

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE POUR SIMULER LA TEMPERATURE DE SURFACE DE PLATINE

FILIERE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : GENIE CHIMIQUE

INTITULE: THERMO FLUIDE

Année 2008

Par

M^{elle} KOLLI MOUNIRA

Directeur de mémoire:

M.C BENHAMZA M. E. H.

Devant le Jury :

H. SATHA	Professeur Univ. 08 Mai 45 Guelma	Président
M.E.H.BENHAMZA	M.de conférences Univ.08 Mai 45 Guelma	Rapporteur
D KHATMI	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
A.MEDDOUR	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur

Q

Mes parents,

Mes frères : Karim , Yahya

Mes sœurs : Hadjira, Samra, Ramla et Kouda

Tous mes proches : Mohamed et Schayema

Tous mes amis,

Tous ceux qui m'ont aidé et encouragé.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur M.E.H.BENHAMZA professeur à l'université de Guelma pour avoir dirigé ce travail et pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur K.ZANETTE d'avoir dirigé cette thèse. Et tous ses efforts qui m'aider à réaliser ce modeste travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BOUKERECHA professeur de l'universitaire de son soutien.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury : Monsieur HAMID SATHA, Monsieur A.MEDDOUR, Monsieur D KHATMI.

Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants qui ont participé à notre formation durant l'année théorique.

Enfin, je remercie Monsieur BENDJABALLAH M, Monsieur MILLI et Monsieur TEGUICHE qui nous donnent leur aide.

Résumé

L'objet de ce travail est d'étudier, comprendre, et enfin utiliser la dynamique moléculaire pour calculer les propriétés thermodynamiques d'une surface solide de Pt. Il faudra donc examiner la possibilité d'utiliser les atomes fantômes qui permettent de contrôler la température de cette surface solide. On assumera que la surface solide consiste de trois couches d'atomes réelles de Pt, une couche de atomes fantôme en dehors de 3 couches réelles et une couche des atomes fixes. Les atomes fantômes modèlent la grande partie des atomes réels du solide. Et ces atomes sont reliés entre eux par des ressorts. La force d'interaction parmi les atomes de Pt est une force harmonique. Leur arrangement spatial suit le réseau cristallin FCC (111). D'autres métaux de même structure ont été testés.

Les propriétés thermodynamiques de cette surface solide : l'énergie interne, l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, la température et la pression sont calculées à partir d'un programme s'écrit en Fortran 90. On constate que ces propriétés sont des quantités fluctuantes. Ce phénomène de fluctuations est un processus naturel dû au mouvement continu de atomes du système et aux interactions harmoniques de chaque atome avec ces atomes voisins. Les positions et les vitesses de chaque atome sont continuellement changées. Lorsqu'on augmente le nombre des atomes, ces fluctuations diminuent de plus en plus grâce à l'augmentation des interactions entre les atomes. L'énergie interne du système est liée au nombre de atomes et à la température imposée c'est-à-dire toute augmentation de la température (où nombre du atomes) conduit à une augmentation de l'énergie interne et vice versa. La comparaison entre les résultats des différents métaux montre qu'il n'existe aucune différence dans les différentes énergies et pression. Le Pt atteint l'équilibre rapidement que l'or et moins rapide que l'Aluminium, Iridium, Nickel, Cuivre et Rhodium.

D'après cette étude, on remarque que la méthode de Langevin donne un bon résultat pour contrôler la température.

Mots clés : la dynamique moléculaire, le réseau cristallin, méthode de Langevin., la simulation moléculaire.

Abstract

The object of this work is to study, to understand and finally to use molecular dynamics simulation of solid surface. It will be necessary to examine therefore the possibility to use the atoms phantom which allows controlling the temperature of the solid. We will assume that the solid surface consists of three layers of Pt real atom, a layer of phantom atoms outside of 3 layers and a layer of the atoms fixed. The phantom atoms model the infinitely wide bulk solid kept. Connection between atoms is realized by springs. The interaction force among the Pt atoms is a harmonic force. Their spatial arrangement follows the FCC (111) crystal lattice.

The thermodynamic properties of this solid surface, such as: the internal energy, the potential energy, the kinetic energy, the temperature and the pressure are calculated from a program written in Fortran 90. These properties are fluctuating quantities; this phenomenon is a natural process due to atoms' continuous movement of the system and to harmonic interactions of each atom with their neighboring atoms. The positions and the velocity of every atom are changed continually. The increase of the atoms' number, these fluctuations decrease due to the increase of the interactions between the atoms. The internal energy of the system is related to atoms' number and to desired temperature; i.e. all increase in temperature (or the number of atoms) leads to an increase of the internal energy and vice-versa.

According to this study, it is noticed that the Langevin method gives good results in controlling solid surface temperature.

Other metals have been tested; the results show no difference in different energies and pressure. The Pt reaches the equilibrium quickly that Au and less fast than the Al, Ir, Ni, Cu and Rh.

Key words: the molecular dynamics, the crystal lattice, Langevin method, the molecular simulation

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة و فهم ثم استعمال ديناميك الحركة من اجل حساب الخصائص الترموديناميكية للسطح الصلب من البلاتين. اذن من الضروري معاينة امكانية استعمال الذرات الشبح التي تسمح بمراقبة درجة حرارة هذا السطح. من اجل هذا قمنا باعتبار هذا السطح انه يتالف من ثلاث طبقات من الذرات الحقيقية و طبقة من الذرات الشبح التي تتموقع خارج هذه الطبقات الحقيقية و طبقة من الذرات الثابتة. هذه الذرات ترتبط فيما بينها بواسطة نوابض، قوى التأثير ما بين ذرات البلاتين هي قوى توافقية. هذه الذرات تتموضع بشكل يوافق الشبكة البلورية. معادن اخرى ذات نفس البنية الداخلية قد عولجت.

نقوم بحساب الخصائص الترموديناميكية لهذا السطح: الطاقة الحركية، الطاقة الكامنة، الطاقة الكلية، درجة الحرارة و الضغط عن طريق برنامج مكتوب بالفورترن 90 .

نتائج هذا البرنامج تثبت ان هذه الخصائص هي خصائص متذبذبة (اهتزازية)، هذه الاخيرة هي ظاهرة طبيعية ناتجة عن الحركة الدائمة للذرات و التأثير التوافقي ما بين الذرات.

ان الطاقة الداخلية للنظام مرتبطة مباشرة بعدد الذرات و بدرجة الحرارة المطبقة عليه، بحيث كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما زادت الطاقة الداخلية و العكس صحيح.

اثبتت نتائج دراسة المعادن الاخرى انه لا يوجد فرق في الطاقة الداخلية لهذه المعادن مقارنة مع الطاقة الداخلية للبلاتين و ان طريقة "لنجف" صالحة ليس فقط من اجل البلاتين بل ايضا من اجل هذه المعادن.


Figures	Pages
Figure I-1: Réseau et base d'une structure cristalline, $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$, $(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3)$ sont les couples de vecteurs, Les points  sont la base.....	4
Figure I-2: Exemple de repérage dans un réseau. La maille élémentaire est ici matérialisée en rouge. Les trois axes (X, Y, Z) sont parallèles aux arêtes de la maille élémentaire, et les coordonnées des atomes (boules bleues) sont entières.....	5
Figure I-3: la maille tridimensionnelle.....	7
Figure I-4: La structure CFC, les plans compacts sont indiqués par les lignes en traits interrompus.....	10
Figure I-5: Les couches compactes de la structure CFC avec l'empilement des sphères dans la séquence ABC.....	10
Figure I-6: Vecteurs primitifs du réseau CFC.....	10
Figure I-7: indice de quelques plans importants d'un cristal cubique : (100), (010), (011), (111), (001).....	11
Figure II-1 : Domaine de simulation de l'évaporation et de condensation.....	14
Figure II-2 : Evaporation, la température de la surface solide et de l'argon à $T=300\text{K}$	15
Figure II-3 : Evaporation, la température de la surface solide et de l'argon à $T=150\text{K}$	15
Figure II-4 : La température de la surface solide et de l'argon – condensation- surface solide à $T=110\text{K}$	16
Figure II-5 : Système de simulation de nucléation.....	17
Figure II-6 : Variation de la température et de la pression en fonction du temps.....	17
Figure II-7: Le modèle masses-ressorts.....	19
Figure III-1 : Représentation des vitesses avec des temps demi entiers.....	26
Figure III-2: Système périodique à deux dimensions.....	30
Figure IV-1: vue supérieure d'un réseau des atomes d'une paroi solide de structure fcc (111).....	32
Figure IV-2 : surface solide avec la couche fantôme (projection dans la direction y et z).....	32
Figure IV-3 : la surface solide (3D).....	33
Figure IV-4 : organigramme simplifié pour les opérations séquentielles de ce code	44
Figure V-1 : les propriétés thermodynamique de Pt à 110°K et pour un nombre du atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	47

Figure V-2 : l'effet d'augmentation du nombre du atomes sur les fluctuations des propriétés : (a) pour 36 atomes, (b) pour 256 atomes, (a) pour 800 atomes	48
Figure V-3 : l'effet d'augmentation du nombre des atomes sur l'énergie du système.....	49.
Figure V-4 : l'effet d'augmentation de température sur l'énergie du système.....	50
Figure V-5 : l'effet d'augmentation du nombre des atomes sur la pression du système.....	51
Figure V-6 : l'effet d'augmentation de température sur la pression du système.....	52
Figure V-7 : les propriétés thermodynamique de Ag à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	53
Figure V-8 : les propriétés thermodynamique de Al à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	54
Figure V-9 : les propriétés thermodynamique de Au à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	55
Figure V-10 : les propriétés thermodynamique de Cu à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	56
Figure V-11 : les propriétés thermodynamique de Ir à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	57
Figure V-12 : les propriétés thermodynamique de Ni à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	58
Figure V-13 : les propriétés thermodynamique de Pd à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.....	59
Figure V-14 : les propriétés thermodynamique de Rh à 110°K et pour un nombre du v égale à 400v dans chaque couche.....	60

Tableaux	Pages
Tableau I-1: les quatorze réseaux de Bravais.....	9
Tableau IV-1 : Les caractéristiques des métaux	41

SOMMAIRE

Résumés

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii

Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I :Description de la structure cristalline

I-1. Introduction	4
I-2. Réseau, nœud.....	4
I-3. La base (motif).....	4
I-4. La structure cristalline.....	5
I-5. Maille.....	5
I-5.1. Maille primitive.....	6
I-5.2. La maille multiple.....	6
I-5.3. Maille conventionnelle.....	6
I-6. Opérations de symétrie.....	7
I-6.1. Inversion.....	7
I-6.2. Rotation.....	7
I-6.3. Réflexion	8
I-7. Réseau de Bravais	8
I-8. Le réseau cubique à faces centrées (CFC).....	8
I-9. Plan réticulaire.....	11

Chapitre II : Modèle de la dynamique moléculaire

II-1. Introduction.....	12
II-2. Phénomène de transfert de chaleur à l'échelle microscopique.....	12
II-2. 1. Le phénomène de vaporisation et de condensation.....	12
II-2. 2. Le phénomène de nucléation.....	16

II-3. Les différents modèles.....	18
II-3.1. Les modèles analytiques.....	18
II-3.2. Les modèles continus.....	18
II-3.3. Les modèles discrets (les systèmes masses-ressorts)	19

Chapitre III : La dynamique moléculaire

III-1. Introduction.....	21
III -2. Principe.....	22
III -3. Simulation dans des ensembles différents- les ensembles thermodynamiques	22
III -3. 1. L'ensemble canonique NVT.....	23
III -4. Algorithmes d'intégration des équations du mouvement.....	23
III -4.1. Algorithme de Verlet.....	24
III -4.2. Algorithme de Verlet Leapfrog.....	25
III -4.3. Algorithme de vitesse de Verlet.....	27
III -4-4. Algorithme de Gear's Prédicteur-correcteur.....	27
III -5. Le pas de temps.....	28
III -6. Forces.....	29
III -7. Les conditions initiales et périodiques.....	29

Chapitre IV : Simulation de la surface solide

IV-1. Introduction.....	31
IV-2. Présentation du modèle	31
IV-3. Détermination des propriétés thermodynamiques.....	33
IV-3.1. Détermination de l'énergie totale du système.....	33
IV-3.2. L'énergie cinétique du système	33
IV-3.3. L'énergie potentielle du système.....	34
IV-3.4. Contrôle de la température.....	35
IV-3.5. Détermination de la pression	36
IV-4. Algorithme d'intégration d'équation de mouvement.....	36
IV-4.1. Les atomes réels.....	36
IV-4.2. Les atomes fantômes.....	37

IV-5. Les caractéristiques des métaux	40
IV-6. Détails de calculs.....	41
IV-6. .1. Structure du code.....	41

Chapitre V : Résultats et discussion

Résultats et discussions.....	45
Conclusion générale	61
Référence bibliographique	62

INTRODUCTION

Introduction générale

L'étude, présentée dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la compréhension et l'utilisation de la dynamique moléculaire pour simuler (calculer) les propriétés thermodynamiques d'une surface solide de Pt par une simulation numérique. Il faudra donc examiner la possibilité d'utiliser la méthode de Langevin (les atomes fantômes) qui permet de contrôler (où maintenir constante) la température de cette surface solide au cours du temps de simulation. Cette surface solide qui possède une température constante peut être utilisée comme condition aux limites pour étudier le phénomène de transfert de chaleur : à l'interface solide-liquide ou dans la ligne du contact liquide-solide-vapeur, ainsi que pour étudier le transfert de chaleur avec changement de phase (évaporation et condensation de liquide sur une surface solide)... d'autres métaux de même structure CFC sont étudiés pour valider la méthode de Langevin.

La simulation moléculaire, malgré ses limitations spatiales et temporelles, est toutefois utilisée plus couramment pendant ces dernières années pour tester numériquement la validité de théories physiques avant la vérification expérimentale proprement dite ^[1]. Donc la simulation moléculaire est une technique d'expérimentation numérique permettant d'obtenir les propriétés thermodynamiques du système étudié. La qualité d'une simulation de dynamique moléculaire est liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés.

Il existe plusieurs types de modélisations moléculaires qui permettent de prédire des comportements de plus en plus complexes :

- *la mécanique moléculaire* calcule l'état le plus stable au zéro absolu. Ce calcul de minimisation de l'énergie potentielle ne fait pas intervenir l'énergie cinétique, donc la température. Des méthodes de gradient sont utilisées pour minimiser cette énergie.
- *La méthode de Monte-Carlo* est une méthode d'échantillonnage statistique qui permet de prédire l'état d'équilibre à des températures également imposées.
- *La dynamique moléculaire* (utilisée dans notre étude) est une technique utilisée pour déterminer l'évolution du système au cours du temps à partir d'une intégration numériquement des équations de mouvement de Newton pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel. Elle permet de prévoir l'état le plus stable, ainsi que les cinétiques, à température imposée et sous l'action de contraintes externes, imposées par la thermodynamique. Pour intégrer ces équations nous avons utilisé, dans notre cas, l'algorithme de "vitesse de Verlet", qui malgré sa simplicité reste l'algorithme le plus utilisé pour les

simulations de dynamique moléculaire. Son avantage principal est qu'il est stable, car il ne génère pratiquement pas des erreurs systématiques si δt reste suffisamment petit. De ce point de vue il est supérieur à d'autres algorithmes beaucoup plus sophistiqués, comme la méthode du type Prédicteur- correcteur.

En dynamique moléculaire, l'énergie cinétique des atomes, donnant la température, ainsi que l'énergie potentielle est calculée à tout instant ce qui permet de connaître l'énergie interne du système. Celle-ci va évoluer dans le temps vers un état d'équilibre. Ce calcul permet d'étudier, en fonction du temps, la cinétique du système en temps réel, ainsi que son état d'équilibre.

La présentation de ce mémoire est articulée de la façon suivante:

Le *premier chapitre* rappelle les concepts essentiels de physique à l'état solide qui permettent de comprendre la configuration structurale de la surface solide utilisée. Et comme la plupart des solides sont des solides cristallins, donc un solide cristallin est un solide dont la structure microscopique est caractérisé par un arrangement ordonné et périodique des particules dans l'espace, dont les atomes occupent alors des positions fixes (ou plus exactement, ils vibrent autour de positions moyennes fixes).

Dans le *deuxième chapitre* les différents travaux sur le phénomène de transfert de chaleur à l'échelle microscopique et les différents modèles de calcul sont présentés ; le modèle discret masse-ressort, qui est choisit dans notre étude est décrit en détail. Il consiste à décomposer la matière en un ensemble de particules interagissant entre elles, les particules sont représentées par des masses ponctuelles et les forces d'interactions par des modèles simples : ressort, amortisseur et ceci afin de reproduire le comportement du matériau. Bien que ce type de modélisation soit plus complexe mais il reste relativement rapide du point de vue du temps de calcul grâce à sa simplicité algorithmique. C'est pour cela qu'il est souvent utilisé, il permet de faire notamment des modélisations réalistes sans trop de temps de calcul, d'une manière simple et efficace.

Dans le *troisième chapitre*, la méthode de la dynamique moléculaire qui permet de mieux comprendre la dynamique à l'échelle moléculaire est présentée en détail. Sont présentés aussi les algorithmes qui permettent d'intégrer les équations du mouvement ainsi que les conditions initiales et périodiques caractérisant ce système.

Le modèle utilisé, la méthode de Langevin permettant de contrôler la température de la surface solide et le processus assurant le calcul des propriétés thermodynamiques sont présentés dans le *quatrième chapitre*.

Dans le *cinquième et dernier chapitre* les principaux résultats numériques de cette étude, les commentaires et les interprétations sont présentés.

En fin nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Description

de la structure cristalline

I-1. Introduction

Comme les liquides, les gaz et les solides jouent un rôle très important en thermodynamique et chimie physique. Or la plupart des solides sont des solides cristallins. Il est donc important de savoir comment les atomes s'organisent dans une structure cristalline, Pour cela, ce chapitre s'intéresse à quelques notions de base de physique à l'état solide afin de comprendre la configuration structurale de la surface solide utilisée ^[2].

I-2. Réseau et nœud

Le réseau est un ensemble infini de points ordonnés et répartis régulièrement dans l'espace. Les points du réseau sont appelés nœuds. Le nœud peut être occupé par un ou plusieurs atomes qui sont répétés périodiquement qu'on appelle la base ^[3] (aussi nommée le *motif*). Cette base doit être identique en composition, orientation et position, figure (I-1).

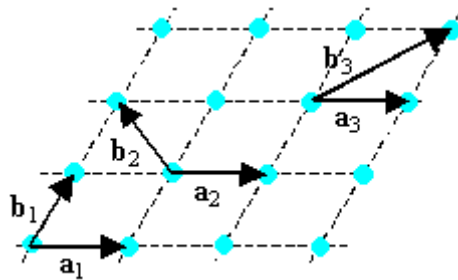


Figure I-1: Réseau et base d'une structure cristalline, $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$, $(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3)$ sont les couples de vecteurs, Les points ● sont la base.

I-3. La base (motif)

Pour un cristal, à l'échelle microscopique, la base est un ensemble de particules, constituée d'atomes, d'ions ou de molécules. Par exemple, dans un solide de platine, la base est l'atome de platine.

La périodicité de répétition du motif par translation se définit par une base de vecteurs linéairement indépendants dont la dimension est égale au nombre de dimensions de l'espace dans lequel se reproduit le motif. Si la base se répète sur une droite (système à une dimension), il suffit d'un vecteur de base \vec{a} non nul. Si la base se répète dans un plan (espace à deux dimension) il y a deux vecteurs linéairement indépendants $\left\{ \vec{a}, \vec{b} \right\}$, donc non nuls et

non colinéaires. Si la base se répète dans l'espace à trois dimensions (c'est le cas du cristal usuel), il faut trois vecteurs linéairement indépendants $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$.

Toute translation de vecteur $\vec{T} \equiv u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$ où u, v et w sont des entiers relatifs quelconques, laisse invariant le système périodique du cristal [4].

I-4. La structure cristalline

La structure cristalline n'est formée que lorsque l'on attache la même base d'atomes à chaque nœud du réseau [5]. La relation logique est la suivante:

Réseau + base = structure cristalline.

Dans une structure cristalline les positions atomiques sont distribuées de manière périodique (répétitive), donc un solide cristallin est un solide dont la structure microscopique est caractérisée par un arrangement ordonné et périodique des particules dans l'espace, dont les atomes occupent alors des positions fixes (ou plus exactement, ils vibrent autour de positions moyennes fixes) [3].

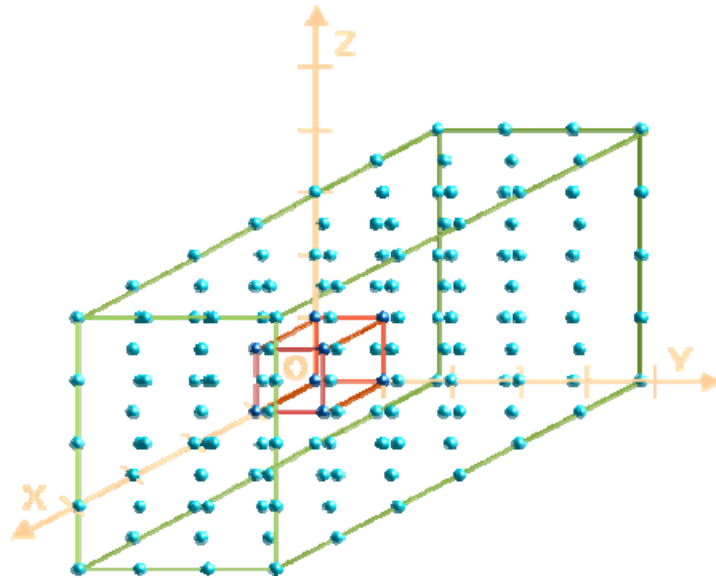


Figure I-2: Exemple d'une structure cristalline. La maille élémentaire est ici matérialisée en rouge. Les trois axes (X, Y, Z) sont parallèles aux arêtes de la maille élémentaire, et les coordonnées des atomes (boules bleues) sont entières.

I-5. Maille

Par définition, la maille du réseau est le parallélépipède qui est construit sur les vecteurs de base du repère [4]. On distingue trois types de mailles :

I-5.1. Maille primitive

La maille primitive (notée **P**) est une maille qui contient une seule base, est dite aussi maille élémentaire (voir la figure I-2) ^[1]. Dans une maille primitive de l'espace à trois dimensions, les noeuds occupent les huit sommets. Mais chaque sommet est commun à huit mailles. Il y a donc bien un noeud par maille ^[5].

I-5.2. La maille multiple

La maille multiple est une maille qui contient exactement n bases. Dans la pratique, on est amené à utiliser, outre des mailles primitives, des *mailles doubles* ($n = 2$), *triples* ($n = 3$) et *quadruples* ($n = 4$) ^[2].

I-5.3. Maille conventionnelle

Pour un réseau donné, il existe un grand nombre de mailles parallélépipédiques possibles. Il a donc fallu fixer des règles. Quand un cristallographe détermine expérimentalement la maille cristalline d'une substance nouvelle, il choisit ce que l'on appelle la *maille conventionnelle* de la structure, elle n'est pas toujours primitive (contient deux ou quatre noeuds par maille). Cette maille est définie de la manière suivante : c'est la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure. Si, comme cela arrive parfois, plusieurs mailles répondent à ce critère, on choisit celle dont les angles sont le moins éloignés de 90° ^[2].

La multiplicité d'une maille, c'est le nombre de motifs que contient la maille ^[3].

Exemple de maille

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, la maille est un parallélépipède construit sur huit noeuds c'est à dire sur trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} issus d'un même noeud et non coplanaires. Elle est définie par les longueurs des vecteurs a , b , c et les angles entre eux α , β et γ (figure I-3). Le choix des vecteurs peut se faire d'une infinité de façon, mais souvent on considère ceux qui engendrent la maille la plus petite qui, par des translations, décrit tout le réseau. Si le motif est une particule (atome, ion ou molécule), on obtient un réseau cristallin ^[3].

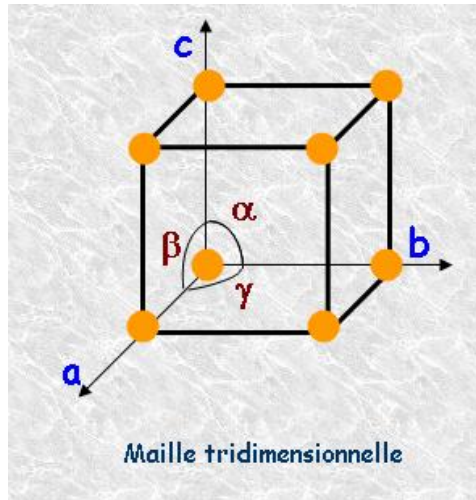


Figure I-3: la maille tridimensionnelle

I-6. Opérations de symétrie

Le classement des solides cristallins se fait grâce à leurs propriétés de symétrie qui constituent la base essentielle de leur étude systématique. On appelle figure symétrique, une figure susceptible de coïncider avec elle-même à la suite d'une transformation appelée opération de symétrie. L'opérateur permettant cette transformation est appelé élément de symétrie ^[3]. Cette opération peut correspondre à :

- Une inversion par rapport à un point dit centre de symétrie notée C_i ou i ,
- Une rotation par rapport à un axe de symétrie notée C_n ou A_n ,
- Une réflexion par rapport à un plan de symétrie notée s ou m .

Ainsi les opérations de translations du réseau laissent la structure cristalline invariante.

I-6.1. Inversion

On dit qu'une figure possède un centre d'inversion si à tout point de cette figure correspond un point symétrique par rapport à ce centre ^[3].

I-6.2. Rotation

On dit qu'une figure possède un axe de rotation direct d'ordre n (noté C_n , A_n), si une rotation de $2\pi/n$ ramène cette figure en coïncidence avec elle-même. Dans les solides cristallins, le nombre d'axes de rotation est limité à cinq : C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_6 ^[3].

I-6.3. Réflexion

On a une réflexion si la moitié d'une figure est l'image de l'autre moitié par rapport à un miroir appelé plan de symétrie noté s ou m [3].

I-7. Réseau de Bravais

Un réseau de Bravais est un réseau de nœuds obtenu par translation suivant des vecteurs de base à partir d'un nœud unique. Ce type de réseau est invariant sous les opérations de symétrie de translation, de rotation autour d'un axe passant par un nœud, de réflexions dans un plan et d'inversion [4].

Il y a 14 réseaux de Bravais différents en trois dimensions, possédant des groupes d'espace et des groupes ponctuels de symétrie différents. Tous les matériaux cristallins ont une symétrie correspondant à l'un de ces réseaux (mais pas les quasi-cristaux). Les 14 réseaux de Bravais (un général et treize particuliers) en trois dimensions sont listés dans le tableau I-1. Les quatorze types de réseaux peuvent être groupés en sept systèmes d'après les sept types conventionnels de mailles : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, cubique, trigonale, hexagonal. La distinction entre les systèmes se fait en donnant les relations qui relient par les vecteurs a , b , c ainsi que les angles α , β et γ de la maille. Dans le système cubique on trouve trois réseaux: le réseau cubique simple (CS), le réseau cubique centré (CC) et le réseau cubique à faces centrées (CFC) [5].

I-8. Le réseau cubique à faces centrées (CFC)

La structure cubique face centrée (CFC = face centered cubic) appartient à l'une des 14 classes de symétrie des réseaux de Bravais. Un atome est placé à chaque sommet d'un parallélépipède et sur chaque face du cube. Chaque sommet est commun à huit mailles et chaque atome de la face est commun à deux mailles. Il y a donc quatre atomes par maille [3].

$$Z = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4.$$

Où : Z est la multiplicité.

Chaque atome de la structure est entouré de 12 plus proches voisins. Le nombre de plus proches voisins dans un réseau est ce que l'on note le nombre de coordination. Le nombre de coordination 12 correspond à l'empilement le plus compact de sphères. Dans un plan le nombre de sphères plus proches voisines est de 6, il y en a encore 3 dans chacun des

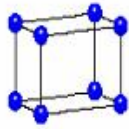
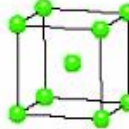
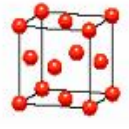
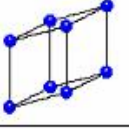
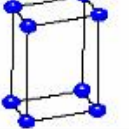
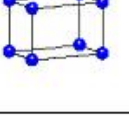
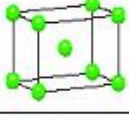
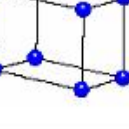
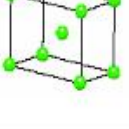
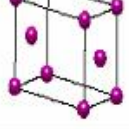
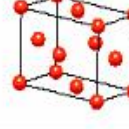
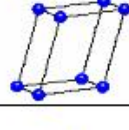
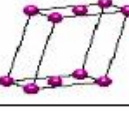
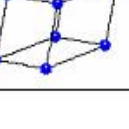
Mode de réseau Système	Primitif P	centré I	Bases centrées C	Faces centrées F	Éléments de symétrie
Cubique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$3C_4, 4C_3, 6C_2$ $i, 9\sigma$
Rhomboédrique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$					$1C_3, 3C_2, i$ 3σ
Hexagonal $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$					$1C_6, 6C_2, i$ 7σ
Quadratique $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$1C_4, 4C_2, i$ 5σ
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$3C_2, i$ 3σ
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$					$1C_2, i$ 1σ
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					i

Tableau I-1 : les 14 réseaux de Bravais.

plans situés au-dessus et au-dessous. Les plans compacts de la structure CFC sont représentés dans la figure (I-4), ce sont des plans [111]. Ils correspondent aux plans A, B et C obtenus en empilant des sphères. Il faut remarquer que chaque plan compact a deux types de sites où l'on peut placer une sphère (la figure I-5). La structure CFC est obtenue en plaçant une couche de sphères sur l'un des sites possibles et la couche suivante sur l'autre site, on parle d'empilement ABC. Les métaux Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al cristallisent dans la structure CFC [5].

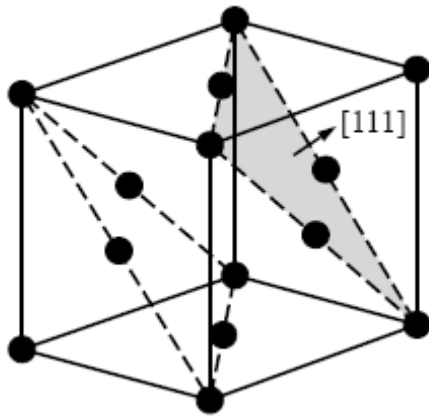


Figure I-4: La structure CFC, les plans compacts sont indiqués par les lignes en traits interrompus.

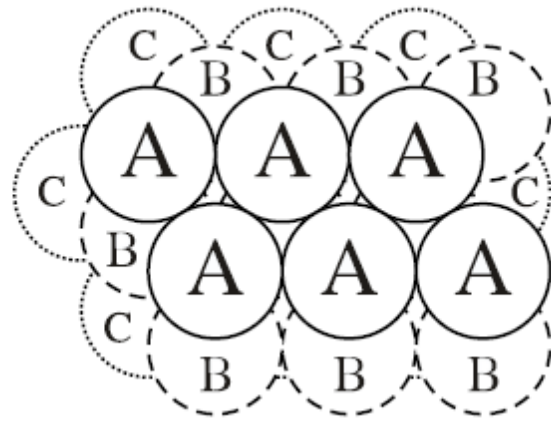


Figure I-5: Les couches compactes de la structure CFC avec l'empilement des sphères dans la séquence ABC

La figure (I-6) indique quels sont les vecteurs primitifs du réseau CFC, le volume de la cellule primitive est égal à $a^3/4$.

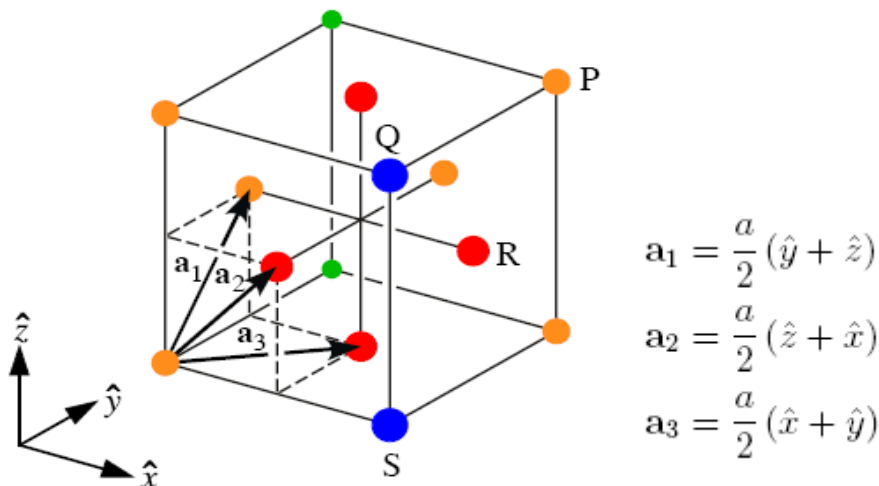


Figure I-6: Vecteurs primitifs du réseau CFC

Le volume de la cellule primitive est égal au quart du volume a^3 de la cellule conventionnelle.

I-9. Plan réticulaire

Un plan réticulaire est un plan passant par trois nœuds non colinéaires du réseau. Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans parallèles et équidistants qui passent par tous les nœuds du réseau. Elle est notée $(h\ k\ l)$ où h , k et l sont des entiers relatifs, premiers entre eux, dits indices de Miller. Ces indices sont ceux du plan de la famille le plus proche de l'origine, qui coupe les axes OX , OY et OZ respectivement en $p=a/h$, $q=b/k$ et $r=c/l$. Les indices de quelques plans importants d'un réseau cubique sont donnés dans la figure (I-7), qui sont (100) , (010) , (011) , (111) , (001) [3].

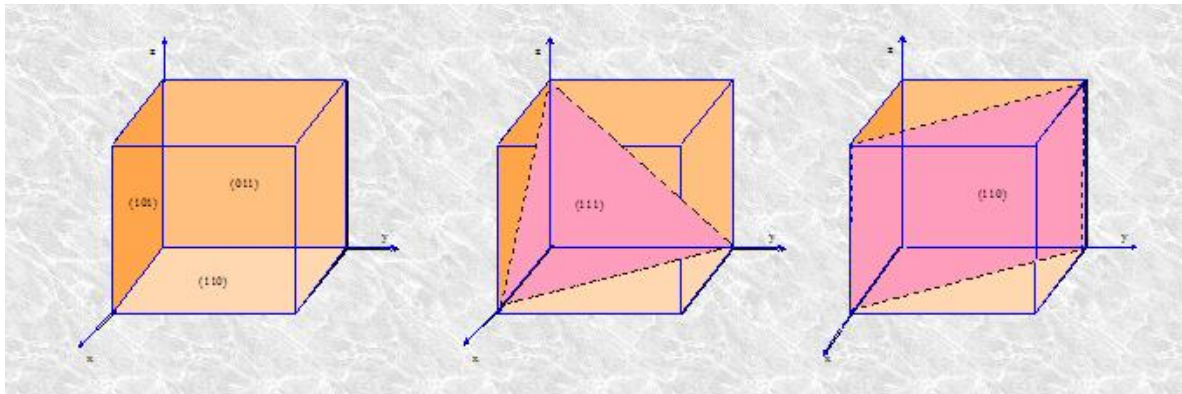


Figure I-7: indice de quelques plans importants d'un cristal cubique : (100) , (010) , (011) , (111) , (001) .

CHAPITRE II

Modèle de la dynamique moléculaire

II-1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première présente les différents travaux sur le phénomène de transfert de chaleur à l'échelle microscopique et la seconde partie est consacrée à la description des différents modèles utilisés pour simuler les structures (les surfaces solides), qui sont : les modèles analytiques, les modèles continus et les modèles discrets (qui est le modèle utilisé dans cette étude). Ces modèles sont appelés modèles physiques parce qu'ils permettent de simuler à la fois la forme géométrique des objets (forme et position) et les lois de comportement des structures modélisées.

II-2. Phénomène de transfert de chaleur à l'échelle microscopique

II-2. 1. Le phénomène de vaporisation et de condensation

Le phénomène de formation de la vapeur dans une masse liquide en contact avec une surface chaude a été investigué théoriquement et expérimentalement à l'échelle macroscopique pour plusieurs d'années. Ceci en se basant sur un raisonnement scientifique logique avec des arguments largement heuristiques pour l'initiation de la nucléation de la vapeur. Des recherches sur le même phénomène à l'échelle moléculaire sont par comparaison rare, malgré les besoins évidents pour ce type de recherche. Afin de dépasser les limitations des suppositions empiriques qu'on ne peut pas éviter dans l'approche macroscopique. Cette situation survient à partir de deux raisons. La première, la recherche expérimentale à l'échelle du temps très petit (ps) et d'échelle d'espace de l'ordre de nanomètre (nm), trouve toujours de très grandes difficultés d'instrumentation de mesure. L'autre raison est la recherche théorique / numérique des modèles des milieux continus qui ne décrivent plus le phénomène de la vaporisation à cette petite échelle; de ce fait de nouveaux modèles estimant explicitement les interactions intermoléculaires doivent être trouvés ^[6].

Une des approches prometteuses est la simulation par la dynamique moléculaire (MDS). Dans cette approche, on va directement à l'échelle moléculaire. En résolvant numériquement l'équation de mouvement de chaque atome dans le système, des informations détaillées sur le système microscopique entier peuvent être obtenues. Dans des systèmes d'engineering sélectionnés, la méthode de MDS peut donner des informations qui nous permettent la vérification de certaines suppositions de la théorie des milieux continus à l'échelle macroscopique. Cependant, il y a deux formidables difficultés qui ont besoin d'être vaincues: premièrement, toutes les interactions intermoléculaires importantes doivent être correctement comptabilisées, et deuxièmement, un grand nombre d'atomes doit être simulé pour diminuer le

gap entre l'échelle moléculaire et l'échelle continu et trouver une fermeture d'information pour les modèles macroscopique. La méthode de MDS employée pour simuler la vaporisation d'un film liquide d'argon sur une surface chauffée du platine fait l'objet de plusieurs études de recherche. La raison pour ce choix est que la description moléculaire de ces matières qui est bien connu et peut être comparé a d'autres métaux plus complexes. Les résultats de ce phénomène montrent une tendance intéressante évoquant les phénomènes macroscopiques tels que :

- le phénomène de Leidenfrost à grandes températures du solide et la tendance de la formation d'une gouttelette liquide atteignant une forme sphérique correspondant à une énergie minimum.
- La réduction de la température de surface produit une condensation et la reconstruction d'une couche d'évaporation liquide.

Le processus de la simulation suit une procédure du trois étapes. La première étape est de réaliser l'équilibre thermique de toutes les phases dans le domaine (la surface solide, l'argon liquide et l'argon vapeur). La deuxième étape de la simulation est appliquée uniquement sur les atomes solides. Dans cette étape, la surface solide est isolée du domaine du calcul et chauffée à une haute température Quand l'équilibre thermique entre la surface réelle et la couche fantôme (qui permet de contrôler la température de cette surface solide) est atteint, la troisième étape est abordée. Dans cette étape, la surface solide chaude est réinsérée dans le domaine du calcul et elle remplace la surface solide froide de la première étape. En premier la vaporisation d'une couche avec un nombre d'atomes relativement petit est simulée. Le domaine du calcul est 8.31nm (longueur), 8.156 nm (l'épaisseur) et 23.27nm (largeur). Le nombre d'atomes de l'argon et du Pt est 3186 et 3060, respectivement. Chaque couche du atomes fantôme supplémentaire contient 1020 atomes Pt (figure II-1). La température d'équilibre du système total est à 110 K. À cette température, une couche mince d'argon liquide (approximativement 2 nm dans l'épaisseur) est placée au-dessus de la surface. La présence de la tension de surface aide la stabilisation de l'interface liquide / vapeur. Sur cette couche liquide il existe une couche plus épaisse d'argon vapeur qui est approximativement 20 nm dans l'épaisseur. Quand le système total atteint l'équilibre thermique, la surface solide de platine est isolé du domaine du calcul. En ajustant les paramètres dans l'équation de Langevin, cette surface solide est chauffée jusqu'à une température désirée par les couches fantômes. Dans la troisième étape de simulation, la surface solide chauffée est réinsérée dans

le système pour chauffer l'argon. La vaporisation d'argon liquide à lieu alors et continu jusqu'à l'équilibre thermique à la température de cette surface est encore atteinte.

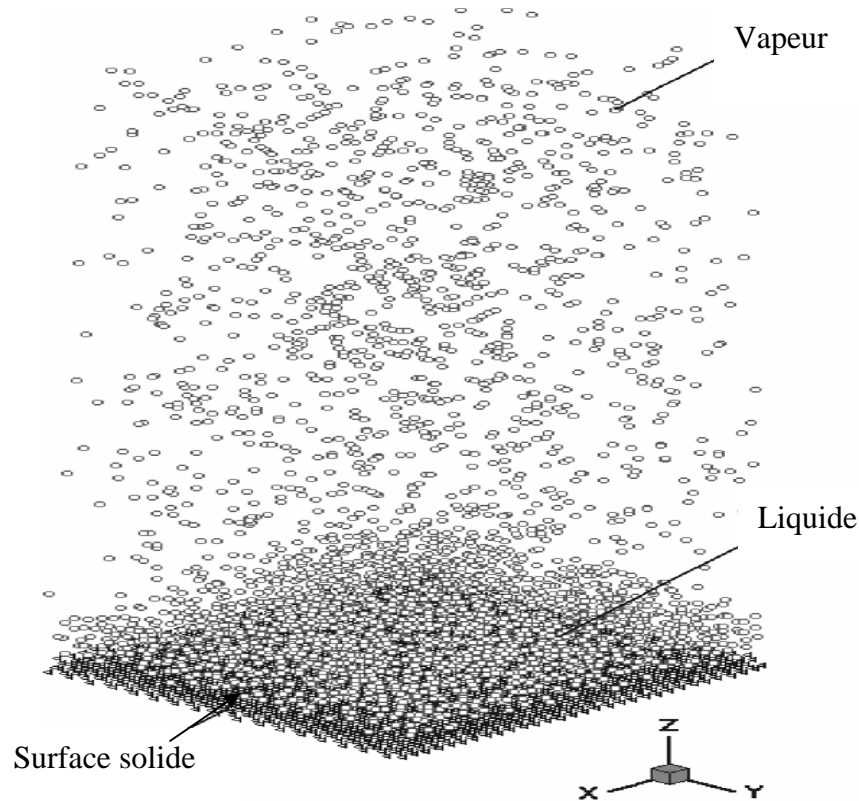


Figure II-1 : Domaine de simulation de l'évaporation et de condensation ^[6].

Les résultats de simulation de l'évaporation montre que:

- Pour une température grande (300 K), L'évaporation de la couche mince d'argon liquide commence à 1000 ps et finit à 5000 ps (figure II-2).
- Pour une température faible, la procédure de l'évaporation dure jusqu'à 1500 ps (figure II-3).

Le résultat de simulation de la condensation montre que le processus de la condensation d'argon vapeur est terminé approximativement à 2500 ps qui sont plus grands que le temps de l'évaporation correspondant.

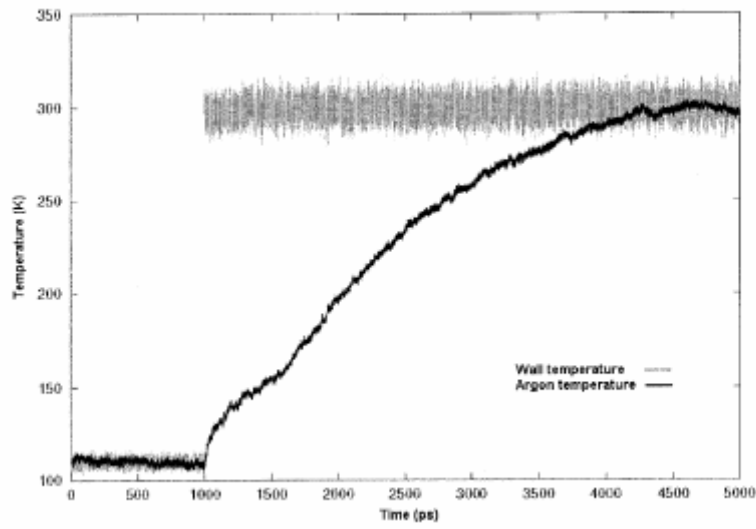


Figure II-2 : Evaporation, la température de la surface solide et de l'argon à $T=300\text{K}$ ^[6].

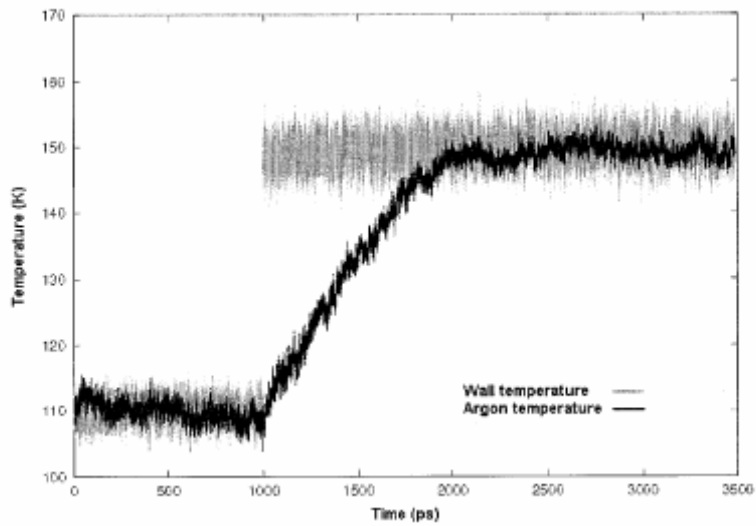


Figure II-3 : Evaporation, la température de la surface solide et de l'argon à $T=150\text{K}$ ^[6].

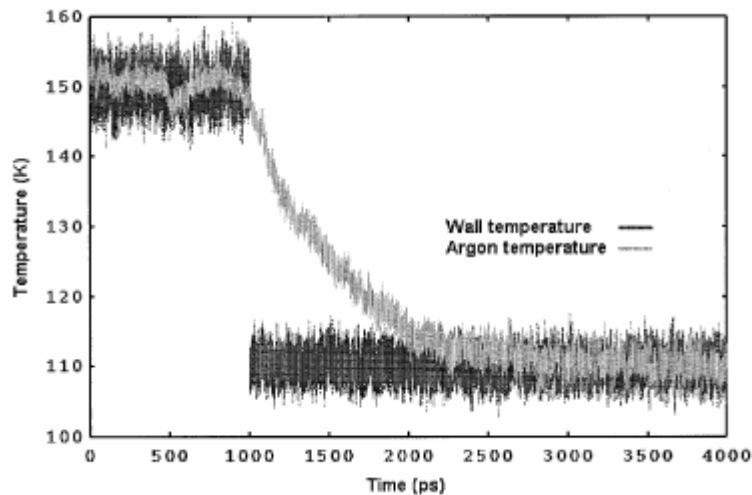


Figure II-4 : La température de la surface solide et de l'argon – condensation- surface solide à $T=110\text{K}$ [6].

II-2. 2. Le phénomène de nucléation

La nucléation d'une gouttelette liquide sur une surface solide est un phénomène très important du point de vue de la théorie de condensation de la goutte et est aussi très intéressant rattaché au nanotechnologie. Les gouttelettes liquides à l'équilibre sur une surface solide par la méthode de la dynamique moléculaire peuvent être simulée et clarifier une relation entre le paramètre du potentiel des atomes et les quantités macroscopiques tel que l'angle du contact. De plus, la simulation par la dynamique moléculaire peut être utilisée pour l'étude du processus de nucléation d'une bulle sur une surface solide. La simulation directe par la dynamique moléculaire du processus du nucléation homogène a été exécutée par Yasuoka et al. La nucléation hétérogène d'une gouttelette liquide sur une surface solide a été simulé directement par la méthode de la dynamique moléculaire et le taux de la nucléation a été comparé avec la théorie de la nucléation classique [7].

La figure (II-5) montre le domaine de simulation, l'argon vapeur consiste de 5760 atomes qui est en contact avec une surface solide plan. La température de cette surface solide est contrôlée par un arrangeant d'une couche du atome fantôme sous les atomes réels de la surface. Les atomes fantôme modèlent la grande partie du solide et restent à une température constante T_{wall} .

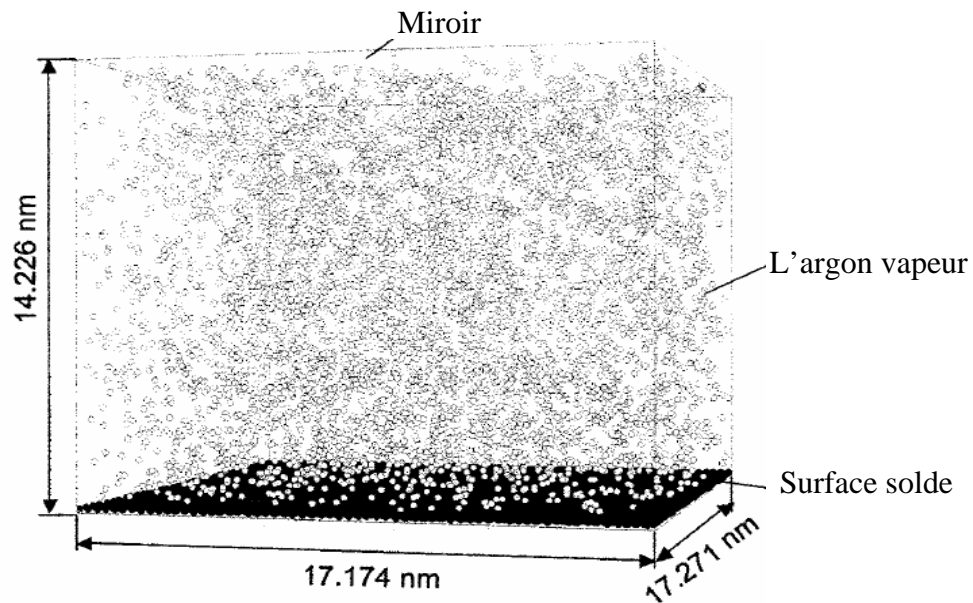


Figure II-5 : Système de simulation de nucléation ^[7].

La variation de la température d'argon en fonction de la température de la surface est donnée dans la figure (II-6). La surface solide a été refroidie rapidement par le contrôle de la température par les atomes fantôme et la température de l'argon est diminuée progressivement.

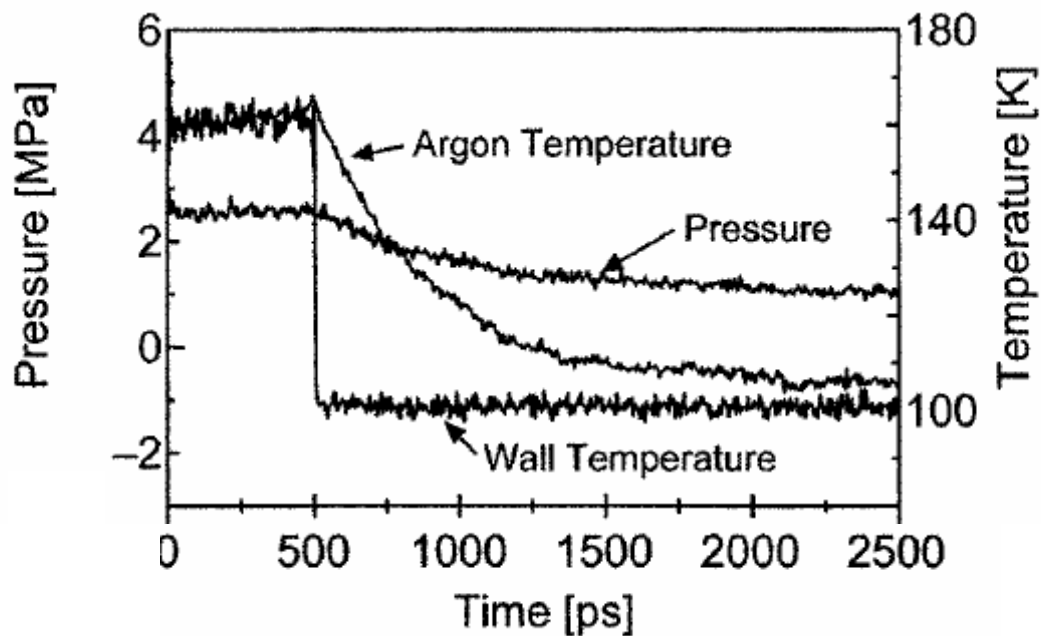


Figure II-6 : Variation de la température et de la pression en fonction du temps ^[7].

Dans le présent travail on étudie la simulation d'une surface solide de Pt ainsi que d'autres métaux de même structure FCC, par l'utilisant de la méthode MDS. La surface solide est généralement utilisée comme conditions aux limites dans l'étude de ce type de phénomène de transfert de chaleur, comme ceux mentionnés ci-dessus. Une comparaison entre les différents résultats est effectuée pour la validation de la méthode de Langevin qui permet de contrôler la température de ces surfaces solides.

II-3. Les différents modèles

II-3. 1. Les modèles analytiques

Une première approche de la simulation de phénomènes physiques est la modélisation analytique. C'est l'approche qui requiert le moins de ressources informatiques puisqu'elle cherche à approcher le phénomène et/ou la structure étudiée de façon à avoir le modèle le plus simple possible. Pour cela, les modèles analytiques se basent sur les équations de base de la théorie régissant un phénomène et les étudient sur une représentation abstraite du système réel, prenant en compte tout ou partie de la géométrie de la structure analysée [8].

La modélisation analytique est parfois la première approche à mettre en place dans toutes les études. En effet, celle-ci permet de disposer d'un outil de simulation rapide, puisque basé sur des équations relativement simples d'application, et d'une première étude relativement simplifiée de la structure ou du phénomène analysé. Un modèle analytique peut ainsi permettre de donner un premier point de vue sur le comportement de ce phénomène et donc d'en sortir des premiers résultats assez rapidement qui permettront peut être de décider dans quelle(s) direction(s) poursuivre ses recherches et développer le modèle au cours de son étude.

II-3.2. Les modèles continus

Dans la modélisation continu, le milieu est subdivisé en un certain nombre d'éléments simples (par exemple, en deux dimensions : des triangles, ou en trois dimensions : des hexaèdres) séparés par des lignes ou des surfaces imaginaires. La déformation est définie par morceaux sur chacun de ces éléments. Les éléments sont interconnectés en un nombre fini de noeuds. Les déplacements de ces points nodaux sont les inconnues de base du problème. Pour résoudre ce type de modèle on utilise la méthode des éléments finis [8].

II-3. 3. Les modèles discrets (les systèmes masses-ressorts)

Dans la modélisation discrète, on suppose que la matière constituant une structure peut être représentée par un ensemble de sous structures, ou éléments discrets, ayant chacune un comportement propre. Le modèle discret le plus utilisé est le modèle masses-ressorts. Son nom est dû au fait que chaque élément a une masse propre et est relié aux autres éléments par un système complexe de ressorts symbolisant les interactions entre eux (Figure III-7). Ces relations sont souvent caractérisées par un système dynamique du second ordre ^[8].

Cette approche a été développée initialement dans le domaine de la mécanique. Elle essaie de simuler la réalité physique de la matière, en la décomposant en un grand nombre de particules (les masses) liées entre elles (par des ressorts) de façon à pouvoir interagir. La résolution de ce système consiste à appliquer la deuxième loi de Newton (caractérisant le mouvement d'une masse ponctuelle) sur chaque particule, en prenant en compte les forces dues à ses interactions avec les particules voisines et celles dues à ses interactions avec le milieu extérieur. Les solutions des équations résultant de ce système dépendent des valeurs des forces (elles augmentent avec la rigidité des ressorts) et de leur nature (elles deviennent infinies si les forces sont discontinues, ce qui est le cas pour une collision).

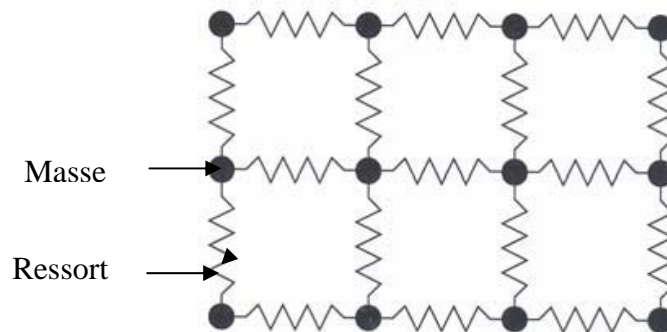


Figure II-7 : le modèle masse-ressort ^[8].

Le système masses-ressorts a intéressé de nombreux travaux de recherche grâce à :

- Sa facilité de mise en oeuvre : il suffit de définir les différentes particules à modéliser et de leur donner une masse pour avoir un «maillage» correspondant à la structure étudiée. Il faut ensuite attribuer les caractéristiques de raideur des ressorts, ce qui est moins aisé,

- sa capacité à refléter la réalité physique des matériaux, ce qui lui permet de simuler une large variété de comportements mécaniques, tels que la traction, la flexion, le mouvement, les déformations élastiques...
- Sa complexité de résolution qui peut être assez faible si on se limite à une méthode de modélisation et de résolution linéaire par exemple.

Malgré ces intérêts, le système masses-ressorts pose certains problèmes pratiques :

- Le premier et le plus pénalisant vient du fait que, dans la réalité physique des matériaux, un objet est constitué d'un très grand nombre de particules (si on veut modéliser très précisément un objet on peut modéliser chaque atome), ce qui est pratiquement impossible à prendre en charge pour un ordinateur. Par conséquent, le modèle masses-ressorts perd son intérêt (i.e. sa vitesse) quand la simulation nécessite vraiment un tel nombre de particules,
- Ce modèle donne, comme la plupart des modèles, une représentation paramétrée de l'objet. Donc, un objet peut avoir une infinité de comportements selon les valeurs de ses paramètres : élasticité, viscosité... Cela impose la résolution de deux problèmes supplémentaires. D'abord, il faut pouvoir saisir et représenter le comportement de l'objet à modéliser. Puis, il faut pouvoir contrôler le comportement du modèle pour qu'il ressemble à celui de l'objet réel. Ce dernier point est de loin le plus délicat. En effet, contrôler le comportement de quelques ressorts pour un petit modèle est relativement aisé. Mais, lorsque l'on dépasse un certain nombre de particules, la tâche devient beaucoup plus complexe non seulement à cause du nombre de ressorts liant les particules, mais aussi à cause de leurs interactions mutuelles qui rend le modèle très difficile à stabiliser sur un comportement précis.

Bien que ce type de modélisation soit plus complexe que la modélisation analytique, il reste relativement rapide du point de vue temps de calcul grâce à sa simplicité algorithmique. C'est pour cela qu'elle est souvent utilisée, elle permet de faire notamment des modélisations réalistes sans trop de temps de calcul, d'une manière simple et efficace.

CHAPITRE III

La dynamique moléculaire

&III-1. Introduction

La dynamique moléculaire classique est une simulation du mouvement des atomes et des molécules d'un système donné. Elle a été utilisée en premier lieu dans la thermodynamique et la chimie physique pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz. En plus, elle est utilisée dans l'étude de la diffusion d'éléments dopants pour les matériaux dans l'industrie de la microélectronique [9]. En biologie, elle est employée pour étudier les conformations des macromolécules et la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques. Dans les sciences des matériaux, la dynamique moléculaire est utilisée dans la détermination des propriétés structurales et optiques [11]. Ainsi, elle est devenue de plus en plus importante pour étudier le phénomène de transfert de chaleur et de masse parce que certains modèles du transfert de la chaleur basé sur les compréhensions correctes de phénomènes au niveau moléculaire paraient être nécessaire. Dans le transfert de chaleur, elle est utilisée pour étudier ce mécanisme à l'interface solide-liquide, dans la ligne du contact solide-liquide-vapeur. De même, elle peut être utiliser pour étudier le transfert de la chaleur avec nucléation et avec changement de phase (exemple : évaporation et condensation de liquide sur du surface solide) [10].

La simulation par la dynamique moléculaire regroupe généralement les étapes suivantes:

- construction d'une modèle potentiel d'interaction qui définit la description microscopique du système.
- initialisation de positions et vitesses.
- calcul des forces et de la trajectoire moléculaire en utilisant les méthodes de différence finies.
- analyse de ces trajectoires pour trouver les propriétés macroscopiques du système.

Pour simuler le mouvement des atomes il est préférable d'utiliser la mécanique quantique du fait qu'elle est la plus précise et par conséquent la plus proche de la réalité. Néanmoins les calculs sont excessivement lourds, même pour les machines les plus puissantes, il est donc logique d'utiliser les équations de la mécanique classique.

Dans les paragraphes qui suivent, le formalisme sur lequel repose la dynamique moléculaire et les outils utilisés au cours de la simulation sont décrits.

III-2. Principe

La dynamique moléculaire simule le mouvement des atomes en calculant la succession au cours du temps, des positions des atomes d'un système donné. Dans ce modèle les atomes sont considérés comme des points matériels caractérisés par des données connues : la masse, et le type (platine, aluminium)..., et sont reliés par des ressorts qui représentent explicitement les liaisons.

On associe également à l'atome une position dans l'espace et un vecteur vitesse.

Le mouvement de ces atomes est régi par l'équation du mouvement de Newton $F_i = m_i \ddot{r}_i$.

Le calcul du mouvement d'un ensemble de particules est analogue à l'étude du mouvement d'un ensemble d'étoile, c'est un problème à N corps. Dans un tel problème dès que le nombre de particules augmente dans le système, on ne connaît pas de solution exacte pour décrire leur mouvement. Pour calculer le mouvement des atomes d'un tel système, on effectue itérativement une intégration numérique des équations du mouvement. Et ainsi, de proche en proche, on calcule leurs évolutions dans le temps ^[9].

III-3. Simulation dans des ensembles différents - les ensembles thermodynamiques

La thermodynamique définit les propriétés macroscopiques du système qui peut être déterminé à partir des trajectoires de l'atome en utilisant la mécanique classique. C'est une issue importante pour comparer les résultats de la simulation avec les observations expérimentales. Les méthodes de dynamique moléculaire sont utilisées pour simuler des conditions expérimentales différentes telles que : la température constante, la pression constante, l'énergie constante, etc...., Ces conditions thermodynamiques correspondent à des ensembles (collection de système) appelées: l'ensemble microcanonique NVE , l'ensemble canonique NVT , l'ensemble isobare et isotherme NPT et l'ensemble grand canonique μVT qui signifient respectivement : NVE : N le nombre des atomes, V le volume, E l'énergie. NVT : N le nombre des atomes, V le volume, T la température. NPT : N le nombre des atomes, P la pression, T la température. μVT : μ le potentiel chimique, V le volume, T la température, sont constants pour chacune des configurations du système. Il est possible de simuler les différents types d'ensembles de la thermodynamique en introduisant des degrés de liberté appropriés supplémentaires qui correspondent à un bain de chaleur (un bain thermostaté) et un bain de pression. La température et la pression désirées sont entrées comme des paramètres dans l'algorithme de la dynamique moléculaire correspondant. Nous allons commencer tout d'abord par présenter l'ensemble canonique, qui est utilisé dans cette étude ^[12].

III-3. 1. L'ensemble canonique NVT

Dans cet étude nous avons travaillé dans un ensemble canonique *NVT* qui présente un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux dans lesquels *NVT* sont constants. Dans ce cas, le système physique est entouré par un bain de chaleur, qui y a une distribution dans l'espace de phase et qui définit l'ensemble canonique. Il y a juste un contact thermique entre le système physique et le bain de chaleur afin que le transfert d'énergie soit permis entre ces deux systèmes où l'énergie totale de ces deux systèmes est fixée. L'énergie totale du système physique peut fluctuer mais l'échange de particules avec le bain de chaleur n'est pas autorisé. Le bain de chaleur est très grand en comparaison avec le système physique. La température de ce système physique est fixée à T parce que l'effet du transfert de la chaleur dans le bain est négligeable. L'ensemble canonique est simulé en utilisant la méthode de Langevin généralisée qui décrit dans le chapitre suivant [12].

III-4. Algorithmes d'intégration des équations du mouvement

D'une manière générale, la dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations de Newton du mouvement, si on connaît les positions et les vitesses initiales des particules d'un système ainsi que toutes les forces agissant sur elles, on peut prévoir l'évolution du système au cours du temps, ces équations à résoudre sont trop nombreuses ou trop complexes [9].

$$F_i = m_i \ddot{r}_i \quad (\text{III-1})$$

Où :

F_i : La force de l'atome i .

m_i : La masse de l'atome i .

\ddot{r}_i : L'accélération de l'atome i .

La force appliquée sur un atome i est obtenue à partir de la dérivée de l'énergie potentielle U par rapport aux coordonnées r_i .

$$-\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (\text{III-2})$$

Il est à noter que les équations des mouvements sont *déterministes*. Si les coordonnées et les vitesses initiales sont connues, il est possible de déterminer quelles seront les coordonnées et les vitesses ultérieurement. L'ensemble des coordonnées et des vitesses pour une dynamique moléculaire complète est appelé trajectoire.

A partir de la force $F_i(r_i)$, on détermine la position de l'atome i en utilisant l'équation (III-1), pour résoudre numériquement cette équation pour l'ensemble de N atomes, on a recours à des algorithmes tels que : l'algorithme de Verlet, Verlet Leapfrog, vitesse de Verlet et Gear's Prédicteur-correcteur.

L'algorithme d'intégration doit satisfaire les principaux critères suivants :

- i) Etre le plus précis possible et le plus simple en formulation mathématique.
- ii) Etre stable durant tout le processus d'intégration pas de divergence.
- iii) Etre le moins coûteux en temps de calcul.

III-4.1. Algorithme de Verlet

Après la résolution numérique des équations classiques du mouvement pour un échantillon de N particules, Verlet ^[13] a introduit un algorithme simple qui est basé sur deux développements en série de Taylor du troisième ordre des positions à l'instant $(t + \Delta t)$ et $(t - \Delta t)$. Cette technique implique l'utilisation d'un pas de temps constant et l'équation différentielle classique de Newton s'écrit :

$$F_i = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (\text{III-3})$$

Un développement en série de Taylor au voisinage de $r_i(t)$ à l'instant $(t \pm \Delta t)$ s'écrit :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\Delta t}{1!} \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-4})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{\Delta t}{1!} \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-5})$$

La somme des équations (III-4) et (III-5) fait disparaître les termes du premier et du troisième ordre et donne :

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \Delta t^2 \ddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-6})$$

Qui donne et compte tenu de l'équation (III-1)

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) + F_i \frac{\Delta t^2}{m_i} - r_i(t - \Delta t) \quad (\text{III-7})$$

De la même manière la différence entre les mêmes équations (III-4) et (III-5) et après avoir négligé les termes du 3^{ème} ordre donne :

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \dot{r}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{III-8})$$

D'où

$$V_i(t) = \dot{r}(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{III-9})$$

Avantages de l'algorithme

- L'algorithme de Verlet est à la fois simple à programmer et offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt peu élevées (de l'ordre de femtoseconde).

Inconvénients de l'algorithme

- Il accorde moins d'importance aux vitesses qu'aux positions.
- Il est non réversible.

III-4.2. Algorithme de Verlet Leapfrog

Cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique est calculée aux temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses). Afin d'obtenir une meilleure précision, il est utile d'écrire les vitesses avec des pas de temps demi-entier. La première étape de cet algorithme consiste à calculer les nouvelles vitesses à l'instant $(t \pm \frac{1}{2}\Delta t)$ ^[11].

En utilisant le schéma de la figure (III-1) on tire les relations suivantes :

$$V_i(t + \Delta t/2) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{2\Delta t} \quad \text{à } (t + \Delta t/2) \quad (\text{III-10})$$

$$V_i(t - \Delta t/2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad \text{à } (t - \Delta t/2) \quad (\text{III-11})$$

En utilisant l'équation (III-7) et en divisant par Δt on obtient :

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{III-12})$$

Par identification avec (III-10) et (III-11) on aura :

$$V_i(t + \Delta t/2) = V_i(t - \Delta t/2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{III-13})$$

Et pour la vitesse au temps t :

$$V_i(t) = \frac{V_i(t - \Delta t/2) - V_i(t + \Delta t/2)}{2} \quad (\text{III-14})$$

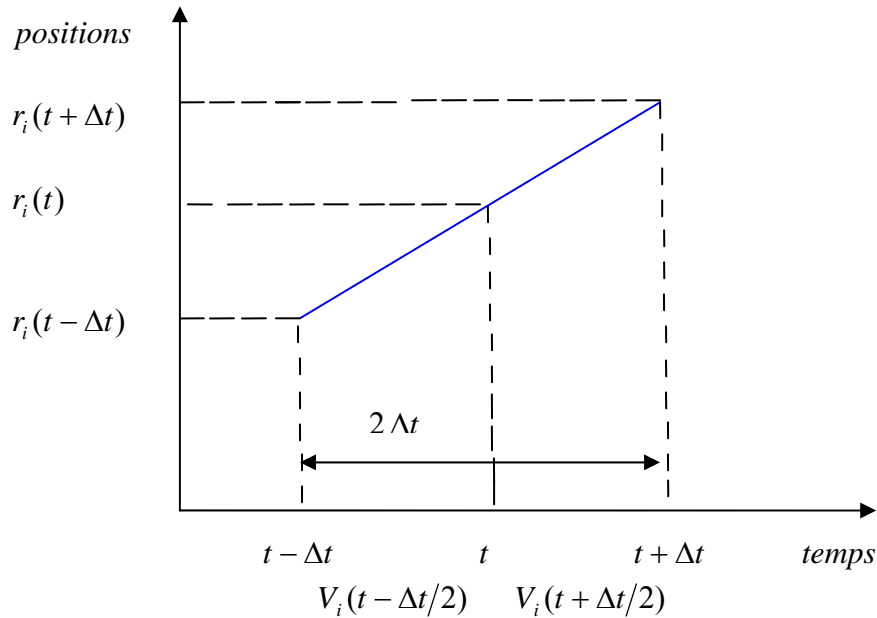


Figure III-1 : Représentation des vitesses avec des temps demi entiers

L'algorithme de Verlet Leapfrog ^[14] utilisé dans l'intégration des équations de Newton donne de l'importance à la détermination de la vitesse qu'à la position ce qui est plus réaliste et la convergence est bonne.

Avantages de l'algorithme

- L'évaluation de l'énergie se fait par pas de temps pour qu'on puisse la considérée constante.
- Il nécessite peu de mémoire.
- Permet l'utilisation des pas d'intégration relativement larges.

Inconvénients de l'algorithme

- Les vitesses et les positions ne sont pas synchrones (décalage de $\frac{\Delta t}{2}$).

III-4.3. Algorithme de vitesse de Verlet

L'algorithme de vitesse de Verlet ^[11] est mathématiquement identique à l'algorithme original de Verlet qui explicitement inclut les vitesses. Les positions et les vitesses au temps $t + \delta t$ sont données par les équations suivantes :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 a_i(t) \quad (\text{III-15})$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}\delta t(a_i(t) + a_i(t + \delta t)) \quad (\text{III-16})$$

Les équations (III-16) sont décomposées en deux étapes :

1. La première étape consiste à calculer les vitesses au temps $t + \frac{\delta t}{2}$.

$$v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{1}{2}\delta t a_i(t) \quad (\text{III-17})$$

2. La deuxième étape consiste à calculer les vitesses au temps $t + \delta t$ en utilisant les résultats trouvés par les équations (III-17).

$$v_i(t + \delta t) = v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\delta t a_i(t + \delta t) \quad (\text{III-18})$$

Avantages de l'algorithme

- L'algorithme de vitesse de Verlet offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt peu élevée (de l'ordre de femtoseconde).
- Les vitesses et les positions sont synchronisées.
- Il ne génère pratiquement pas des erreurs systématiques si δt reste suffisamment petit.

III-4-4. Algorithme de Gear's Prédicteur-correcteur

L'algorithme de Prédicteur-correcteur ^[9] a été introduit en dynamique moléculaire par Rahman, il consiste en la succession des trois étapes suivantes:

- 1- *Prédire les positions* : pour prédire les positions moléculaires r_i au temps $t + \Delta t$ on utilise la série de Taylor du cinquième ordre basée sur les positions et leurs dérivés : \dot{r}_i , \ddot{r}_i , $r_i^{(iii)}$,

$r_i^{(iv)}$, et $r_i^{(v)}$ au temps t à chaque pas, ces dérivés sont aussi prédits au temps $t + \Delta t$ en appliquant les développements de Taylor au temps t :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \ddot{r}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(iii)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^4}{4!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^5}{5!} \quad (\text{III-19})$$

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + r_i^{(iii)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^4}{4!} \quad (\text{III-20})$$

$$\ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + r_i^{(iii)}(t)\Delta t + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} \quad (\text{III-21})$$

$$r_i^{(iii)}(t + \Delta t) = r_i^{(iii)}(t) + r_i^{(iv)}(t)\Delta t + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} \quad (\text{III-22})$$

$$r_i^{(iv)}(t + \Delta t) = r_i^{(iv)}(t) + r_i^{(v)}(t)\Delta t \quad (\text{III-23})$$

$$r_i^{(v)}(t + \Delta t) = r_i^{(v)}(t) \quad (\text{III-24})$$

2- Evaluer la force intermoléculaire F_i sur chaque molécule au temps $t + \Delta t$ en utilisant les positions prédites.

3- Corriger les positions prédites et leurs dérivés en utilisant la divergence $\Delta \ddot{r}_i$ entre l'accélération prédite et l'accélération donnée par la force F_{ij} évaluée en deuxième étape au temps $t + \Delta t$, la deuxième loi de Newton peut être utilisée pour déterminer l'accélération $\ddot{r}_i(t + \Delta t)$. La différence entre les accélérations prédites et les accélérations évaluées est donnée par la formule suivante :

$$\Delta \ddot{r}_i = \left| \Delta \ddot{r}_i(t + \Delta t) - \Delta \ddot{r}_i^P(t + \Delta t) \right| \quad (\text{III-25})$$

Avantages de l'algorithme

- Il est stable.

Inconvénient de l'algorithme

- L'algorithme de Gear's Prédicteur-correcteur est difficile à programmer.
- Il nécessite beaucoup de mémoire.

IV-5. Le pas de temps

Le choix du pas de temps est important dans une simulation de dynamique moléculaire. Il doit être choisi ^[9]:

- i) Suffisamment petit pour prendre en compte tous les évènements et phénomènes microscopiques possibles.
- ii) Le plus grand possible pour réduire le nombre du pas d'intégration nécessaire pour faire évoluer le système.

III-6. Forces

Dans la partie précédente nous avons vu que la résolution des équations de Newton nécessite la connaissance des forces qui agissent sur chaque atome. La force $F_{ij}(r_{ij})$ exercée par l'atome j sur l'atome i est égale au gradient de l'énergie potentielle par rapport à la position de cet atome est donnée par :

$$F_{ij}(r_{ij}) = -\nabla U_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{III-26})$$

$U_{ij}(r_{ij})$: représente le potentiel d'interaction entre les atomes i et j séparés par la distance r_{ij} ,

$F_{ij}(r_{ij})$ peut être formulée comme suit :

$$\vec{F}_{ij}(r_{ij}) = -\frac{\partial U_{ij}}{\partial x} \vec{i} - \frac{\partial U_{ij}}{\partial y} \vec{j} - \frac{\partial U_{ij}}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{III-27})$$

$$\vec{F} = F_x \vec{i} + F_y \vec{j} + F_z \vec{k} \quad (\text{III-28})$$

Par analogie entre (III-27) et (III-28), nous avons trouvé les équations qui permettent de calculer les forces suivant les trois directions:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, F_y = -\frac{\partial U}{\partial y} \text{ et } F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \quad (\text{III-29})$$

Et comme l'énergie potentielle du système est l'énergie potentielle élastique, alors la force appliquée sur un atome i est obtenue à partir de la dérivation de la loi de *Hooke* qui est une force purement harmonique parce que dans ce cas il n'y aurait pas de mécanisme de collision entre les atomes.

III-7. Les conditions initiales et périodiques

Afin de résoudre les équations différentielles ordinaires (les équations de dynamiques moléculaires), nous avons besoin de connaître les conditions initiales pour la position (3N) et la vitesse (3N) de chaque atome dans chaque dimension dans l'espace de phase. Les positions initiales sont définies habituellement sur une certaine structure du cristal régulière où des petits déplacements aléatoires sont ajoutés aux positions du réseau. Les vitesses initiales sont assignées égales à zéro (au temps $t = 0$ fs les molécules du système sont figées) ^[15].

Comme un système simulé ne contient qu'une fraction infinitésimale d'un vrai système macroscopique – typiquement 10^3 à 10^5 atomes devant $\approx 10^{23}$ atomes – on doit appliquer des conditions périodiques à la limite pour éliminer les effets de bords et faciliter le calcul. La figure (III-2) montre le principe des conditions périodiques. Chaque cellule est répliquée dans les trois dimensions, et les atomes du bord de la cellule élémentaire qui est désignée par des limites rouge interagissent avec les atomes du bord des cellules voisines, les coordonnées de ces dernières (les atomes dans les cellules voisines) sont les mêmes coordonnées que les atomes dans la cellule élémentaire, ex : les coordonnées de l'atome rose dans la cellule voisine sont égales aux coordonnées de l'atome rose qui se trouve dans la cellule élémentaire (toutes les atomes qui ayant le même couleur ayant les mêmes coordonnées).

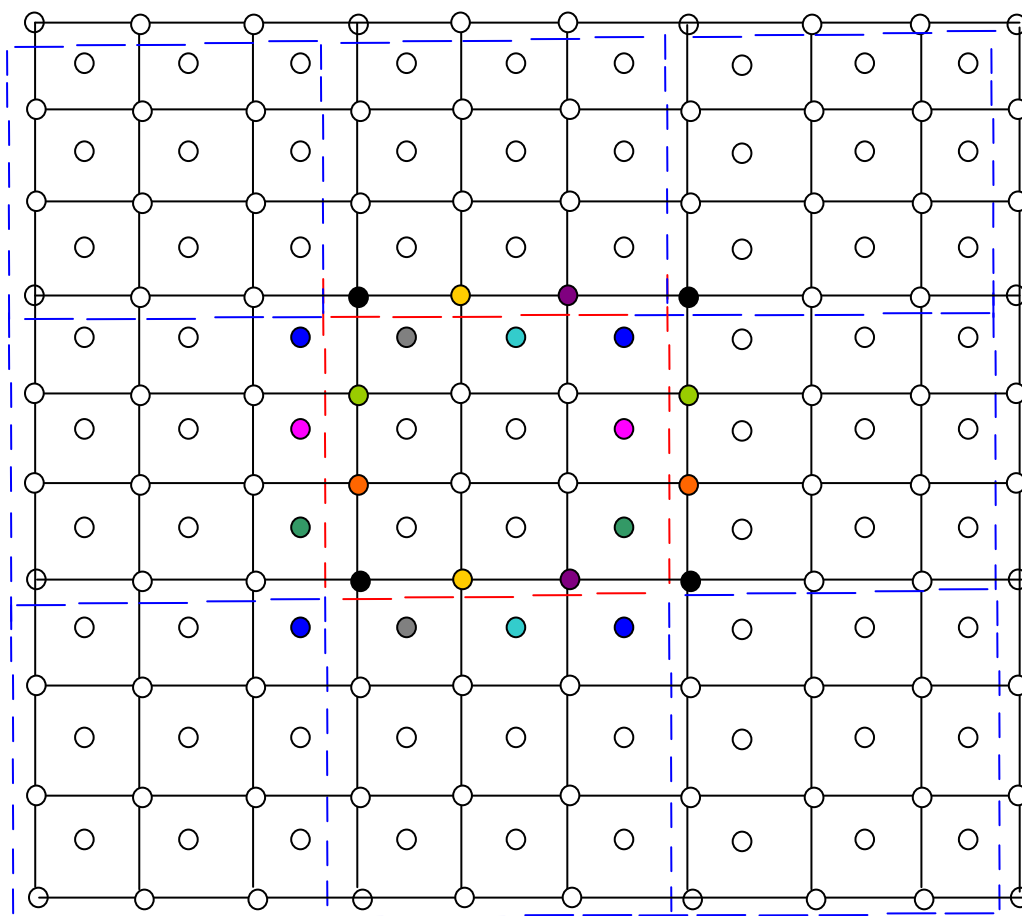


Figure III-4 : Système périodique à deux dimensions.

CHAPITRE IV

Simulation de la surface solide

IV-1. Introduction

La simulation moléculaire a émergé comme un outil complémentaire pour construire les passerelles entre les détails microscopiques d'un système (atomes, interactions énergétiques, distribution des molécules, etc.) et les propriétés macroscopiques, elle sera de plus en plus dans le futur une source de connaissance des phénomènes se déroulant à l'échelle moléculaire. Elle est basée sur des concepts de thermodynamique statistique et de mécanique moléculaire. La qualité des résultats de simulation moléculaire dépend du type de système employé, de l'utilisation de modèles de mécanique moléculaire décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires et liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés ^[16].

Dans notre étude, le platine Pt qui est un métal de transition a été étudié en premier lieu. Ce type de métal permet une meilleure conduction de chaleur lorsque il est en contact avec d'autre élément (ex: liquide, solide...). Ce métal présente un réseau CFC qui se cristallise en hexagonal compact, le motif dans ce composé est une molécule monoatomique. Et comme le métal reste à l'état solide la vibration autour de la position d'équilibre est le seul mouvement possible au sien du cristal. D'autres métaux de type CFC sont aussi analysés, cette étude complémentaire est effectuée pour permettre de tester la méthode de Langevin.

Dans ce chapitre nous présentons et décrivons le modèle utilisé, les hypothèses simplificatrices, les conditions aux limites appropriées ainsi que les équations qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques de cette surface solide : l'énergie interne, la température et la pression à partir de la connaissance des configurations du système à l'échelle moléculaire.

IV-2. Présentation du modèle

La surface solide est modélisée par le modèle masse-ressort, elle est consistée de trois couches des atomes réels, une couche des atomes fixes (ces atomes sont fixes au réseau cristallin à tous moments de simulation et ne changent pas l'énergie cinétique - ils peuvent être considérés thermiquement adiabatique) et une couche des atomes fantômes en dehors de 3 couches réelles qui permettent de contrôler la température de la surface solide. Leur arrangement spatial suit le réseau cristallin CFC (111). Les atomes fantômes modèlent la grande partie des atomes réels du solide. La surface solide est donnée dans les figures (IV.1.a, IV.1.b, IV.1.c) où la direction Z est normale à la surface solide : et les conditions limites périodiques sont utilisées dans les directions X et Y. La force d'interaction parmi les atomes est une force harmonique. La distance entre les atomes voisins est 0.277 nm, la masse

de l'atome de Pt est égale à $3.24 \times 10^{-25} \text{ kg}$ et la constante du raideur est 46.8 N/m (les propriétés physique de Pt) [6].

Deux forces supplémentaires 'une force d'amortissement et une force aléatoire' sont imposées exclusivement sur les atomes fantômes de Pt. Avec ces deux forces supplémentaires (sélectionné convenablement) le comportement dynamique à long terme de la couche de atomes fantômes se conforme à l'équation de Langevin 3D (la section IV-4.2 présente une description de cette équation) qui garanties que la température de la couche fantôme et la température de la paroi solide de Pt reste constante si l'équilibre thermique entre eux est atteint.

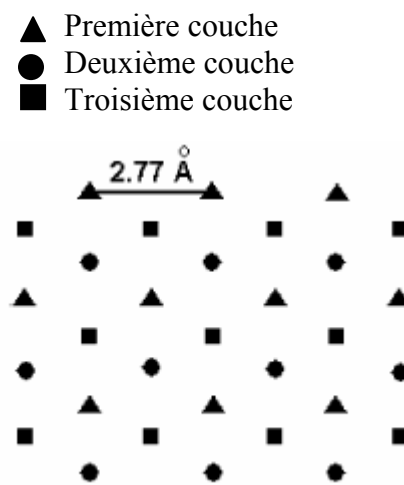


Figure IV.1: vue supérieure d'un réseau des molécules d'une paroi solide de structure cfc (111) [6].

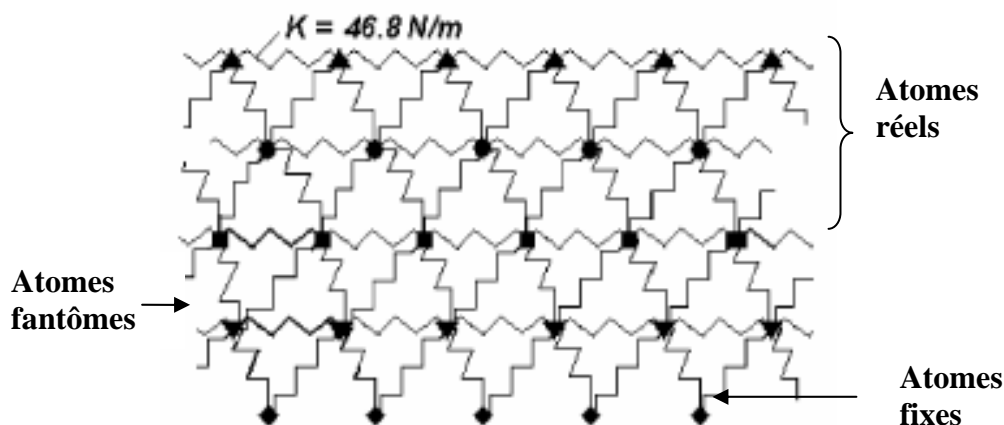


Figure IV.2 : surface solide avec la couche fantôme (projection dans la direction y et z) [6].

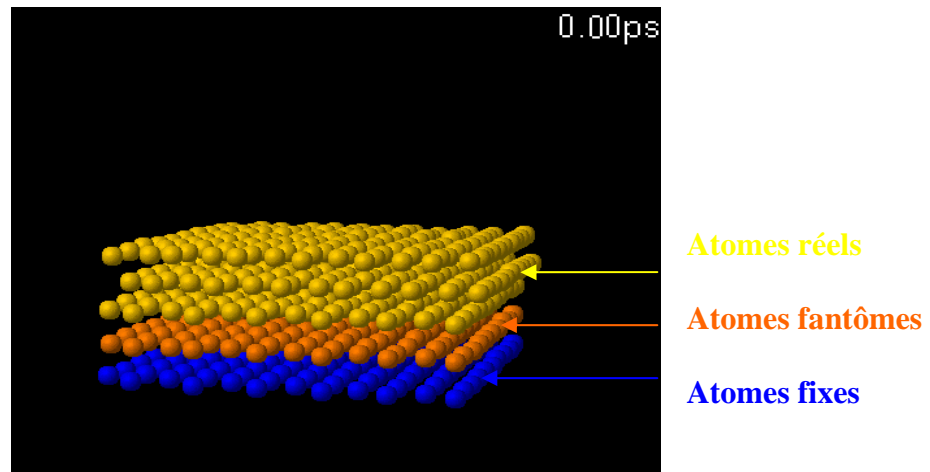


Figure IV.3 : la surface solide (3D) ^[19].

IV-3. Détermination des propriétés thermodynamiques

On s'intéresse ici à l'évaluation des propriétés thermodynamiques de la surface solide qui sont l'énergie interne, l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, la température et la pression pour le Pt.

IV-3.1. Détermination de l'énergie totale du système

Les atomes sont soumis à une énergie potentielle, d'interaction avec les autres atomes, et à une énergie cinétique qui donne la température. A tout instant, l'énergie totale du système atomique, ou énergie interne, est la somme des énergies cinétiques et potentielles de tous les atomes. Chaque atome comporte trois composantes de position et trois composantes de vitesse, soit six degrés de liberté ^[17]. Elle est donnée par :

$$E = E_C + E_P \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

E : l'énergie totale du système.

E_C : l'énergie cinétique du système.

E_P : l'énergie potentielle du système.

IV-3.2. L'énergie cinétique du système

L'énergie cinétique est une énergie de mouvement. Ainsi, tout corps en mouvement possède une certaine quantité d'énergie cinétique. L'énergie cinétique d'un corps en mouvement est à la fois proportionnelle à sa masse et au carré de sa vitesse et correspond à la

quantité de travail nécessaire pour faire passer ce corps (les molécules) du repos à la vitesse v . Elle est donnée par la relation suivante :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{IV-2})$$

Dans ce cas l'énergie cinétique du système est la somme des énergies cinétiques de chaque molécule.

$$E_c = \sum_i^n E_c(i) \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

$E_c(i)$: l'énergie cinétique de l'atome i .

N : le nombre des atomes.

Et d'après la définition, l'énergie cinétique de chaque atome i est donnée par :

$$E_c(i) = \frac{1}{2}m_i(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (\text{IV-4})$$

Avec :

m_i : La masse de l'atome i .

$\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$: Les composantes de vitesses pour l'atome i .

L'équation (IV-4) dans l'équation (IV-3) donne l'équation qui permet de calculer l'énergie cinétique du système:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (\text{IV-5})$$

IV-3.3. L'énergie potentielle du système

Comme les atomes du système sont liés par des ressorts, donc chaque interaction se comporte comme un oscillateur dont la fréquence propre correspond à la vibration des atomes. Le système est donc constitué par un ensemble d'oscillateurs couplés et l'énergie calculée est une énergie potentielle élastique. Cette énergie potentielle emmagasinée par le ressort est égale au travail effectué par la force qui a permis de le comprimer ou de le dilater. On peut donc écrire que l'énergie élastique du ressort est ^[17]:

$$E_p = \frac{1}{2}K(r_{ij} - r_{ij}^{initial})^2 \quad (\text{IV-6})$$

Où :

K : est la raideur du ressort.

r_{ij} : est la longueur du ressort après la compression où l'élongation.

$r_{ij}^{initial}$: est la longueur du ressort avant la compression où l'élongation.

r^{ij} et $r_{initial}^{ij}$ sont données par les formules suivantes :

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$$r_{ij}^{initial} = \sqrt{(x_i^0 - x_j^0)^2 + (y_i^0 - y_j^0)^2 + (z_i^0 - z_j^0)^2}$$

Avec :

x_i, y_i, z_i : Les positions finales de l'atome i suivant la direction x, y, z respectivement.

x_i^0, y_i^0, z_i^0 : Les positions initiales de l'atome i suivant la direction x, y, z respectivement.

IV-3. 4. contrôle de température

Parmi les méthodes qui permettent de contrôler la température on distingue les méthodes suivantes : la méthode de Nosé-Hoover, la méthode de Langevin généralisée et modifiée, la méthode de Berendsen, la méthode de Langevin généralisée. Dans notre étude on utilise la méthode de Langevin généralisée qui est proposée par Adelman et Poupée, elle consiste à introduire deux forces supplémentaires : la force d'amortissement et la force aléatoire. Où la première force décrit la dissipation d'énergie de la couche fantôme vers les autres couches et la deuxième force introduit la fluctuation thermique dans cette couche qui est distribuée Gaussianement dont la quantité d'énergie bénéficie par cette force aléatoire est égale à la quantité d'énergie perdue par l'amortisseur lorsque la température est à la température désirée T_C . La méthode de Langevin généralisée est la meilleure méthode utilisée pour contrôler la température du système étudié que les autres méthodes ^[18].

Pour calculer cette température l'équation suivante est utilisée ^[10].

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2}{3Nk_B} \quad (IV-7)$$

Où la somme est réalisée sur les N atomes composant le système, m_i est la masse de l'atome i et v_i sa vitesse. Cette dernière est obtenue à partir d'une intégration des équations du mouvement.

IV-3.5. Détermination de la pression

Elle est donnée par l'équation de Virail suivante ^[10]:

$$P = \frac{N}{V} k_B T - \frac{1}{3V} \left(\sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial E_p}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) \quad (\text{IV-8})$$

Avec :

P : la pression du système.

V : le volume du système.

Où le premier terme du côté droit représente le flux de la vitesse causé par le mouvement moléculaire et le deuxième terme est dû aux forces intermoléculaires.

Pour déterminer ces propriétés thermodynamiques on a besoin de calculer les positions, les vitesses de chaque atome et la force d'interaction entre chaque atome et ses voisins. Ces paramètres sont obtenus à partir d'une intégration numérique des équations de mouvement.

IV-4. Algorithme d'intégration d'équation de mouvement

Pour intégrer numériquement ces équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est possible *a priori*, mais comme il a été mentionné, il est important que la température du système doit d'être constante au cours du temps (l'ensemble thermodynamique est l'ensemble canonique, NVT).

IV-4.1. Les atomes réels

L'équation de mouvement pour ces atomes s'écrit sous la forme suivante ^[6]:

$$f_i(t) = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad i = 1, N \quad (\text{IV-9})$$

Avec :

$f_i(t)$: est la force d'interaction entre l'atome i et les autres atomes voisins,

N : le nombre des atomes réels.

Pour l'intégration de ces équations nous employons l'algorithme de vitesse de Verlet (chapitre précédent) qui prend la forme suivante:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a_i(t) \quad (\text{IV-10})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] \quad (\text{IV-11})$$

Où :

r_i : est le vecteur de position de l'atome i .

v_i : est le vecteur de vitesse de l'atome i .

Δt : est le pas du temps de simulation.

$a_i(t)$: est l'accélération de l'atome i .

IV-4.2. Les molécules fantômes

Comme mentionné au-dessus, deux forces supplémentaires ont été imposées seulement sur les atomes fantômes, afin que l'équation de mouvement de ces atomes ait la forme suivante [9]:

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = -\zeta p_i(t) + f(t) + F(t) \quad (\text{IV-12})$$

Cette équation de mouvement est dite l'équation de Langevin 3D.

Où :

$p_i(t)$: est le vecteur de vitesse de l'atome i dans la couche fantôme, il est donné par

$$p_i(t) = v_i(t)m.$$

ζ : est la constant de la force d'amortissement, elle est donnée par $\zeta = \frac{\alpha}{m}$.

$f(t)$: est la force d'interaction entre l'atome i et les autres atomes voisins.

$F(t)$: est la force aléatoire qui possède une distribution Gaussian avec une

moyenne de valeur zéro et une déviation standard donnée par $\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t}}$.

$$\alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D = m \frac{\pi}{6} \frac{k_B \theta}{h} \quad (\text{IV-13})$$

Où :

T_C : est la température désirée.

k_B ; est la constante de Boltzmann.

ω_D : est la fréquence de Debye, et θ appelé la température de Debye.

Dans le cas de platine, la température de Debye est 240°K et $\alpha = 5.18 \times 10^{-12} \text{ kg / s}$.

L'équation de Langevin 3D est intégrée alors avec l'algorithme de vitesse de Verlet [9] suivant:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + c_1 \Delta t v(t) + c_2 \Delta t^2 a(t) + \delta r^G \quad (\text{IV-14})$$

$$v(t + \Delta t) = c_0 v(t) + (c_1 - c_2) \Delta t a(t) + c_2 \Delta t a(t + \Delta t) + \delta v^G \quad (\text{IV-15})$$

Les valeurs c_0 , c_1 et c_2 sont déterminées par les relations suivantes:

$$c_0 = e^{-\zeta \delta t} \approx 1 - (\zeta \delta t) + \frac{1}{2} (\zeta \delta t)^2 - \frac{1}{6} (\zeta \delta t)^3 + \frac{1}{24} (\zeta \delta t)^4 - \dots \quad (\text{IV-16})$$

$$c_1 = (\zeta \delta t)^{-1} (1 - c_0) \approx 1 - \frac{1}{2} (\zeta \delta t) + \frac{1}{6} (\zeta \delta t)^2 - \frac{1}{24} (\zeta \delta t)^3 + \dots \quad (\text{IV-17})$$

$$c_2 = (\zeta \delta t)^{-1} (1 - c_1) \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{6} (\zeta \delta t) + \frac{1}{24} (\zeta \delta t)^2 - \dots \quad (\text{IV-18})$$

Les deux variables aléatoires ' δr^G et δv^G ' sont définies comme des variables intégrables stochastiques :

$$\delta r^G = \int_t^{t+\delta t} \zeta^{-1} (1 - e^{-\zeta(1+\delta t-t')}) m^{-1} F(t') dt' \quad (\text{IV-19})$$

$$\delta v^G = \int_t^{t+\delta t} e^{-\zeta(1+\delta t-t')} m^{-1} F(t') dt' \quad (\text{IV-20})$$

Où : $F(t')$ est une force aléatoire.

Ces deux variables δr^G et δv^G sont des valeurs échantillonnées à partir d'une distribution Gaussian bivariate qui est décrite par la fonction de densité de la probabilité commune ρ :

$$\rho(\delta r^G, \delta v^G) = \frac{1}{2\pi\sigma_r\sigma_v(1-c_{rv}^2)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2(1-c_{rv}^2)^{1/2}} \left(\left(\frac{\delta r^G}{\sigma_r} \right)^2 + \left(\frac{\delta v^G}{\sigma_v} \right)^2 - 2c_{rv} \left(\frac{\delta r^G}{\sigma_r} \right) \left(\frac{\delta v^G}{\sigma_v} \right) \right) \right\}$$

Avec une moyenne de valeur zéro et une variance donnée par :

$$\sigma_r^2 = \delta t^2 \frac{k_B T}{m} (\zeta \delta t)^{-1} \left(2 - (\zeta \delta t)^{-1} (3 - 4e^{-\zeta \delta t} + e^{-2\zeta \delta t}) \right) \quad (\text{IV-21})$$

$$\sigma_v^2 = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\zeta \delta t}) \quad (\text{IV-22})$$

Le coefficient de la corrélation c_{rv} est déterminé par

$$c_{rv} \sigma_r \sigma_v = \frac{k_B T}{m\zeta} (1 - e^{-\zeta \delta t})^2 \quad (\text{IV-23})$$

a. Génération des n variables corrélés ζ'_i

Dans cette section nous expliquons comment générer des variables aléatoires corrélés de distribution normale (Gaussian) ‘exemple δr^G et δv^G ’.

La distribution normale ‘avec une moyenne $\langle x \rangle$, et une variance σ^2 ’ est définie par [9]:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad -\infty < x < +\infty$$

Le nombre aléatoire ζ' générer de cette distribution est été lié au nombre ζ générer de la distribution normale avec moyenne zéro et une variance égale à un et est donné par :

$$\zeta' = \langle x \rangle + \sigma\zeta$$

Supposant que nous avons n nombres aléatoires Gaussian ζ'_i , pour générer ces variables ‘avec une moyenne zéro et une variance un’ nous avons utilisé la méthode suivante :

Cette méthode est basée sur l'existence d'une matrice triangulaire inférieure L qui satisfait la formule suivante $LL^t = C$. Les éléments de cette matrice sont déterminés par :

$$L_{11} = C_{11}^{1/2} \quad (IV-24.a)$$

$$L_{i1} = C_{i1} / L_{11} \quad (IV-24.b)$$

$$L_{ii} = \left[C_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2 \right]^{1/2} \quad i > 1 \quad (IV-24.c)$$

$$L_{ij} = \left[C_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik} L_{jk} \right] / L_{jj} \quad i > j > 1 \quad (IV-24.d)$$

Et les variables aléatoires désirés sont donnés par :

$$\zeta'_i = \sum_{j=1}^i L_{ij} \zeta_j \quad (IV-25)$$

Avec ζ_j sont des variables aléatoires normales indépendants.

- Calcul de δr^G et δv^G

Dans ce cas nous avons seulement besoin de générer deux variables corrélés ‘ δr^G et δv^G ’ qui sont distribués Gaussianement et qui sont échantillonnés à partir d’une distribution Gaussian bivariate avec des moyens zéro, variances σ_1^2 et σ_2^2 , et coefficient de la corrélation c_{12} . Pour cela nous avons utilisé deux variables aléatoires normales indépendantes ζ_1 et ζ_2 , avec une moyenne zéro et une variance égale à un, ces deux variables sont obtenues

par la méthode citée au-dessous. La détermination de ces variables suit les étapes suivantes [9].

1- Déterminer les éléments de matrice à partir des équations (IV-24.) pour $i, j = 1, 2$, les équations obtenues sont:

$$\zeta'_1 = \sigma_1 \zeta_1 \quad (IV-26)$$

$$\zeta'_2 = \sigma_2 \left(c_{12} \zeta_1 + (1 - c_{12}^2)^{1/2} \zeta_2 \right) \quad (IV-27)$$

2- Remplacer ' ζ'_1, ζ'_2 ' par ' $\delta r^G, \delta v^G$ ' et ' σ_1, σ_2 ' par ' σ_r, σ_v ' dans l'équation (IV-25), on obtient les deux variables aléatoires δr^G et δv^G :

$$\delta r^G = \sigma_r \zeta_1 \quad (IV-28)$$

$$\delta v^G = \sigma_v \left(c_{rv} \zeta_1 + (1 - c_{rv}^2)^{1/2} \zeta_2 \right) \quad (IV-29)$$

Dans ce cas C_{ij} est donné par $C_{ij} = \sigma_i \sigma_j c_{ij}$ $i, j = 1, 2$.

b. Génération les deux variables non corrélés ' ζ_1 et ζ_2 '

Pour générer ces deux variables ' ζ_1 et ζ_2 ', la méthode suivante qui consiste des étapes suivantes [9], est utilisée :

1- générer 12 variables aléatoires uniforme $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_{12}$ dans la gamme (0,1) 'ces variables sont échantillonnées d'une distribution normale'.

2- calculer $R = \frac{\left(\sum_{i=1}^{12} \zeta_i - 6 \right)}{4}$.

3- calculer ζ à partir de la fonction polynomiale suivante :

$$\zeta = \left(\left(\left(\left(a_9 R^2 + a_7 \right) R^2 + a_5 \right) R^2 + a_3 \right) R^2 + a_1 \right) R$$

Où les coefficients sont :

$$a_1 = 3.949846138 \quad a_3 = 0.252408784 \quad a_5 = 0.076542912$$

$$a_7 = 0.008355968 \quad a_9 = 0.029899776 .$$

IV-5. Les caractéristiques des métaux

Ces métaux possèdent une structure de type CFC qui se cristallise en hexagonal compact, le motif dans ces composés est une molécule monoatomique. Les caractéristiques de ces métaux sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Caractéristiques des métaux [3].

élément Caractéristique	Cu	Ag	Au	Pd	Ni	Ir	Rh	Al
Paramètre a en Å°	3.16	4.09	4.08	3.89	3.52	3.84	3.8	4.05
Distance entre plus proche voisin Å°	2.56	2.89	2.88	2.75	2.49	2.71	2.69	2.86
Température de Debye °K	343	225	165	274	450	420	480	428
La masse (10^{-25} kg)	1.06	1.8	3.27	1.76	0.975	3.19	1.71	0.449
α (10^{-12} kg/s)	2.49	2.78	3.7	3.31	3	9.18	5.62	1.32
La constante de raideur (N/m)	31.81	24.1	22.61	33.43	53.54	144.15	74.31	19.78

IV-6. Détails de calculs

La simulation consiste de trois étapes qui sont: initialisation, production, équilibration. L'initialisation de la simulation en dynamique moléculaire se fait en fixant la position de départ des molécules et en leur donnant une vitesse initiale. Les équations de Newton impliquent ensuite une température constante au cours du temps à travers le thermostat de Langevin. C'est donc naturellement dans l'ensemble canonique (c'est-à-dire à nombre de atome N , à volume V et à température constants) que s'effectue une simulation en dynamique moléculaire.

Puis la simulation est lancée. Elle consiste en une étape d'équilibrage et une étape de production. L'étape d'équilibrage a pour but d'amener le système d'une configuration initiale à une configuration représentative du système. En dynamique moléculaire dans un ensemble canonique, cela peut consister à amener le système jusqu'à la température désirée T_c puis à attendre que l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, l'énergie totale soient stabilisés.

L'étape de production consiste à enregistrer les caractéristiques du système pendant un grand nombre de configurations afin de calculer les propriétés macroscopiques du système.

IV-6.1. Structure du code

Le code utilisé dans ce travail est destiné à calculer les propriétés thermodynamiques d'une surface solide de Pt et examiner la possibilité d'utilisée les atomes fantômes c'est-à-dire la méthode de Langevin, en utilisant la dynamique moléculaire. Il est codé en Fortran 90, les

résultats sont présentés sous forme de graphes afin de faciliter leurs interprétations. Ces propriétés sont calculées dans un ensemble canonique et qui sont: l'énergie cinétique, l'énergie potentielle, l'énergie interne du système et la pression.

Le code comporte les fichiers suivants :

1- Modules : MOD

Il permet de déclarer tous les variables et les constantes utilisées dans les diverses unités de programme pour faciliter la communication et la transformation des différentes variables entre eux.

2- Subroutine CONST

Cette subroutine comporte les valeurs des toutes les constantes utilisées dans le calcul.

3- Subroutine STRUCT

A partir de cette subroutine nous pouvons connaître les positions initiales de tous les atomes du système.

4- Subroutine Forces

Cette subroutine, les forces d'interactions entre les atomes sont calculés.

5- Subroutine ATMFRC POT

Elle permet de calculer l'énergie potentielle et les forces dans les trois directions.

6- Subroutine Random Forces

Elle permet de générer les deux variables aléatoires corrélés

7- Subroutine PBC

Elle permet d'entrée les conditions périodiques concernant le système.

8- Subroutine Random numbers

Elle permet de générer les variables aléatoires non corrélés.

9- Programme main

Il représente le programme principal, et permet de déterminer les positions et les vitesses au cours de simulation ainsi que l'énergie cinétique, l'énergie totale, la température et la pression du système.

Les opérations séquentielles de ce code sont:

1. Initialiser les positions et les vitesses.
2. Déterminer la force qui agit sur chaque atome au temps $t = 0$.
3. Déterminer la position de chaque atome au temps $t = t + \Delta t$ en utilisant les équations (IV-10) et (IV-14).

4. Déterminer la vitesse de chaque atome au temps $t = t + \frac{1}{2}\Delta t$ en utilisant l'équation (III-17).
5. Trouver la force agit sur chaque atome au temps $t = t + \Delta t$ en utilisant les positions calculées dans l'étape trois.
6. Déterminer la vitesse de chaque atome au temps $t = t + \Delta t$ en utilisant l'équation (III-18).
7. Calculer l'énergie potentielle du système par l'équation (IV-6).
8. Calculer l'énergie cinétique du système à partir de l'équation (IV-5).
9. Calculer l'énergie totale du système à partir de l'équation (IV-1).
10. Calculer la température du système à partir de l'équation (IV-7).
11. Calculer la pression du système à partir de l'équation (IV-8).

Ces opérations sont présentées ci-dessous sous forme d'un organigramme simplifié qui met en évidence les différentes étapes de calcul suivies par le code de calcul.

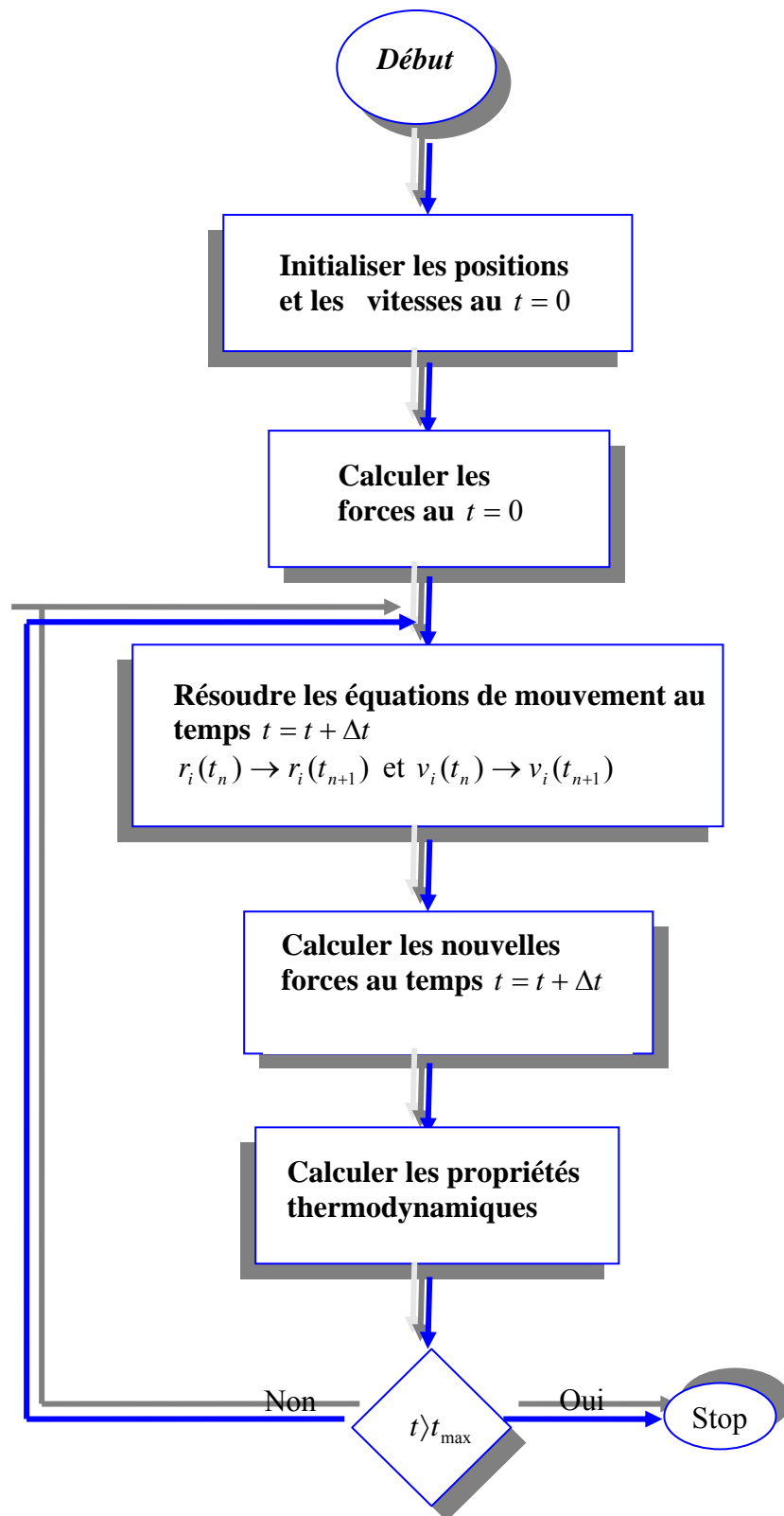


Figure IV.4 : Organigramme simplifié pour les opérations séquentielles de ce code

CHAPITRE V

Résultats et discussions

Résultats et discussions

Dans ce mémoire on a utilisé la simulation moléculaire pour calculer les propriétés thermodynamiques d'une surface solide de Pt et la méthode de Langevin qui permet de contrôler la température de cette surface solide. Les résultats des simulations peuvent être résumés à travers les points suivants :

- Lorsque on augmente le nombre des atomes (la taille du système) on augmente considérablement le temps de calcul et vice versa, notons que la majorité du temps de calcul est consommé par le calcul des forces d'interaction entre les atomes.
- La figure (V-1) représente l'évolution en fonction du temps de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle, de l'énergie totale, de la pression et de la température, d'une surface solide de Pt possédant dans chaque couche 400 atomes. On constate que ces valeurs ont des fluctuations. Ce phénomène de fluctuations est un processus naturel dû au mouvement continu des atomes du système et aux interactions harmoniques de chaque atome avec les atomes voisins. Les positions et les vitesses de chaque atome changent continuellement et par conséquent la plupart des fonctions dépendent de positions et de vitesses fluctuées. Lorsqu'on augmente le nombre des atomes, ces fluctuations diminuent de plus en plus grâce à l'augmentation des interactions entre les atomes; ce qui conduit à une augmentation de l'énergie interne du système (figure V-2). Cette dernière est plus grande que l'énergie d'interaction entre les cellules élémentaires lesquels ont des interactions faibles. Donc pour éliminer l'effet de la périodicité il faut augmenter le nombre des atomes.
- On remarque que l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, l'énergie totale sont stabilisés après un certain temps.
- D'après la figure (V-1) on constate que l'équilibre thermique entre la couche fantôme et les trois couches réelles est atteint après un certain temps (10 fs) et la surface solide aura la valeur de la température désirée ; et même si en changeant le nombre des atomes la température de cette surface solide reste égale à la température désirée. Donc le contrôle de la température de cette surface solide par la méthode de Langevin donne un bon résultat. Ces résultats sont les mêmes que ceux obtenus par P. Yi et al, et Tatsuto Kimura ^[6] et Shigeo Maruyama ^[7].
- Comme l'énergie cinétique d'une particule est associée à son mouvement, l'énergie potentielle est associée à la force de rappel du ressort et à sa position ainsi que l'énergie interne est liée aux interactions entre les atomes constituant le système et à leur énergie cinétique ; donc toute augmentation du nombre de molécules entraîne une augmentation des

interactions entre les atomes dans le système et une augmentation dans l'énergie cinétique et potentielle c'est à dire l'énergie interne du système (figure V-3).

- l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique et potentielle, car toute augmentation de la température entraîne une augmentation de l'agitation thermique des atomes et une augmentation de vibrations (mouvements) de celles-ci autour de sa position d'équilibre (figure V-4).

- les fluctuations de la pression deviennent faibles pour un grand nombre des atomes grâce à l'augmentation des interactions entre ces derniers. On constate que ces fluctuations de pression varient entre des valeurs positives et négatives, cela est dû à la compression et la décompression ou dilatation du ressort représentant la liaison, car le solide est représenté par un ensemble d'oscillateurs couplés et seulement les mouvements des vibrations des atomes autour de sa position d'équilibre sont présentés (figure V-5). La diminution de la pression en fonction de l'augmentation du nombre des atomes est liée à la diminution de la rigidité des liaisons.

- L'augmentation de la température provoque une faible augmentation de la pression qui est due à l'augmentation des interactions entre les atomes (figure V-6).

Les résultats obtenus pour les autres métaux sont :

- les énergies (cinétique, potentielle, totale) de ces métaux ont les mêmes valeurs que celui du Pt.
- Le Palladium et l'Argent atteignent l'équilibre thermique après 10fs.
- l'Aluminium, Iridium, Nickel, Cuivre et Rhodium atteignent l'équilibre thermique plus rapidement que le Platine et ceci en (5fs)
- l'Or atteint l'équilibre thermique après 15fs.
- La méthode de Langevin donne un bon résultat même pour ces métaux.

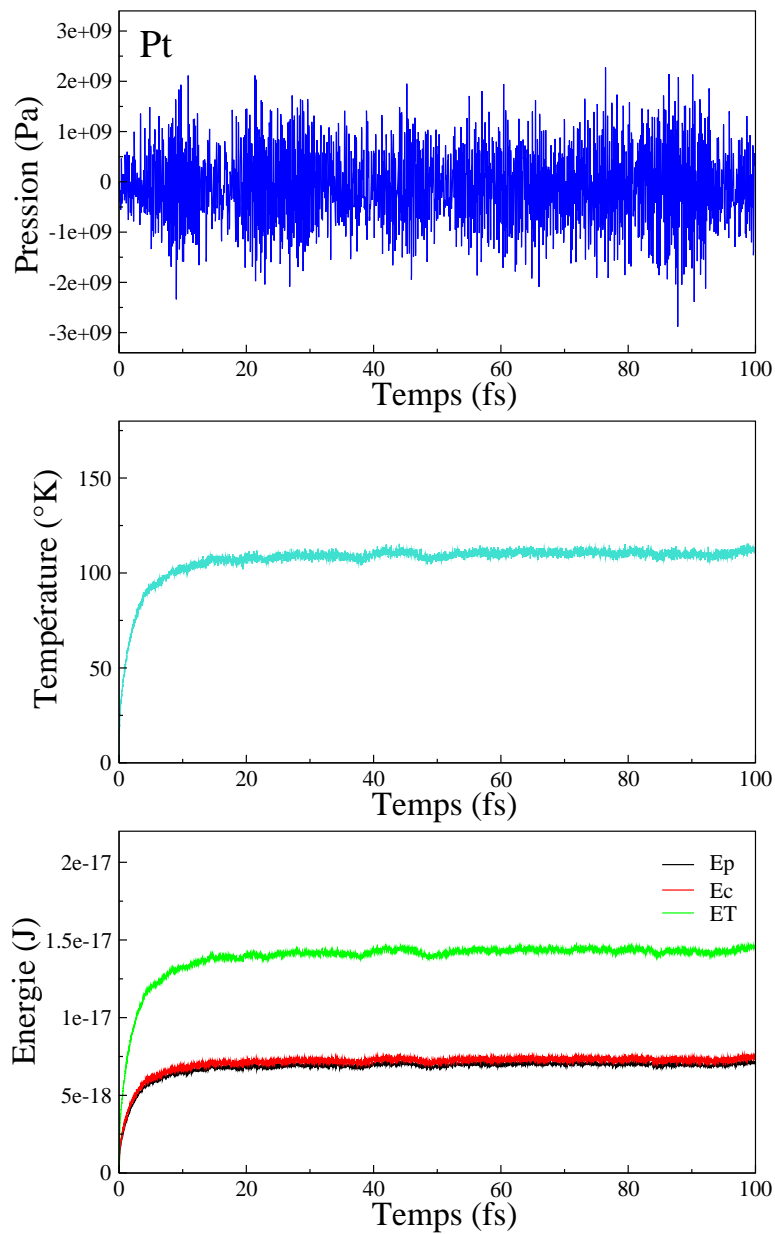


Figure V-1 : les propriétés thermodynamique de Pt à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

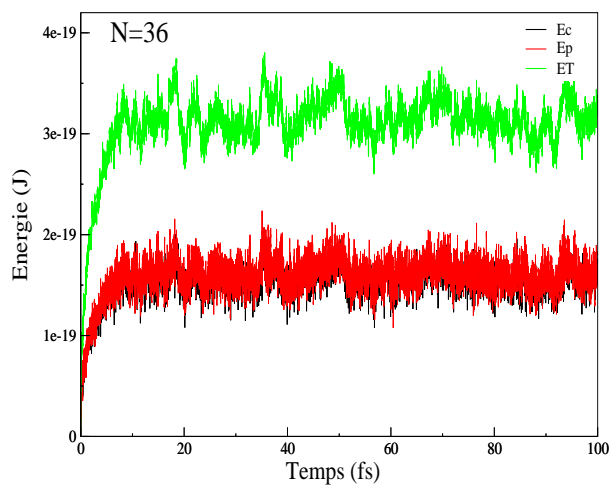


Figure (a)

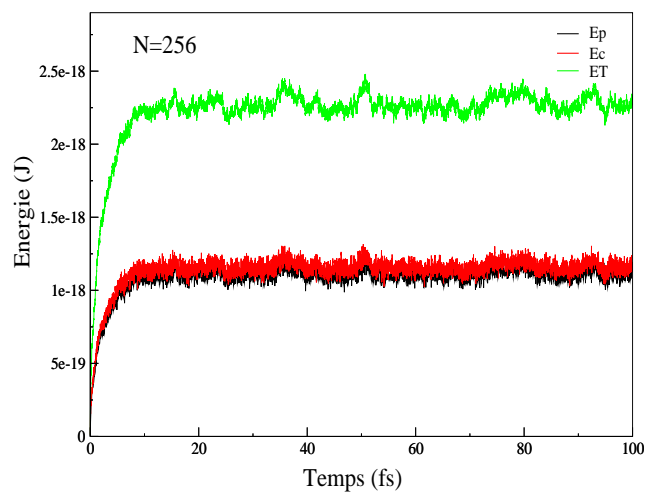


Figure (b)

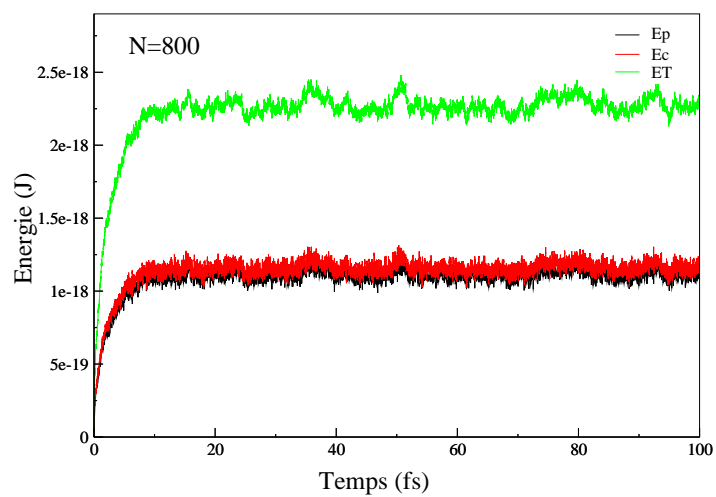


Figure (c)

Figure V-2 : l'effet d'augmentation du nombre des atomes sur les fluctuations des propriétés : (a) pour 36 atomes, (b) pour 256 atomes, (c) pour 800 atomes.

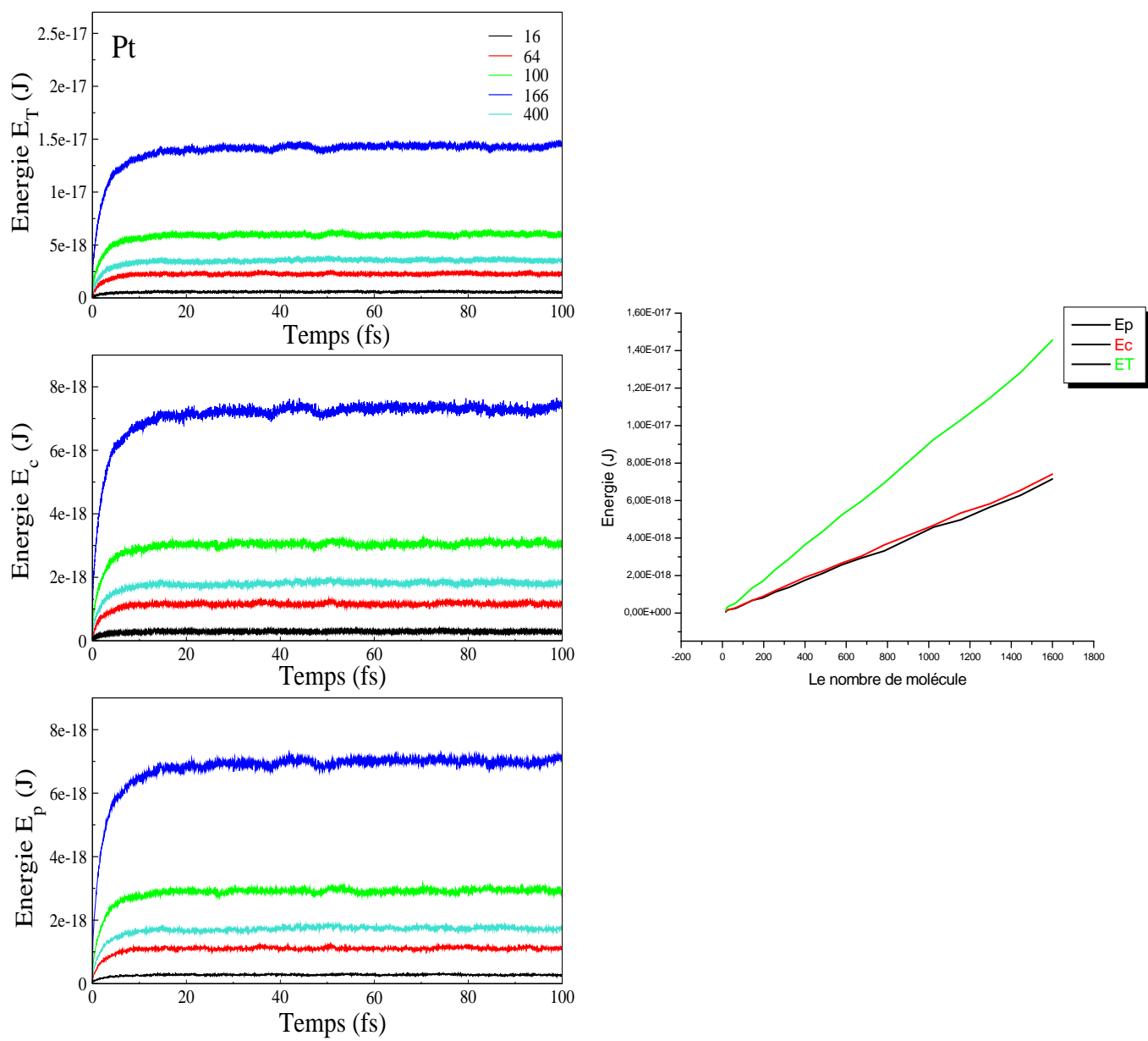


Figure V-3 : l'effet d'augmentation du nombre des atomes sur l'énergie du système.

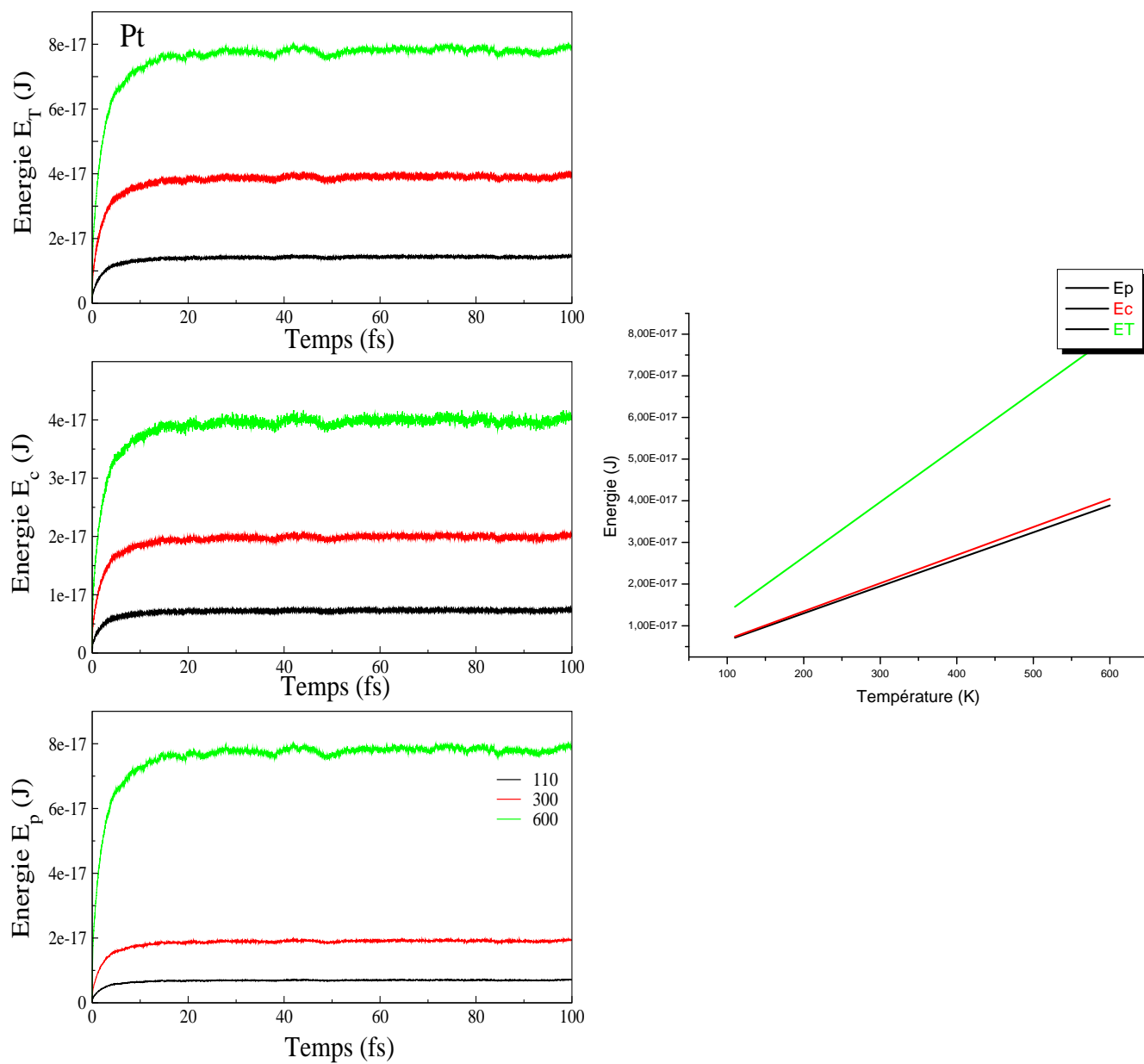


Figure V-4 : l'effet d'augmentation de température sur l'énergie du système.

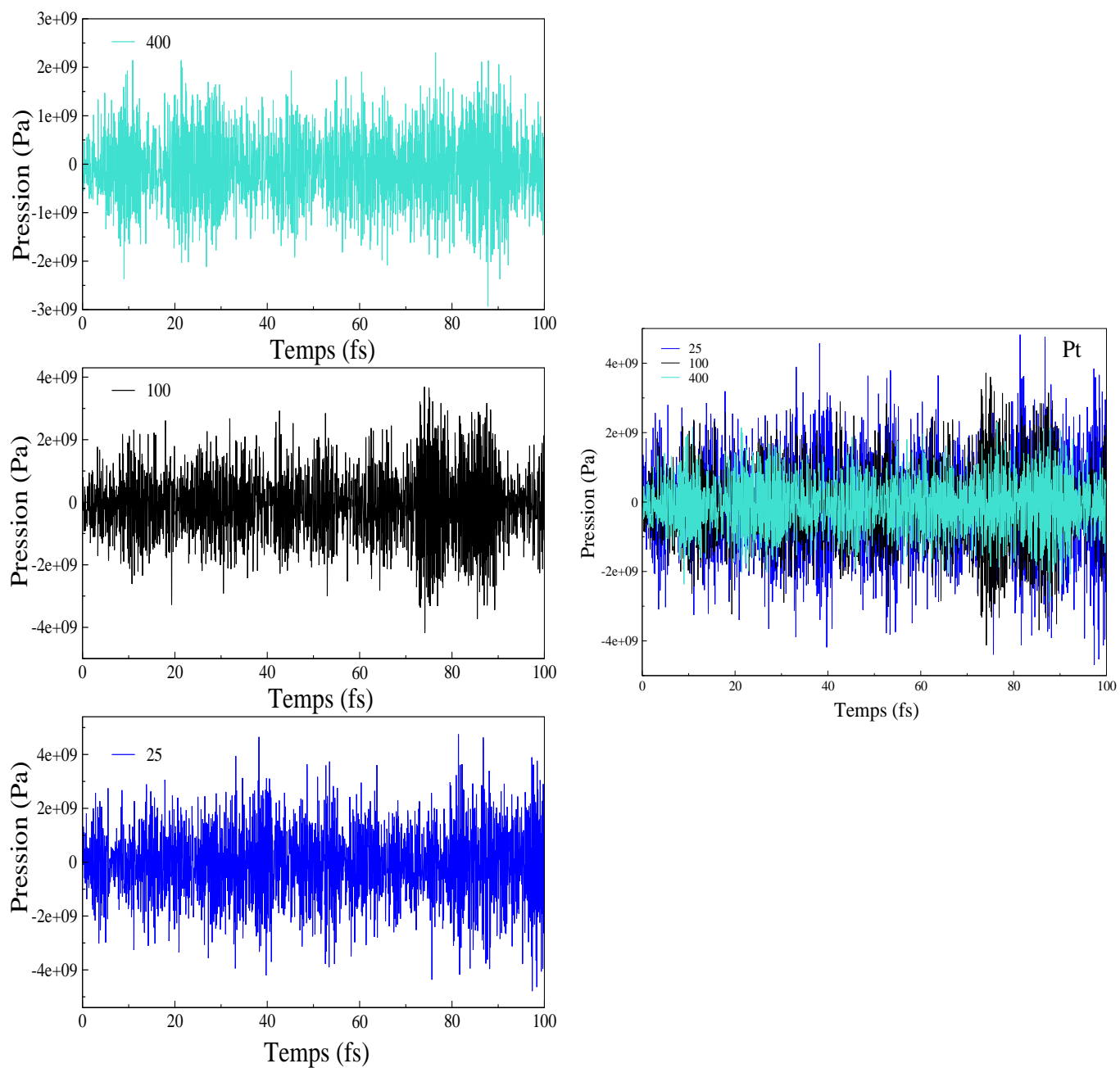


Figure V-5 : l'effet d'augmentation du nombre des atomes sur la pression du système.

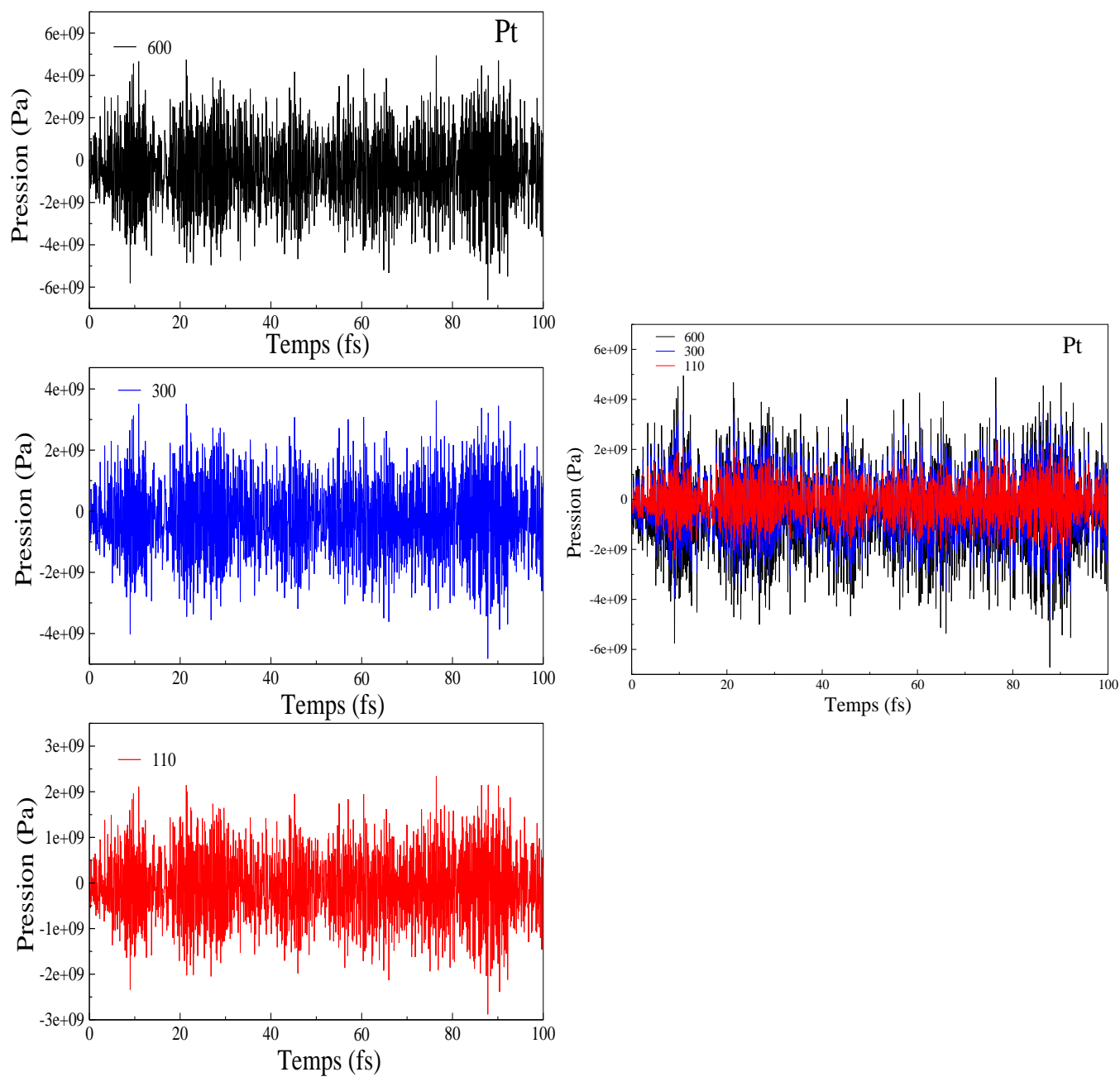


Figure V-6 : l'effet d'augmentation de température sur la pression du système.

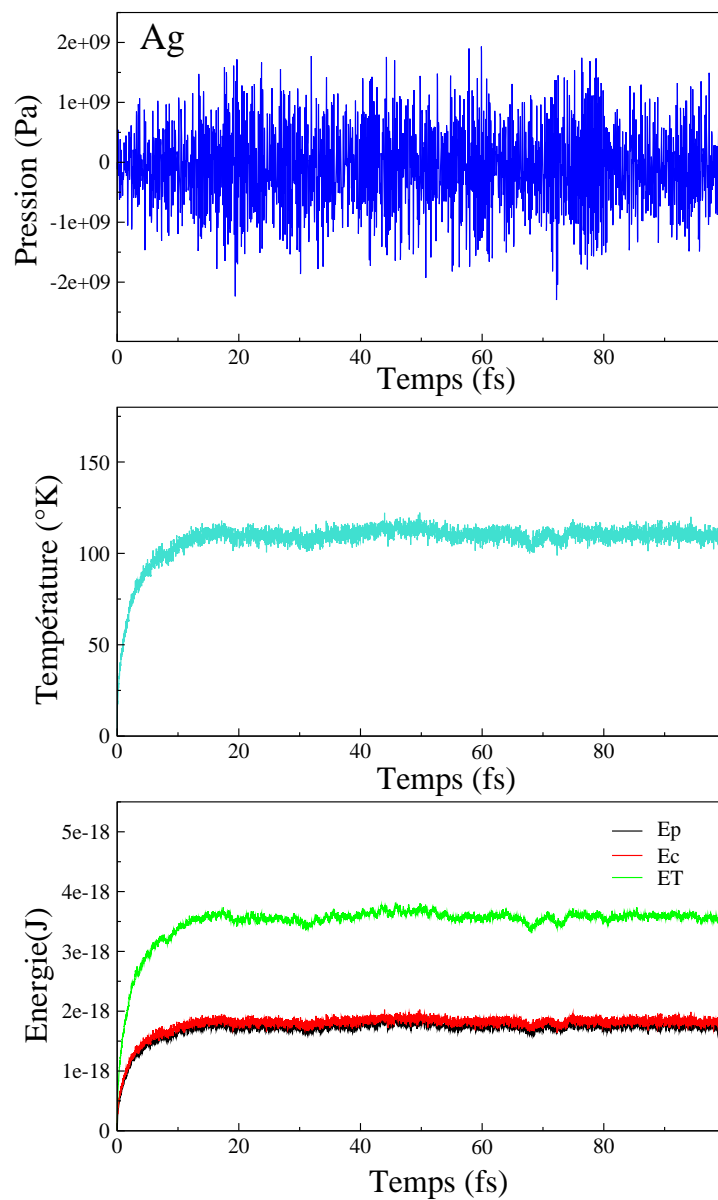


Figure V-7 : les propriétés thermodynamique de Ag à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

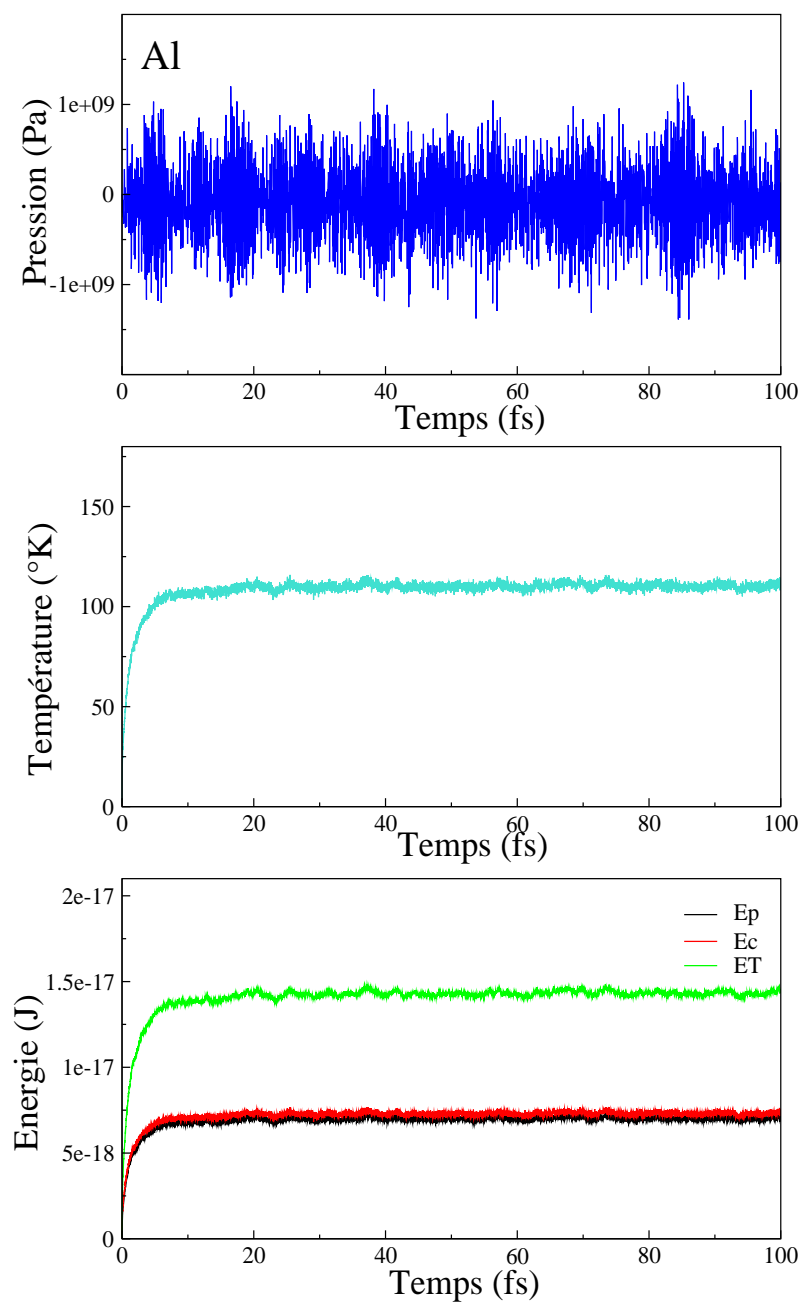


Figure V-8 : les propriétés thermodynamique de Al à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

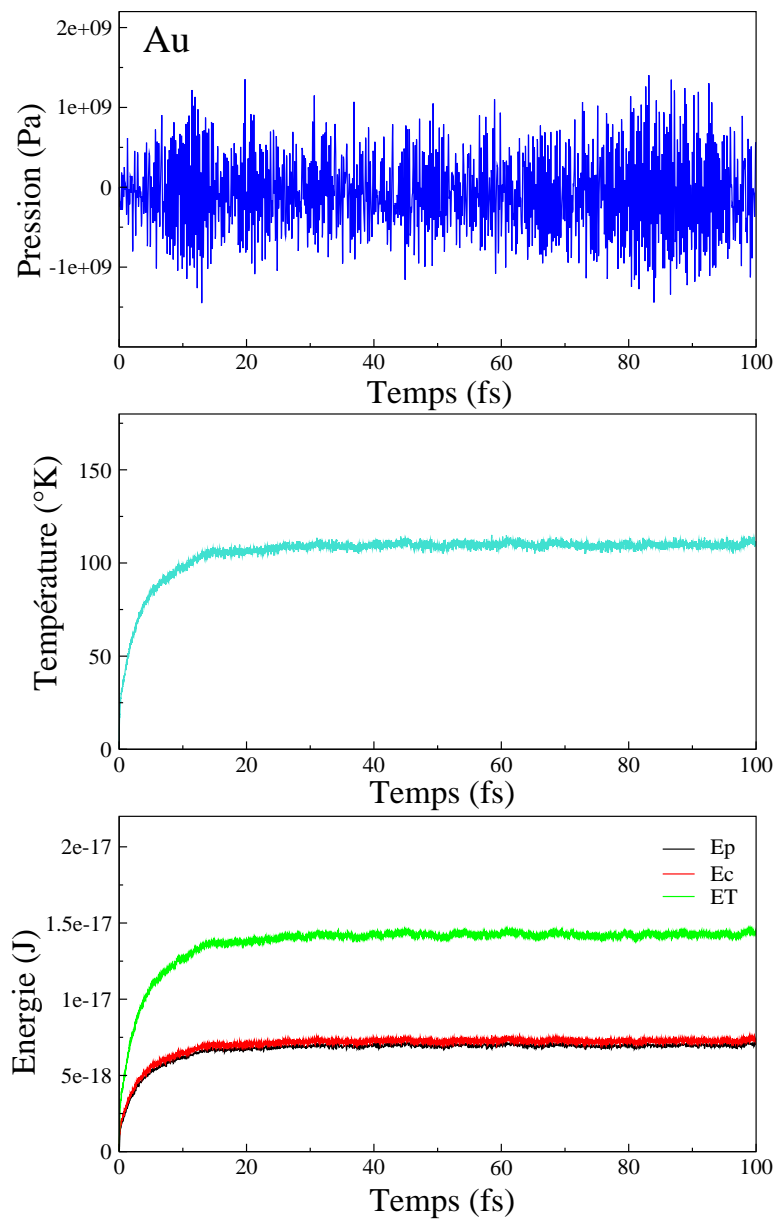


Figure V-9 : les propriétés thermodynamique de Au à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

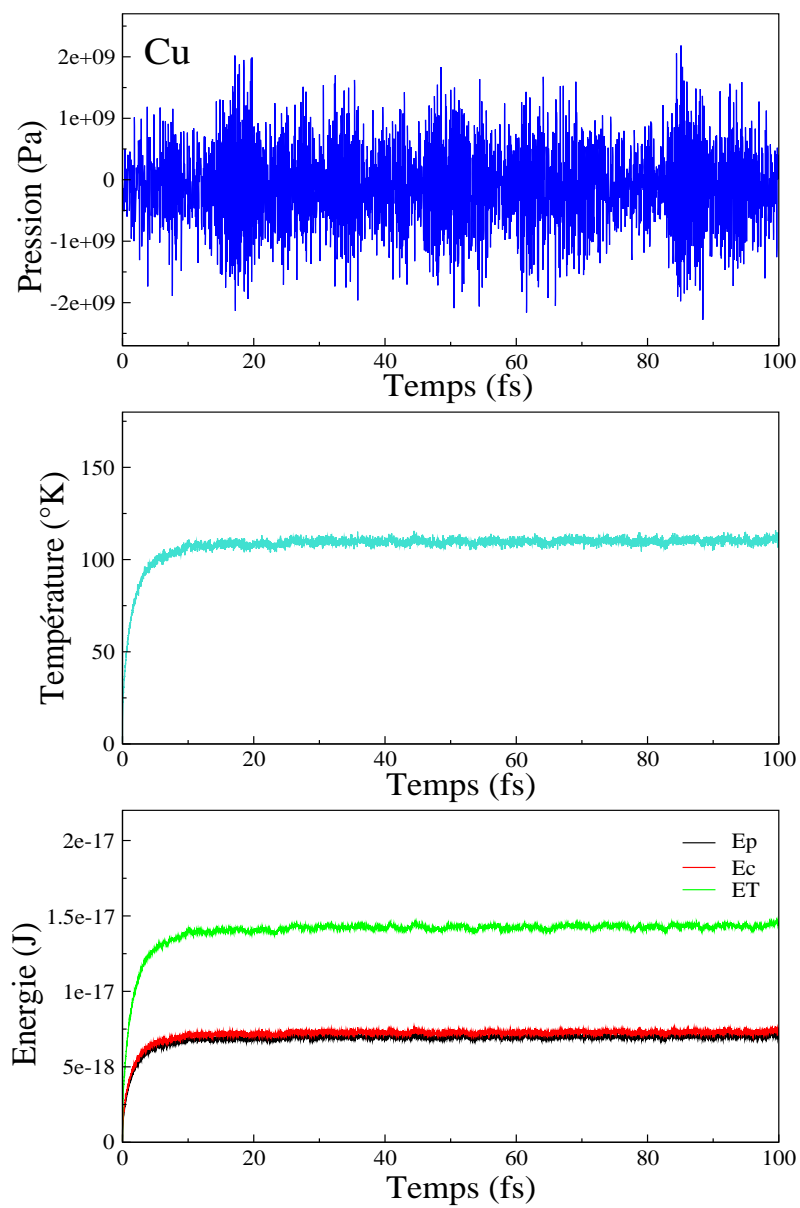


Figure V-10 : les propriétés thermodynamique de Cu à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

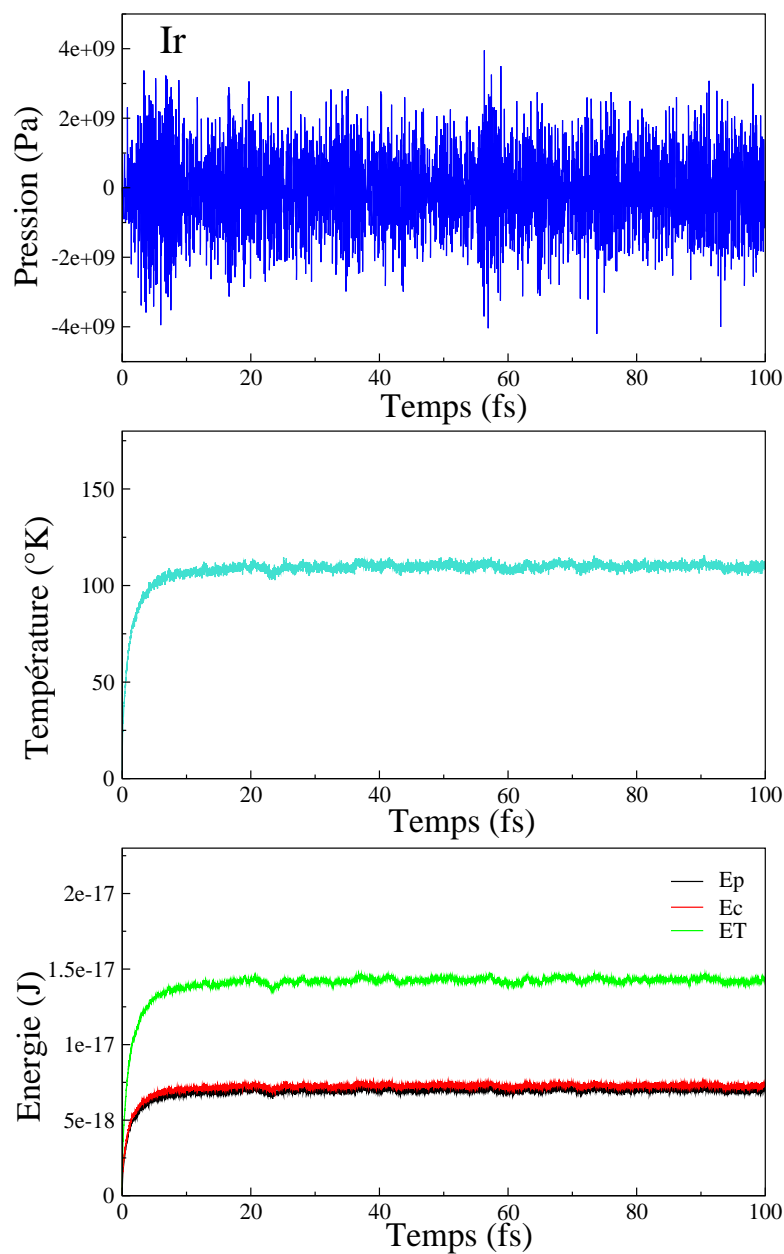


Figure V-11 : les propriétés thermodynamique de Ir à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

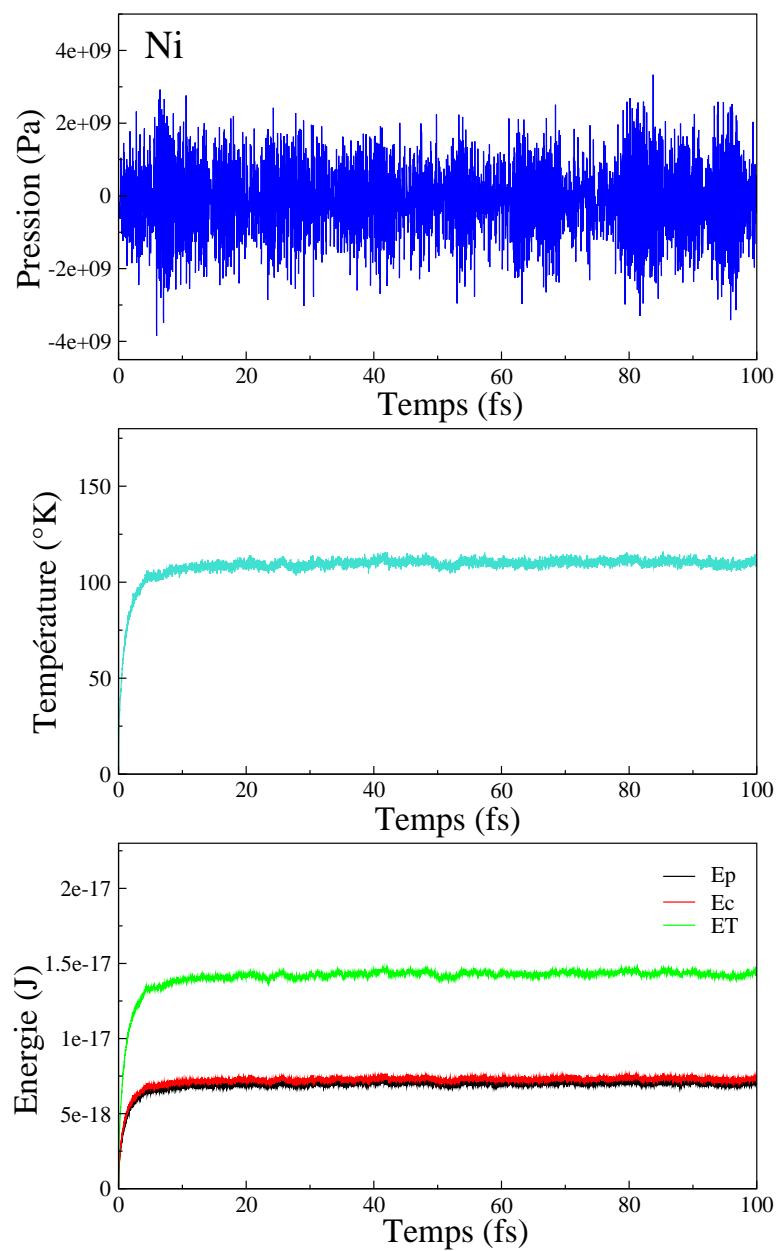


Figure V-12 : les propriétés thermodynamique de Ni à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

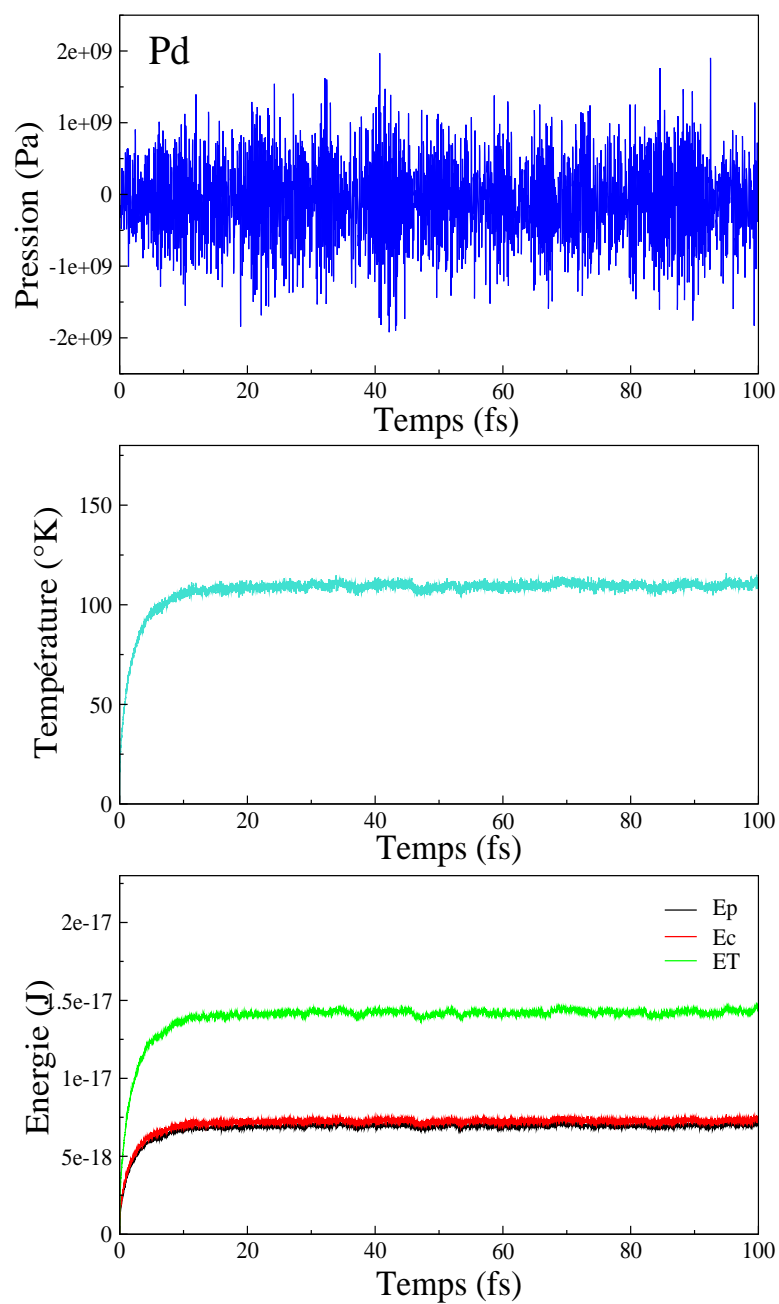


Figure V-13 : les propriétés thermodynamique de Pd à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

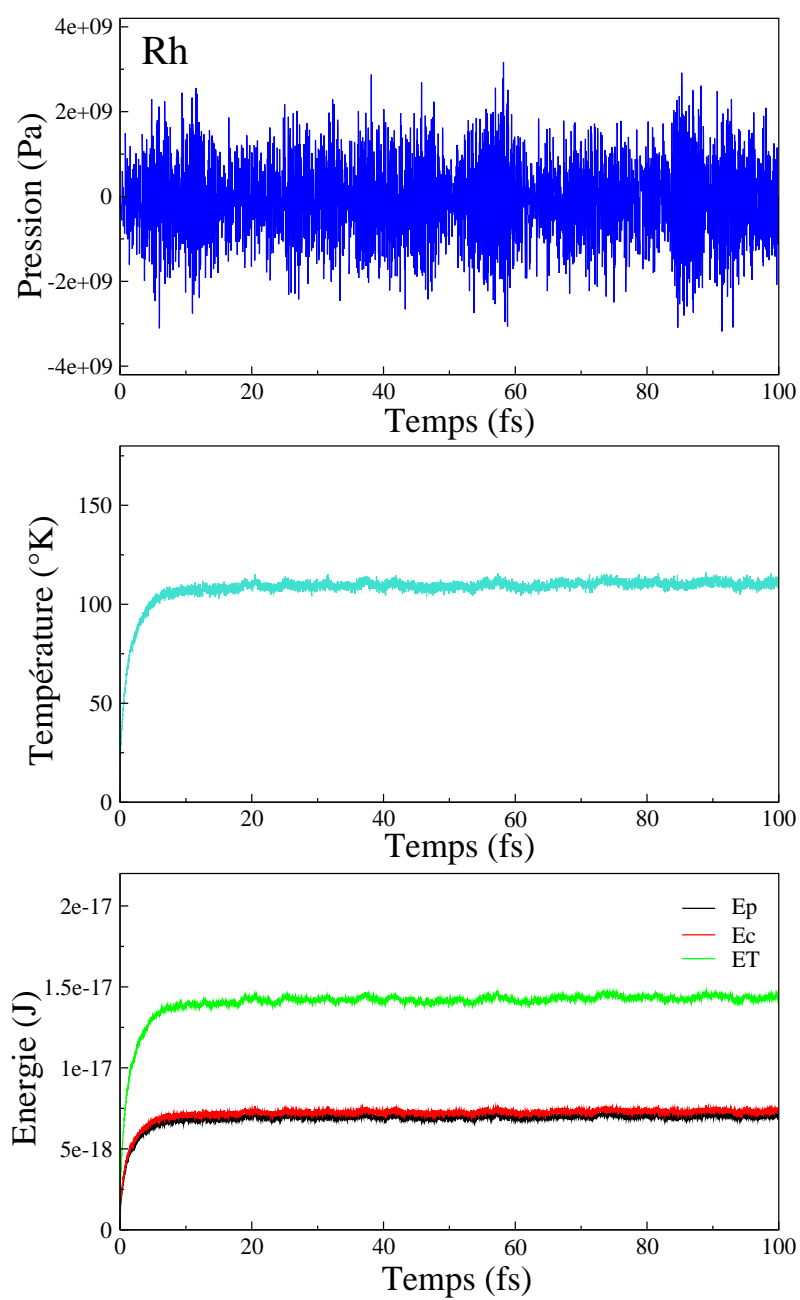


Figure V-14 : les propriétés thermodynamique de Rh à 110°K et pour un nombre des atomes égale à 400 atomes dans chaque couche.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le présent travail la simulation d'une surface solide de Pt est étudiée. Cette surface solide où la température imposée est constante, peut être utilisée comme condition aux limites à l'étude des phénomènes de transfert de chaleur : à l'interface solide-liquide ou dans la ligne du contact liquide-solide-vapeur ainsi que dans le transfert de chaleur avec changement de phase (évaporation et condensation de liquide sur une surface solide).

Le but de ce travail est la détermination des propriétés thermodynamiques d'une surface solide de platine et examiner la possibilité d'utiliser les atomes fantômes (la méthode de Langevin). Cette méthode permet de contrôler (maintenir) la température de la surface au cours du temps de simulation. Les calculs ont été effectués en utilisant la dynamique moléculaire qui permet de simuler le mouvement des atomes. Le calcul au cours du temps, des positions successives des atomes est basée sur la résolution numérique des équations du mouvement. D'autres métaux de type FCC sont aussi analysés, cette étude complémentaire est effectuée pour permettre de tester la méthode de Langevin.

Les résultats des propriétés thermodynamiques de la surface solide Pt montrent que l'énergie interne, l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, la température et la pression sont des quantités fluctuantes. Ce phénomène de fluctuation est un processus naturel dû au mouvement continu des atomes du système et aux interactions harmoniques de chaque atome avec ces atomes voisins. L'augmentation du nombre des atomes entraîne une diminution de ces fluctuations grâce à l'augmentation des interactions entre les atomes. L'énergie interne du système est liée au nombre des atomes et à la température imposée c'est-à-dire toute augmentation de température (où nombre des atomes) conduit à une augmentation de l'énergie interne et vice versa.

La méthode de Langevin donne ou maintient une température constante au cours du temps de simulation même pour différents nombre d'atomes et différents métaux.

Ce travail est considéré comme une étude préliminaire du phénomène de transfert de chaleur à l'interface solide-liquide. Des études futures peuvent utiliser la présente simulation et l'injecter dans le domaine de calcul de la phase liquide-vapeur.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1] Gabriel STOLTZ, Thèse Quelques Méthodes Mathématiques Pour La Simulation Moléculaire et Multi-échelle, Ecole Doctorale ICMS, 2007, PP 21.
- [2] Yu, J. Zhang, F. Wang, J. Li, H. Fu, Materials Science and Engineering A311 (2001).
- [3] François Ducastelle et Cyrille, Introduction à la Physique du Solide, BARRETEAU 2006
- [4] Yuri M. Galperin, Introduction to Modern Solid State Physics, FYS 448
- [5] Kittel, C., Physique de l'état solide. Edition DUNOD 1983.
- [6] P. Yi, Poulikakos, D., Walther, J.H., Yadigaroglu, G., *Molecular dynamics simulation of vaporization of an ultra-thin liquid argon layer on a surface*, Int. J. Heat and Mass Transfer **45**, 2087 (2002).
- [7] Tatsuto Kimura and Shigeo Maruyama, Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on a Solid Surface, Microscale Thermophysical Engineering, 6:3–13, 2002
- [8] Dave Hutchinson, Martin Preston, Terry Hewitt. Adaptive refinement for Mass/Spring Simulations. Proceedings of Seventh Eurographics Workshop on Animation and Simulation, Poitier, 1996.
- [9] J. M. HALLE, Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, Clemson University.
- [10] W. J. Minkowycz and E. M. Sparrow (Eds), Advances in Numerical Heat Transfer, vol. 2, Chap. 6, pp. 189-226, Taylor & Francis, New York, 2000.
- [11] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, New York, 1987.
- [12] Gurcan Aral. B.S., Hacettepe University, Ankara, Turkey, 1991. M.S., Illinois Institute of Technology, 1997 May, 2003, Parallel Molecular Dynamics Simulations of Dynamics of Oxidation and Reactive Wetting in Metal Ceramic Systems
- [13] G.Cormier. Molecular Dynamics Simulation and Crystal Field Theory: Predicting the optical Spectra and Structure of Rare-Earth Doped Inorganic Glasses (1993), Ph.D, Concordia University, Montréal, Canada.
- [14] G.Cormier, J.A.Copobianco and A. Monyeil, J. Non-cryst. Solids 152 (1993), 225.
- [15] H.Melman and S.H. Garfalini, J.Non-Cryst.solids 134 (1991), 107.

- [16] HADJ-KALI Mohamed Kamel, Thèse. Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes. École doctorale : Science des Procédés, 2004, pp
- [17] M. Lalanne, Mécanique des Vibrations Linéaires.
- [18] Yanhong Hu, Susan B. Sinnott, Constant temperature molecular dynamics simulations of energetic particle–solid collisions: comparison of temperature control methods, *Journal of Computational Physics* 200 (2004) 251–266.
- [19] Ya-Yun Cheng¹, Horng-Ming Hsieh², and Cheng-Chung Lee, Molecular Dynamic Computer Simulation of Thin Film's Heat Dissipation Rate, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 910.