé à des calculs des forces via l'*ab initio* et notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais), il a montré son efficacité sur des nanoparticules [9], la croissance de matériaux (oxydation [16] et siliciuration [17]), la reconstruction de surfaces [9], la diffusion sur des surfaces [18] ou encore pour comprendre les structures métastables de défauts dans les cristaux [3, 19, 20, 21]. Utilisé dans un code Monte Carlo cinétique, il permet, par exemple, d'étu-

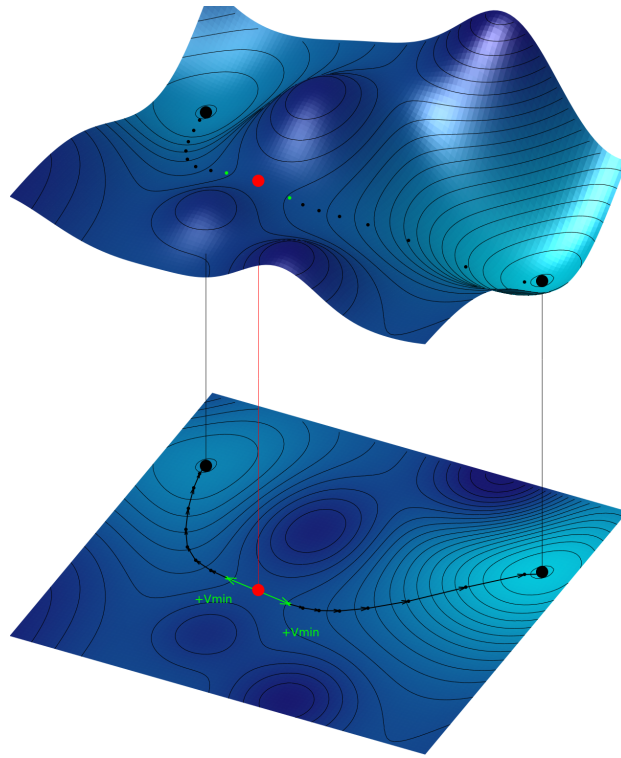


FIGURE 5 – Depuis le point selle (point rouge), la structure est déformée selon  $\pm \mathbf{V}_{\min}$  (flèches vertes), puis relaxée (flèches noires) pour atteindre les minima (gros points noirs) adjacents au point selle. Cela permet de vérifier la connectivité du chemin trouvé.

dier le vieillissement à long terme des défauts intrinsèques [22, 23, 24, 25], et post-irradiation [26, 27] dans les cristaux.

Dans cette section, nous proposons trois exemples expliqués de façon simple afin de bien évaluer les possibilités offertes par ARTn. Il est possible bien sûr de lire les articles cités ci-dessus pour aller plus loin. Les trois exemples sont les suivants :

- l’exploration à l’aveugle de la PES dans un métal, avec la diffusion de l’aluminium sur une marche de surface,
- l’exploration à l’aveugle de la PES dans un matériau covalent désordonné, avec les modifications structurales dans le silicium amorphe,
- une réaction chimique en tant que problème à deux bouts, c’est-à-dire où les réactifs et les produits sont connus mais le chemin de réaction reste à déterminer, avec la chimisorption de l’eau sur une surface de  $\text{WO}_3$ .

Dans tous ces exemples, les forces interatomiques ont été évaluées en *ab initio* dans le cadre de la DFT et calculées avec le logiciel Quantum Espresso 7.0 [28] (voir [3, 19]).

#### 4.1 Diffusion de l’aluminium sur une marche de surface

Cet exemple montre comment utiliser ART pour explorer le paysage énergétique entourant une marche monoatomique d’aluminium  $\langle 111 \rangle$  représentée sur la Fig. 6 en haut à droite. Une direction aléatoire est donnée à l’atome au bord de la marche (en bleu foncé). ARTn retourne alors le point selle et la structure finale trouvés. Ensuite une nouvelle direction aléatoire est donnée. L’exploration a été arrêtée lorsque cinquante évènements atomiques ont été trouvés. Pour les cinquante directions aléatoires utilisées, certains des évènements trouvés sont identiques : même état de transition et même état final. Sans compter ces doublons, la bibliothèque complète d’évènements possibles centrés sur cet atome contient donc une trentaine d’évènements topologiquement différents. La Figure 6

montre un échantillon de cette bibliothèque correspondant aux cinq trajectoires de diffusion de l'atome central sans mécanisme d'échange ainsi que le nombre de calculs de force (Nf) correspondant nécessaires pour atteindre l'état de transition et l'état final. Les énergies relatives par rapport au point de départ de l'état de transition et de l'état final sont données en électron-volt (eV). En moyenne, il faut environ 150 calculs de force pour converger vers un point selle avec une précision de 0,05 eV/Å.

Chaque calcul de force a été réalisé dans une boîte de simulation orthorombique ( $a=b=22,86$  Å), représentée sur la Fig. 6, contenant 284 atomes d'aluminium répartis en 4 couches de  $8 \times 8$  atomes plus les  $3 \times 8 + 4$  atomes de la marche et un vide de 15 Å. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée avec la fonctionnelle PBE, un pseudopotential ultrasoft et les fonctions d'onde décrites par des ondes planes d'énergies inférieures à 12 Ry et en centre de zone de Brillouin uniquement.

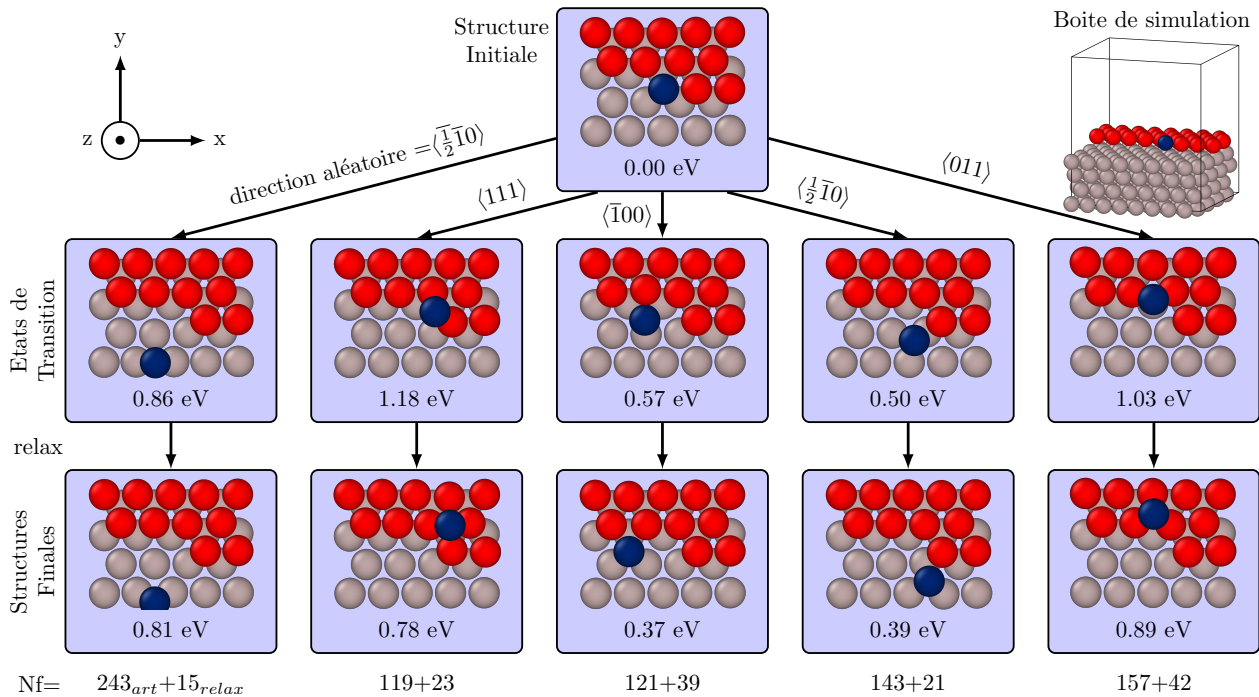


FIGURE 6 – Échantillon de la bibliothèque d'évènements possibles pour une surface d'aluminium  $\langle 111 \rangle$  avec une marche monoatomique (en rouge). L'atome central de chaque évènement est en bleu et la direction du déplacement aléatoire qui lui est imposée est indiquée au-dessus des flèches. Pour chaque direction, sont représentées les structures atomiques de l'état de transition et de l'état final obtenu après relaxation avec leurs énergies respectives relativement à l'énergie du point de départ et le nombre de calculs de forces nécessaires pour les atteindre (Nf).

## 4.2 Modifications structurales du silicium amorphe

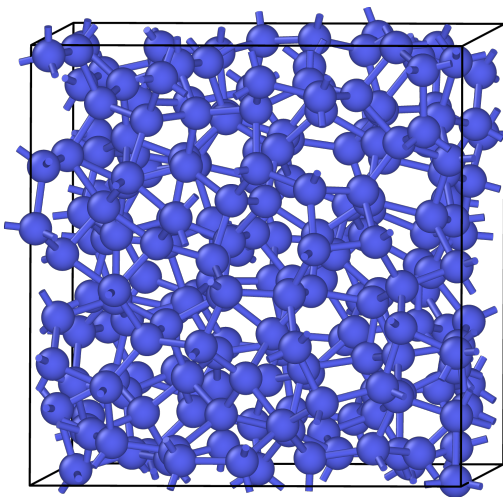
Générer une structure de silicium amorphe par simulation reste un problème complexe. Pour cela, il n'existe pas de procédure standard qui permette d'obtenir de façon sûre une structure représentative de la réalité, c'est-à-dire reproduisant les propriétés issues de caractérisations expérimentales. L'objectif de cet exemple est de démontrer que ARTn arrive à générer ce type de structure en bon accord avec les propriétés expérimentales.

Le silicium amorphe est extrêmement stable avec un point de fusion de plus de 1000 K, c'est-à-dire que la structure initiale ne peut pas être facilement modifiée vers une structure plus stable. D'un point de vue thermodynamique, cela signifie la non existence d'évènements atomiques dont les barrières d'énergie sont plus faibles que la température et qui mènent à des structures plus stables.

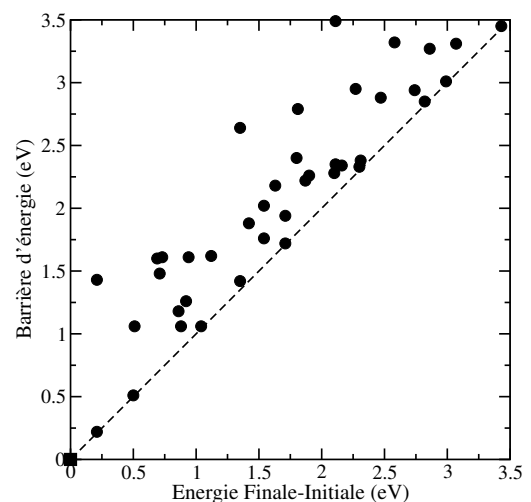
La structure choisie comme initiale représentée Fig. 7a est extraite de [29]. Elle résulte d'une simulation de dynamique moléculaire, dans laquelle on est parti d'une structure cristalline que l'on a montée à haute température pour ensuite la refroidir avec une certaine vitesse. Pour cette dernière étape, on parle de trempe. Cette simulation a été réalisée avec un potentiel empirique généré par apprentissage automatique dans une supercellule de 216 atomes. Pour vérifier la stabilité de la structure amorphe obtenue après la trempe, chaque atome a été choisi à tour de rôle et un déplacement aléatoire lui a été imposé ainsi qu'à ses premiers voisins pour passer au-dessus de la ligne d'inflexion de la PES. En effet, comme un évènement atomique reste local, c'est-à-dire qu'il n'implique pas de modification du réseau de liaisons covalentes de plus d'une dizaine d'atomes, chaque direction aléatoire peut être restreinte sur un atome et ses voisins afin d'éviter d'échantillonner des dimensions de la PES qui ne sont pas physiquement reliées (deux atomes distants par exemple). Les énergies des points selles trouvés sont représentées à la Fig. 7b en fonction de l'énergie de l'état final. On peut voir que la plupart des barrières sont supérieures à 1 eV, et qu'aucune d'entre elles ne permet d'aboutir à une structure plus stable (il n'y a aucun point sous la ligne pointillée).

Notons que, dans cet exemple, l'exploration a été stoppée après la découverte d'une trentaine d'évènements. Ce nombre est évidemment très petit par rapport à la dimension de la PES ( $3 \times 216$ ) et pour obtenir un échantillonnage aussi complet que possible, plusieurs dizaines de directions aléatoires devraient être testées pour chacun des atomes. Pour information, ce travail exhaustif d'identification de configurations a déjà été réalisé, dans Ref. [27] par exemple, dans ce cas avec des potentiels empiriques beaucoup plus rapides que la DFT pour calculer les forces.

Ici, les forces ont été calculées en centre de zone de Brillouin uniquement et l'énergie des ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes est inférieure à 20 Ry. Chaque évènement atomique requiert en moyenne 205 calculs de force pour atteindre un état de transition et 73 pour relaxer vers l'état final, ce qui est beaucoup plus important que dans l'exemple précédent, car les déplacements atomiques sont plus importants ( $>3,5 \text{ \AA}$ ). Contrairement à l'exemple précédent, l'exploration subit un taux d'échecs de 4% essentiellement liés à la non connectivité entre l'état de transition et l'état initial, ce qui est très faible en comparaison des autres méthodes de recherche de points selles [30].



(a) Structure initiale du silicium amorphe



(b) Énergies des états de transition et états finaux (ronds noirs). L'état initial est pris comme référence (carré noir).

FIGURE 7 – Vérification de la stabilité du silicium amorphe par un calcul des évènements atomiques possibles.

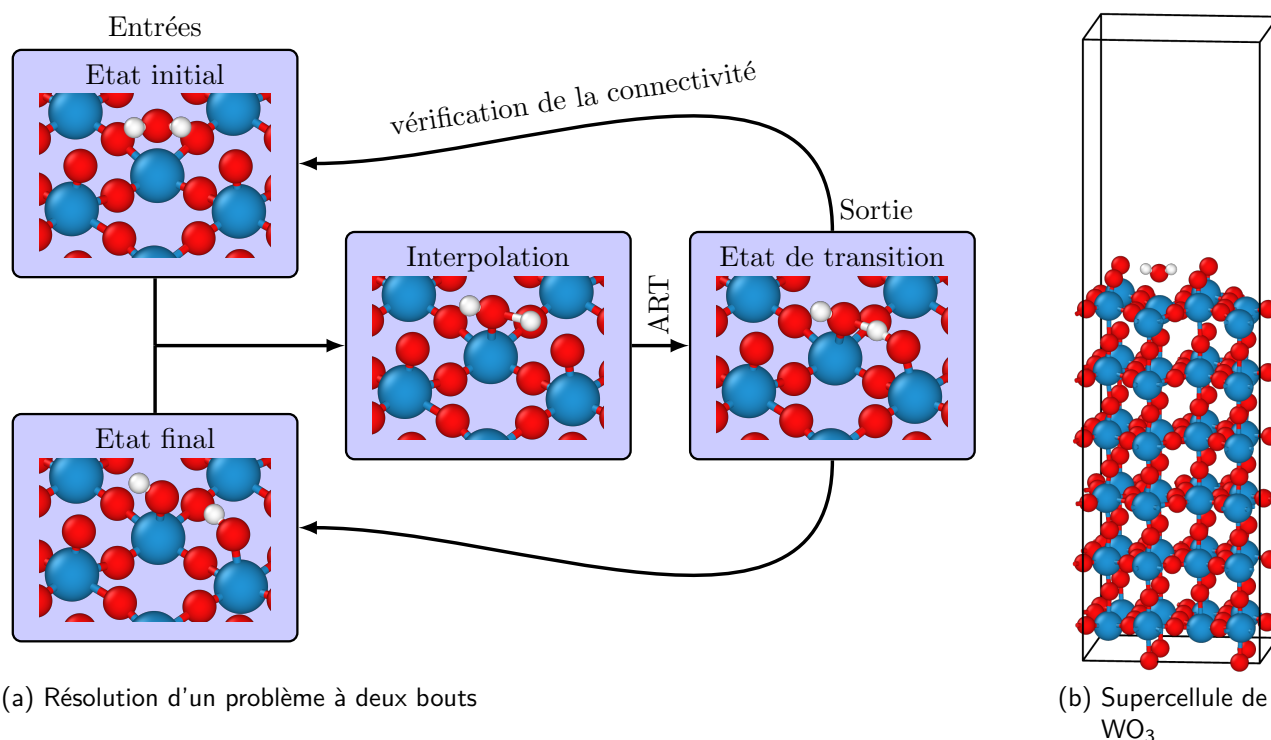


FIGURE 8 – Méthode utilisée pour résoudre un problème à deux bouts : exemple sur la chimisorption de l'eau sur une surface (100) d'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ .

### 4.3 Chimisorption de l'eau sur $\text{WO}_3$

Lorsque l'état final de la réaction, c'est-à-dire le produit de réaction, est connu, il est possible de faire sauter certaines étapes à l'algorithme afin de décroître les temps de calcul. En effet, dans ce cas, il n'est plus nécessaire d'explorer la PES aléatoirement puisqu'on connaît a priori la localisation du point selle. Il suffit donc d'appliquer la méthode ART à partir d'un état de transition dont la structure est obtenue grâce à une interpolation entre les positions atomiques initiales et finales.

Dans l'exemple présenté ici, l'état initial connu est une molécule d'eau physisorbée au-dessus d'un atome de tungstène, et l'état final, lui aussi connu, est la même molécule chimisorbée par la surface dans un état dissocié, tel qu'indiqué sur la Fig. 8. La configuration interpolée choisie pour démarrer la recherche et la caractérisation rapide du point selle de la réaction de surface est le centre de ces deux configurations (aux termes des positions atomiques moyennes). Elle est ensuite raffinée par ART jusqu'à ce que les forces soient toutes inférieures à  $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Environ 280 calculs de forces sont nécessaires pour atteindre ce niveau de convergence. Le même calcul avec les algorithmes CI-NEB classiques exige entre 5 et 10 fois plus de calcul de force, selon les paramètres, pour une précision moindre. Des comparaisons sont données dans [19]. Pour finir, on peut vérifier que le point selle trouvé est bien à cheval entre l'état final et l'état initial donnés en entrée par une simple relaxation après avoir poussé selon  $\pm \mathbf{V}_{\min}$ .

Notons qu'il y a de nombreuses possibilités pour diminuer encore plus le coût des calculs. Par exemple l'*Image Dependent Pair Potential* (IDPP) [31] permet de démarrer d'une structure interpolée plus réaliste en évitant les collisions, ou encore la possibilité de calculer analytiquement le vecteur propre sans passer par Lanczos dans le cas de réactions symétriques [20].



A retenir :

- ARTn permet d'explorer une PES avec des potentiels empiriques ou en DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité).
- L'exploration est réalisée à partir d'une configuration atomique donnée et peut être aléatoire ou dans des directions définies par l'utilisateur.
- ARTn permet de résoudre les problèmes à deux bouts.

## Conclusion

La technique d'activation et de relaxation a été expliquée et appliquée sur différents exemples. C'est aujourd'hui une des techniques les plus efficaces connues pour explorer les paysages énergétiques des configurations atomiques tout en trouvant les états de transition entre minima. Elle ne nécessite que le calcul des forces interatomiques, ce qui peut être fait empiriquement ou quantiquement via les couplages actuels avec LAMMPS [32] et Quantum Espresso. Le couplage avec d'autres logiciels ne demande que peu d'investissement. La résolution des problèmes à un bout (exploration de la PES) ou à deux bouts se fait avec le même programme dont le paramètre principal est la taille maximale des déplacements imposés lors de chaque activation. Comme tout algorithme d'exploration, ce paramètre peut être diminué pour réduire le taux d'échecs, avec pour compromis des explorations plus coûteuses. D'autres améliorations de l'algorithme peuvent s'avérer utiles, comme notamment le choix plus subtil des directions aléatoires de telle sorte à ce qu'elles soient éloignées l'une de l'autre sur une hypersphère afin d'éviter les doublons d'évènements ou encore guidées quand l'utilisateur souhaite explorer plus en détails une région en particulier.

ART peut aussi naturellement s'appliquer à toute autre fonction à plusieurs variables dont il faut trouver les points selles. Toutefois une connaissance de la fonction est conseillée afin d'éviter des choix aberrants de directions aléatoires initiales.

Le code[33] est disponible gratuitement sur demande aux auteurs ou peut être téléchargé directement sur le site dédié : <https://gitlab.com/mammasmias/artn-plugin> (ARTn est alors un module d'extension pour des codes de modélisation de la structure atomique des matériaux).

## Glossaire

**ARTn** ; *ARTn*

ARTn, qui signifie Activation-Relaxation Technique nouveau, est une méthode de simulation utilisée pour explorer une surface d'énergie potentielle d'une structure atomique. Elle permet la recherche des points selles et de caractériser les cinétiques des dynamiques atomiques.

**Minimum** ; *Minimum*

Un minimum d'énergie dans un système atomique fait référence à un état stable, c'est à dire bas en énergie, que le système peut atteindre. Le minimum d'énergie représente une configuration atomique où les atomes sont dans un arrangement stable, susceptible d'être observée expérimentalement. Dans le contexte de la surface d'énergie potentielle, le minimum d'énergie correspond à une vallée dans la surface d'énergie potentielle.

**Point selle** ; *Saddle point*

Un point selle est un état situé entre deux points de minimum d'énergie, représentant une transition lorsque le système passe d'un état stable à un autre. Il joue un rôle essentiel dans les réactions

chimiques et les diffusions atomiques en reliant deux vallées de la surface d'énergie potentielle. Lorsqu'une réaction chimique ou une diffusion atomique se produit, le système doit alors franchir un point selle sur la surface d'énergie potentielle pour passer d'un minimum d'énergie à un autre.

**Barrière d'activation** ; *Activation barrier*

La barrière d'activation d'un mécanisme réactionnel atomique est l'énergie minimale requise pour passer de l'état initial à l'état final, en franchissant le point selle. Sa valeur est calculée entre l'énergie déterminée pour le minimum initial et l'énergie au point selle. Elle renseigne sur l'énergie à fournir pour qu'une réaction puisse se produire ou qu'une structure puisse évoluer.

**Activation** ; *Activation*

Opération consistant à déplacer ou pousser les atomes dans une direction sur la surface d'énergie potentielle.

**Relaxation** ; *Relaxation*

Opération consistant à déplacer les atomes dans l'hyperplan orthogonal à une direction donnée, ici  $\mathbf{V}_{\min}$ , afin de minimiser l'énergie d'un système atomique donné, c'est à dire avoir des forces nulles dans cet hyperplan.

## Sigles, notations et symboles

Symbole	Description	Unité
PES	Potential Energy Surface	
DFT	Density Functional Theory	
$N_{at}$	Nombre total d'atomes	
$[H]$	Matrice hessienne	eV/Å <sup>2</sup>
$\lambda_{min}$	Plus petite valeur propre de la matrice hessienne	eV/Å <sup>2</sup>
$\mathbf{V}_{\min}$	Vecteur propre associé à $\lambda_{min}$	Å
$\mathbf{V}_{al}$	Vecteur aléatoire	Å
$\mathbf{F}$	Vecteur force opposé au gradient d'énergie	eV/Å
$\mathbf{F}_{\parallel}$	Composante de $\mathbf{F}$ parallèle au vecteur de poussée	eV/Å
$\mathbf{F}_{\perp}$	Composante de $\mathbf{F}$ perpendiculaire au vecteur de poussée	eV/Å
$N_{min}$	Nombre de minima sur la surface d'énergie potentielle	
$k_B$	Constante de Boltzmann	m <sup>2</sup> kg.s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$\omega$	Fréquence de vibration	THz

## Sources bibliographiques

- [1] G. T. BARKEMA et N. MOUSSEAU. « Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems ». In : *Phys. Rev. Lett.* 77.21 (1996), p. 4358-4361. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.4358.
- [2] R. MALEK et N. MOUSSEAU. « Dynamics of Lennard-Jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique ». In : *Phys. Rev. E* 62 (2000), p. 7723-7728. DOI : 10.1103/PhysRevE.62.7723.

- [3] A. JAY, M. GUNDE, N. SALLES, M. POBERŽNIK, L. MARTIN-SAMOS, N. RICHARD, S. DE GIRONCOLI, N. MOUSSEAU et A. HÉMERICK. « Activation-Relaxation Technique : An efficient way to find minima and saddle points of potential energy surfaces ». In : *Comp. Mat. Sci.* 209 (2022), p. 111363. DOI : 10.1016/j.commatsci.2022.111363.
- [4] M. R. HESTENES et E. STIEFEL. « Methods of conjugate gradients for solving linear systems ». In : *Journal of research of the National Bureau of Standards* 49 (1952), p. 409-435. DOI : 10.6028/jres.049.044.
- [5] C. G. BROYDEN. « The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations ». In : *IMA Journal of Applied Mathematics* 6.1 (1970), p. 76-90. ISSN : 0272-4960. DOI : 10.1093/imamat/6.1.76.
- [6] E. BITZEK, P. KOSKINEN, F. GÄHLER, M. MOSELER et P. GUMBSCH. « Structural Relaxation Made Simple ». In : *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), p. 170201. DOI : 10.1103/PhysRevLett.97.170201.
- [7] C. H. BENNETT. « Molecular Dynamics and Transition State Theory : The Simulation of Infrequent Events ». In : *ACS Symp. Series.* 46 (1977), p. 63-97. DOI : 10.1021/bk-1977-0046.ch004.
- [8] M. C. MARINICA, F. WILLAIME et N. MOUSSEAU. « Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron ». In : *Phys. Rev. B* 83.9 (2011), p. 094119. DOI : 10.1103/PhysRevB.83.094119.
- [9] E. MACHADO-CHARRY, L K BÉLAND, D CALISTE, L GENOVESE, T DEUTSCH, N MOUSSEAU et P POCHE. « Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique ». In : *J. Chem. Phys.* 135 (2011), p. 034102. DOI : 10.1063/1.3609924.
- [10] G. T. BARKEMA et N. MOUSSEAU. « Identification of Relaxation and Diffusion Mechanisms in Amorphous Silicon ». In : *Phys. Rev. Lett.* 81.9 (1998), p. 1865-1868. DOI : 10.1103/PhysRevLett.81.1865.
- [11] H. KALLEL, N. MOUSSEAU et F. SCHIETTEKATTE. « Evolution of the Potential-Energy Surface of Amorphous Silicon ». In : *Phys. Rev. Lett.* 105.4 (2010), p. 045503. DOI : 10.1103/PhysRevLett.105.045503.
- [12] D. RODNEY et C. SCHUH. « Distribution of Thermally Activated Plastic Events in a Flowing Glass ». In : *Phys. Rev. Lett.* 102.23 (2009), p. 235503. DOI : 10.1103/PhysRevLett.102.235503.
- [13] Y. FAN, T. IWASHITA et T. EGAMI. « Energy landscape-driven non-equilibrium evolution of inherent structure in disordered material ». In : *Nat. Comm.* 8.1 (2017), p. 15417. ISSN : 2041-1723. DOI : 10.1038/ncomms15417.
- [14] G. WEI, N. MOUSSEAU et P. DERREUMAUX. « Exploring the early steps of aggregation of amyloid-forming peptide KFFE ». In : *J. Phys. Cond. Matter.* 16.44 (2004), S5047. ISSN : 0953-8984. DOI : 10.1088/0953-8984/16/44/002.
- [15] J. F. ST-PIERRE et N. MOUSSEAU. « Large loop conformation sampling using the activation relaxation technique, ART-nouveau method ». In : *Proteins Structure, Function, and Bioinformatics* 80.7 (2012), p. 1883-1894. DOI : 10.1002/prot.24085.
- [16] N. SALLES, N. RICHARD, N. MOUSSEAU et A. HEMERYCK. « Strain-driven diffusion process during silicon oxidation investigated by coupling density functional theory and activation relaxation technique ». In : *J. Chem. Phys.* 147 (2017), p. 054701. DOI : 10.1063/1.4996206.

- [17] C. JARA DONOSO, A. JAY, J. LAM, J. MÜLLER, G. LARRIEU, G. LANDA, C. BONGIORNO, A. LA MAGNA, A. ALBERTI et A. HÉMERYCK. « A comprehensive atomistic picture of the as-deposited Ni-Si interface before thermal silicidation process ». In : *Appl. Surf. Sc.* 631 (2023), p. 157563. DOI : 10.1016/j.apsusc.2023.157563.
- [18] J. R. DE LILE et N. MOUSSEAU. « Diffusion of oxygen vacancies formed at the anatase (101) surface : An activation-relaxation technique study ». In : *Phys. Rev. Mater.* 7 (3 2023), p. 034602. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.7.034602.
- [19] A. JAY, C. HUET, N. SALLES, M. GUNDE, L. MARTIN-SAMOS, N. RICHARD, G. LANDA, V. GOIFFON, S. DE GIRONCOLI, A. HÉMERYCK et N. MOUSSEAU. « Finding Reaction Pathways and Transition States : r-ARTn and d-ARTn as an Efficient and Versatile Alternative to String Approaches ». In : *J. Chem. Theory Comput.* 16 (10 2020), p. 6726-6734. DOI : 10.1021/acs.jctc.0c00541.
- [20] A. JAY, A. HÉMERYCK, F. CRISTIANO, D. RIDEAU, P.L. JULLIARD, V. GOIFFON, A. LEROCH, N. RICHARD, L. MARTIN-SAMOS et S. DE GIRONCOLI. « Clusters of Defects as a Possible Origin of Random Telegraph Signal in Imager Devices : a DFT based Study ». In : *Simul. Semicond. Proc. and Devices* (2021), p. 128-132. DOI : 10.1109/SISPAD54002.2021.9592553.
- [21] P.L. JULLIARD, A. JAY, M. GUNDE, N. SALLES, F. MONSIEUR, N. GUITARD, T. CABOUT, S. JOBLOT, L. MARTIN-SAMOS, D. RIDEAU, F. CRISTIANO et A. HEMERYCK. « Kinetic Monte Carlo for Process Simulation : First Principles Calibrated Parameters for BO2 ». In : *Simul. Semicond. Proc. and Devices* (2021), p. 219-223. DOI : 10.1109/SISPAD54002.2021.9592580.
- [22] S. MAHMOUD et N. MOUSSEAU. « Long-time point defect diffusion in ordered nickel-based binary alloys : How small kinetic differences can lead to completely long-time structural evolution ». In : *Materialia* 4 (2018), p. 575-584. DOI : 10.1016/j.mtla.2018.11.013.
- [23] P. BROMMER, L.K. BÉLAND, J.F. JOLY et N. MOUSSEAU. « Understanding long-time vacancy aggregation in iron : A kinetic activation-relaxation technique study ». In : *Phys. Rev. B* 90.13 (2014), p. 134109. DOI : 10.1103/PhysRevB.90.134109.
- [24] M. TROCHET, L.K. BELAND, J.F. JOY, P. BROMMER et N. MOUSSEAU. « Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method ». In : *Phys. Rev. B* 91 (2015), p. 224106. DOI : 10.1103/PhysRevB.91.224106.
- [25] O. A. RESTREPO, C.S. BECQUART, F. EL-MELLOUHI, O. BOUHALI et N. MOUSSEAU. « Diffusion mechanisms of C in 100, 110 and 111 Fe surfaces studied using kinetic activation-relaxation technique ». In : *Acta Mater.* 136 (2017), p. 303-314. DOI : 10.1016/j.actamat.2017.07.009.
- [26] L.K. BÉLAND, Y. ANAHORY, D. SMEETS, M. GUIHARD, P. BROMMER, J-F. JOLY, J-C. POTHIER, L J. LEWIS, N. MOUSSEAU et F. SCHIETTEKATTE. « Replenish and Relax : Explaining Logarithmic Annealing in Ion-Implanted c-Si ». In : *Phys. Rev. Lett.* 111.10 (2013), p. 105502. DOI : 10.1103/PhysRevLett.111.105502.
- [27] A. JAY, M. RAINE, N. RICHARD, N. MOUSSEAU, V. GOIFFON, A. HÉMERYCK et P. MAGNAN. « Simulation of Single Particle Displacement Damage in Silicon-Part II : Generation and Long-Time Relaxation of Damage Structure ». In : *IEEE Trans. Nucl. Sc.* 64 (2017), p. 141-148. DOI : 10.1109/TNS.2016.2628089.

- [28] P. GIANNOZZI, O. ANDREUSSI, T. BRUMME, O. BUNAU, M. BUONGIORNO NARDELLI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, M. COCOCCIONI, N. COLONNA, I. CARNIMEO, A. DAL CORSO, S. de GIRONCOLI, P. DELUGAS, R.A. DiSTASIO, A. FERRETTI, A. FLORIS, G. FRATESI, G. FUGALLO, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, Giustino. F., T. GORNI, J. JIA, M. KAWAMURA, H-Y KO, A. KOKALJ, E. KÜÇÜKBENLİ, M. LAZZERI, M. MARSILI, N. MARZARI, F. MAURI, N.L. NGUYEN, H-V. NGUYEN, A. OTERO-DE-LA-ROZA, L. PAULATTO, S. PONCÉ, D. ROCCA, R. SABATINI, B. SANTRA, M. SCHLIPF, A.P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, I. TIMROV, T. THONHAUSER, P. UMARI, N. VAST, X. WU et S. BARONI. « Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO ». In : *J. Phys. Cond. Matter.* 29.46 (2017), p. 465901. DOI : 10.1088/1361-648x/aa8f79.
- [29] R. LOT, L. MARTIN-SAMOS, S. DE GIRONCOLI et A. HÉMERYCK. « Developing a Neural Network potential to investigate interface phenomena in solid-phase epitaxy ». In : *IEEE 16th Nanotech. Mat. Dev. Conf.* (2021), p. 1-5. DOI : 10.1109/NMDC50713.2021.9677541.
- [30] G. HENKELMAN. Benchmark on saddle point search. URL : <http://optbench.org/>.
- [31] S. SMIDSTRUP, A. PEDERSEN, K. STOKBRO et H. JØNSSON. « Improved initial guess for minimum energy path calculations ». In : *J. Chem. Phys.* 140 (2014), p. 214106. DOI : 10.1063/1.4878664.
- [32] S. PLIMTON. « Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics ». In : *J. Chem. Phys.* 117 (1995), p. 1-19. DOI : 10.1006/jcph.1995.1039. URL : <http://lammps.sandia.gov>.
- [33] M. POBERŽNIK, M. GUNDE, N. SALLES, A. JAY, A. HEMERYCK, N. RICHARD, N. MOUSSEAU et L. MARTIN-SAMOS. « pARTn : A plugin implementation of the Activation Relaxation Technique nouveau that takes over the FIRE minimisation algorithm ». In : *Comp. Phys. Comm.* 295 (2024), p. 108961. ISSN : 0010-4655. DOI : 10.1016/j.cpc.2023.108961.