

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université 08 Mai 1945 – Guelma

724

Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de physique



Mémoire de Fin d'Etude
Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Option : physique de la matière condensé

THEME

**Étude Thermodynamique du Cuivre (Cu)
Par la Méthode de la Dynamique Moléculaire**

Présenté par :

CHAABNA FATIHA

Dirigé par :

MR. MOUKHTARI LYAMINE



2011

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A celui qui : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour lui. Rien au monde ne vaut ses efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Au meilleur papa

A la lune de ma vie, la joie de mon destin, à celle qui a vécu le chagrin pour que je vie en bonheur A celle qui m'a offert la vie, qui m'a appris comment guérir mes blessures et garder toujours le sourire ; à ma chère Maman.

A ma sœur.

A mes frères.

A mes amies.

Et mon cher mari

Et à toutes mes familles :

Chaabna, Merabette et Herizi



REMERCIEMENT

A TRAVERS CE MODESTE TRAVAIE. NOUS TENONS A REMERCIER VIVEMENT
NOTRE **MOKHTARI LYAMINE** POUR L'INTERESSANTE DOCUMENTATION, POUR
LEURS CONSILS PRECIEUX, POUR SON SETIENTET SON GENTILLESSE DURANT
NOTRE ETUDE.

CHAABNA FATIHA

Table des matières

CHAPITRE 1

Introduction générale

I.1 Généralité.....	1
I.2 Procédure d'obtention d'un solide amorphe et un cristal.....	3

CHAPITRE 2

Méthodes de la dynamique moléculaire

II.1 Introduction.....	6
II.2 La dynamique moléculaire classique.....	7
II.3 Principe de base.....	8
II.4 Ensembles statistiques.....	10
II.5 Déroulement des simulations DM.....	11
II.6 Mise en œuvre de la dynamique moléculaire.....	13
II.7 Conditions limites.....	14
II.8 Schéma d'intégration de l'équation de Newton.....	16
II.9 Les intégrateurs de la dynamique moléculaire.....	16
II.9.1 Algorithmes de Verlet.....	17
II.9.2 L'algorithme de leap-frog.....	18
II.9.3 Algorithmes de Verlet vitesses.....	18
II.9.4 Algorithme de Gear.....	20

II.10 Potentiels.....	20
II.11 Unités.....	21
II. 12 Vérification du code.....	23
III. 13 Conclusion.....	24

CHAPITRE 3

Potentiels

III. 1 Potentiels interatomiques.....	25
III.1. 1 Potentiels à deux corps.....	25
III. 1. 2 Potentiels à trois corps.....	31
III. 1. 3 Potentiels à N-corps.....	33
III. 1. 3. 1 Potentiels de type Tersoff – Brenner.....	33
III.2 Approximation du second moment des liaisons fortes (TB-SMA).....	35
III.3 Methode de l'atome "immerge" (EAM).....	37
III. 4 Conclusion.....	38

Résultats et discussions

CHAPITRE 4

Développement du potentiel (TB-SMA)

IV. 1 Description du potentiel	39
IV. 2 Calcul des paramètres du potentiel (TB-SMA) du cuivre.....	40
IV. 3 Calcul du paramètre de maille(a) et de l'énergie de cohésion (E_c) du cuivre.....	41
IV. 4 Calcul des constantes élastiques du cuivre	43
IV. 5 Conclusion.....	46

CHAPITRE 5

Propriétés thermodynamiques

V. 1 Méthode de simulation d'un Métal de transition pure (Cu).....	47
V. 2 Calcul de la température de Fusion et de cristallisation	48
V. 3 Calcul de la température de cristallisation à des différentes vitesses de refroidissements.....	50
V. 4 Variation du volume en fonction du temps de simulation.....	54
IV. 5 Conclusion	53

Liste des figures

(I. 1) : Etat amorphe.....	3
(I. 2) : Etat cristallin.....	3
(I. 3) : Variation du volume (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température T au cours du processus d'échauffement et de refroidisse.....	4
(II. 1) : Application de conditions périodiques à la boîte de simulation et aux particules qu'elle contient.....	15
(II. 2) : Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'une instante t à un instant $t+\delta t$, avec algorithme de Verlet sous la forme vitesse.....	19
(IV.1) : Variation du potentiel interatomique du Cuivre en fonction de la distance interatomique.....	40
(IV. 2) : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille	42
(IV. 3) : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume.....	43
(V. 4) : Variation de l'énergie de cohésion en fonction des différentes contraintes et du volume de la maille : a) déformation par cisaillement ; b) déformation par allongement ; c) déformation par dilatation.....	50
(V. 5) : variation de la vitesse de refroidissement en fonction de la température de cristallisation T pour le Cuivre pure.....	51

(V.6) : Variation du Volume V en fonction des temps de simulation du Cuivre pure ;
a) pendant l'échauffement à une vitesse de refroidissement de 2.5 K/ps, b) pendant
le refroidissement à une vitesse de 4K/ps.....**53**

Liste des tableaux

(III. 1) : Paramètres d'interaction correspondants aux potentiels à deux corps.....	29
(III.2) : Les règles de mélanges tableau.....	29
(III.3) : Paramètre de Molière et ZBL.....	30
(III.4) : Paramètre du potentiel de BKS et Garofalini.....	30
(III. 5) : Paramètres du potentiel Tersoff et Brenner simplifié.....	35
(III.6) : Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc ($Z=12$).....	36
(III. 7) : Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc, Al et Pb.....	37
(IV.1) : Les paramètres du potentiel déduits par l'ajustement	41
(IV.2) : Valeurs des constantes ajustées pour le cuivre pure de structure cfc.....	46

Résumé

Le travail rapporté dans ce document constitue un travail de fond dans l'étude des propriétés thermodynamique et de la compréhension des mécanismes d'interactions par la méthode de modélisation par dynamique moléculaire (DM). Ce travail montre que le choix du potentiel est le cœur de la dynamique moléculaire.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante. Le premier chapitre correspond à la bibliographie qui présente une étude sur l'état amorphe et l'état cristallin. Dans le second, nous décrivons le type de modélisation utilisé pour cette étude qui est la dynamique moléculaire (DM) classique. Dans le chapitre trois nous allons exposer quelques potentiels nécessaires pour ce modèle. Les résultats obtenus par ces méthodes sont présentés dans les chapitres suivants.

Le chapitre quatre présente en premier lieu les calculs des paramètres du potentiel choisi (TB-SMA) du cuivre (Cu), en deuxième lieu les calculs des constantes élastiques, du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et du module d'élasticité qu'on compare avec les mesures expérimentales.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à une étude thermodynamique d'un métal de transition (Cu).

CHAPITRE I

Introduction Générale

I. 1 Généralité

La connaissance à un niveau atomique des aspects structuraux et dynamiques des systèmes organique est particulièrement importante pour mieux comprendre les fonctions de ces édifices moléculaires complexes. Dans de nombreux cas, l'obtention du détail microscopique par les techniques expérimentales conventionnelles s'avère impossible. Cependant, la véritable explosion des moyens informatique amorcée depuis une dizaine d'années, et le développement d'algorithmes performants, rendent possible l'étude d'assemblages supramoléculaires de complexité croissante par les méthodes de la chimie théorique

Les simulations numériques ont connu un essor considérable durant les quarante dernières années. Bien que les théories sur lesquelles sont basées ces simulations remontent aux années 1930, elles n'ont commencé qu'à immerger dans les années 1950-1960 grâce au développement important des ordinateurs.

Plusieurs méthodes numériques existent, basées soit sur des calculs de chimie quantique ou ab initio statiques, soit sur des simulations numériques d'échantillonnage d'espace des phases (dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo). Les méthodes quantiques permettent de déterminer les structure électroniques de systèmes en se basant sur différentes solutions approximées de l'équation de Schrödinger : la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la méthode Hartree-Fock laquelle des méthodes perturbatrices peuvent être appliquées comme, par exemple, la théorie de perturbation Moller-Plesset . . . Les simulations numériques de dynamique moléculaire, qu'elles soient de type ab initio comme, par exemple, Born-Oppenheimer, Ehrenferst ou Car-Parrinello, ou qu'elles soient de type classique, permettent de représenter l'évolution d'un système au cours du temps. Ces méthodes permettent de simuler et de comprendre, entre autres, le comportement d'ions ou de molécules dans un milieu (solide, liquide ou gaz).

Les matériaux polymères ou céramiques sont utilisés depuis longtemps à l'état vitreux alors que dans le domaine des matériaux métalliques, cet état demeure encore très peu exploité

industriellement. Pourtant, on sait produire des alliages métalliques amorphes (verres métalliques) depuis environ une quarantaine d'années. Mais pendant longtemps, on ne savait éviter les phénomènes de cristallisation qu'en mettant en œuvre des vitesses de refroidissement très rapides ne permettant de produire que des rubans d'épaisseur de l'ordre de 0.1 mm ou moins. Ce n'est que depuis les années 90 que de nouvelles compositions d'alliages ont permis d'abaisser considérablement les vitesses de refroidissement et donc de produire des verres métalliques sous forme massive, c'est à dire typiquement avec la plus petite dimension de l'ordre du centimètre. Plusieurs propriétés intéressantes peuvent être attendues avec de telles structures.

Pour aborder la différence entre solide amorphe (verre) et cristal il nous faut tout d'abord clarifier la notion d'ordre. L'ordre existe dans un assemblage d'atomes quand ils ne sont pas assembles de manière totalement aléatoire, que ce soit par leur nature (ordre chimique) ou par leur position dans l'espace (ordre géométrique). On distinguera alors un arrangement à courte distance (correspondant aux atomes situés à une distance de l'ordre de la taille atomique) d'un ordre à longue distance (distances bien supérieures à la taille atomique). En conséquence, parmi les trois états de la matière, l'état gazeux peut être considéré comme désordonné, l'état liquide présente un ordre à courte distance (il existe un polyèdre de liaisons même si les liaisons sont faibles) et l'état solide peut présenter un ordre à courte distance (amorphe) ou à longue distance (cas du solide cristallin).

En général, les alliages métalliques présentent une structure cristalline : les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille qui est répétée l'identique suivant un réseau régulier dans les trois directions de l'espace. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau : il y a un ordre à longue distance Figure (I. 1). À l'inverse du cristal, dans l'état amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude Figure (I. 2). Donc les alliages métalliques amorphes présentent un ordre atomique à courte distance et leur fabrication repose sur la capacité d'empêcher la cristallisation qui survient naturellement dans les alliages métalliques.

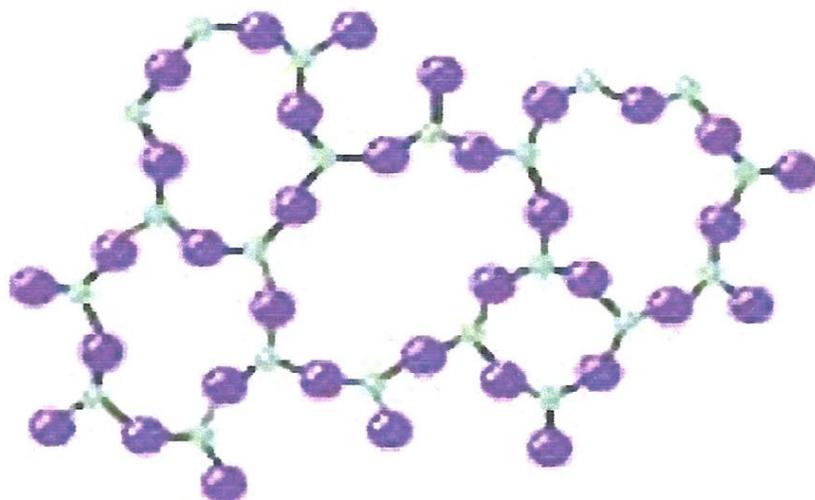


Figure (I.1) état amorphe

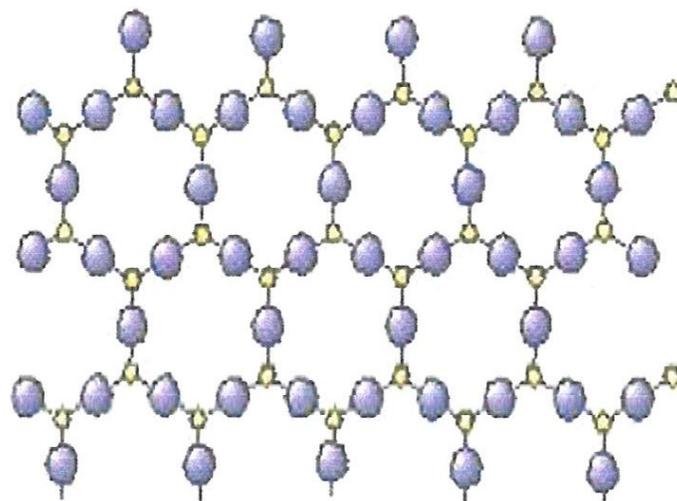


Figure (I.2) état cristallin

I. 2 Procédure d'obtention d'un solide amorphe et un cristal

Le refroidissement d'un métal ne conduit à la formation d'un cristal que si le système reste constamment à l'équilibre thermodynamique. On peut, pour avoir une vision de ce qu'il se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie ΔH ou volume V) en fonction de la température Figure(I.3).

Lorsque la température d'un métal en fusion diminue, la solidification provoque généralement (à la température de fusion T_f) une diminution brutale de l'enthalpie ainsi que du volume. Pendant cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui minimise leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique la courbe en pointilles de là Figure(I.3).

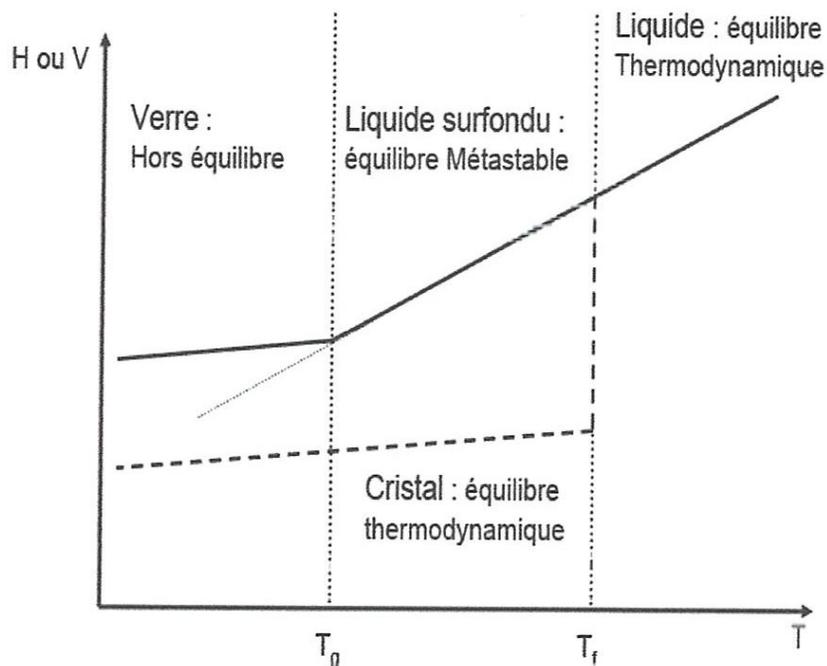


Figure (I. 3) Variation du volume (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température T au cours du processus d'échauffement et de refroidissement.

Cette réorganisation nécessite un certain temps qui dépend des éléments en présence. Il est donc possible d'éviter cette cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement pour ne pas laisser le temps aux atomes de se réorganiser. On arrive ainsi à rester dans l'état liquide en dessous de la température "normale" de solidification. Dans ce cas, l'enthalpie continue à diminuer de manière continue et on aboutit à un état de la matière, appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable. Dans cette zone, les atomes continuent de se réorganiser pour rester dans cet état d'équilibre thermodynamique partiel. Cependant la température continue de diminuer, et par conséquent l'énergie liée à l'activation thermique; on aboutit alors à une température critique où les atomes n'ont plus le temps nécessaire pour se réorganiser et la structure reste donc figée dans le temps d'observation considéré. Cette température critique est appelée température de transition vitreuse (T_g) ; en dessous de cette limite le verre ainsi formé est hors équilibre thermodynamique.

CHAPITRE 2

Méthodes de la dynamique moléculaire

II. 1 Introduction.

On distingue deux types de dynamiques moléculaires (DM) : la DM classique et la DM *ab initio*. Dans ces méthodes, la résolution numérique des équations du mouvement des atomes permet de suivre l'évolution de ceux-ci au cours du temps. En dynamique moléculaire classique, où les atomes sont considérés comme des ions en interaction via des potentiels de forme analytique simples, de nombreuses études ont été réalisées pour étudier la structure des verres et de leur surface [1, 3]. Par ces méthodes, il est possible de décrire le solide en appliquant les conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation dans laquelle sont placés les atomes.

La DM classique permet de décrire des systèmes vitreux composés de plusieurs oxydes et d'en étudier précisément la structure grâce à des systèmes atomiques comportant quelques centaines à plusieurs millions d'atomes [4, 5]. Les premières études de l'interface silice pure – eau ont été faites par Feuston *et al.* [6, 7]. Les potentiels utilisés par ces auteurs (appelés potentiels de Garofalini) ont été développés pour l'étude des processus sol-gel [8, 9]. Ils ont notamment montré que l'interaction des molécules d'eau avec la surface permettait une réduction du nombre de défauts de surfaces tels que des anneaux de tailles deux ou des atomes sous- et/ou sur-coordonnés. Il est à noter que les potentiels de Garofalini n'ont pas été ajustés pour étudier les phénomènes de chimisorption à la surface du verre en termes d'état de transition (chemin de réaction) [10]. Ils sont probablement mal adaptés pour ce type d'approche car la structure électronique n'est pas prise en compte en DM classique. Sur ce point, les méthodes de DM *ab initio* peuvent être une bonne alternative car elles permettent une description de la structure électronique et de suivre l'évolution des atomes au cours du temps. Les premiers travaux sur des verres aluminés et sodocalciques ont été réalisés par Benoit *et al.* et Lepore *et al.* [11, 12] en DM du type Car Parrinello. Les auteurs montrent ainsi l'utilisation possible de ces méthodes pour l'étude des verres avec des systèmes comportant une centaine d'atomes. Bien qu'une bonne représentativité des structures soit obtenue, la faible taille des systèmes n'est justifiée que par les coûts informatiques prohibitifs.

Ces derniers techniques sont de plus en plus utilisés car elles apportent des informations très précises sur la structure en permettant de décrire un plus grand nombre d'atomes.

II.2 La dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire (DM) est une technique numérique permettant de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, cette technique a connu, au cours des années, un essor directement lié à l'amélioration des performances des calculateurs. La dynamique moléculaire est utilisée pour la recherche. Elle permet d'étudier et de prédire des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de matériaux dans des conditions telles que l'observation expérimentale est très délicate voire impossible : échelle spatiale trop petite, phénomènes extrêmement rapides, températures et pressions très élevées, matériaux dangereux (radioactifs, corrosifs).

Les nouvelles technologies permettent non seulement d'étudier la matière à l'échelle atomique, mais aussi de la modéliser pour fabriquer des nanocomposants électroniques, optiques, thermiques et mécaniques. Grâce aux ordinateurs actuels et aux logiciels existants, la dynamique moléculaire est devenue un outil facilement accessible. Les chercheurs et les ingénieurs disposent donc de moyens expérimentaux et théoriques pour relever les défis propres aux nanotechnologies dont les enjeux sont majeurs. Concernant les transferts thermiques il s'agit de maîtriser :

- ❖ les transferts thermiques par conduction dans les semi-conducteurs et les matériaux composites ;
- ❖ les échanges thermiques dans le système bi et triphasiques (phénomènes d'évaporation, de condensation et de formation de ménisque) ;
- ❖ les phénomènes de transferts thermiques à l'interface entre solides en contact ;
- ❖ les procédés d'élaboration des matériaux afin de maîtriser parfaitement leurs propriétés.

Dans ce chapitre notre objectif est de faire découvrir les coulisses de la dynamique moléculaire. Il s'agit de comprendre les fondements de la dynamique moléculaire pour juger de son utilité et de ses applications potentielles. La technique en elle-même est relativement simple

et peut être mise en œuvre facilement. En effet, la dynamique moléculaire est basée sur l'intégration de l'équation fondamentale de la dynamique proposée par Newton. Quelques schémas d'intégration les plus courants sont présentés. Les principes de base pour la mise en œuvre de la dynamique moléculaire sont expliqués. Cependant, si seul cet aspect de la dynamique moléculaire était abordé, une grande partie des questions qui doivent être posées pour une étude sérieuse seraient omises.

Le choix du potentiel d'interaction est, le potentiel est unique. Il permet de simuler la matière dans tous ses états : solide, liquide, gazeux, cristallin ou amorphe. En fait, les potentiels sont élaborés pour simuler au mieux la matière dans très important pour la simulation de la dynamique moléculaire. Ce point est discuté pour mettre en évidence les limitations de la dynamique moléculaire. Pour un élément donné, en théorie un objectif précis, ce qui donne lieu à différents potentiels pour un même élément

II.3 Principe de base.

Le principe consiste à déterminer l'évolution temporelle de la position des atomes. Pour cela, le système étudié est modélisé par un ensemble de masses ponctuelles représentant des atomes ou des molécules. À chaque particule numérotée i est associée une masse m_i , une position \mathbf{r}_i , une vitesse \mathbf{v}_i et une accélération \mathbf{a}_i (les variables en caractère gras sont des vecteurs de dimension 3 correspondant à chacune des directions de l'espace).

La Dynamique Moléculaire est une technique de simulation numérique dans laquelle les équations du mouvement sont résolues pour un ensemble d'atomes ou de molécules [13]. Considérons un système de N atomes avec les coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}$ $i=1, \dots, N$ et les moments $\{\mathbf{p}_i\}$ $i=1, \dots, N$. Les atomes sont traités comme des particules ponctuelles d'écrites par un Hamiltonien classique.

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V \quad (\text{II.1})$$

Où m_i sont les masses atomiques et V est l'énergie potentielle:

$$V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (\text{II.2})$$

Le potentiel de l'équation (II.2) est souvent simplement une approche par une somme d'interactions de paire,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{II.3})$$

Où le potentiel de paire, V_{ij} , dépend des espèces atomiques (C, Si, N, ...) et des distances interatomiques, $r_{ij} = |r_i - r_j|$. Les équations de Hamilton du mouvement,

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} \quad (\text{II.4})$$

Se réduisent pour l'Hamiltonien (II.1) à la seconde loi de Newton,

$$m_i \ddot{r}_i = f_i \quad \text{avec} \quad f_i = -\frac{\partial V(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)}{\partial r_i} \quad (\text{II.5})$$

La seule information nécessaire pour la dynamique moléculaire est donc la donnée de l'énergie potentielle (II.2). Une fois donnée un état initial $\{r_i(0), p_i(0)\}$, les équations (II.5) sont intégrées numériquement pour donner les trajectoires de l'espace des phases :

$$r_i = r_i(t) \quad p_i = p_i(t) \quad (\text{II.6})$$

En effectuant des moyennes sur les trajectoires (II. 6), il est possible de calculer les Propriétés à l'équilibre du système (quantités thermodynamiques, corrélations structurales et dynamiques). Les simulations de dynamique moléculaire offre aussi, et surtout, l'avantage d'étudier des processus hors équilibre, tels que l'évolution microstructurale, le transport thermique, les dislocations, ...

La connaissance des potentiels d'interactions entre atomes est donc indispensable à la simulation. Il existe en théorie un potentiel d'interaction unique entre deux atomes. Ce potentiel permet de simuler tous les états de la matière, solide, liquide et gazeux ainsi que les changements de phase. Quand le système est à l'équilibre, la dynamique moléculaire fournit un ensemble d'états du système décrit par les champs de positions, de vitesses et de forces au cours du temps qui, grâce à la physique statistique, permet de calculer des propriétés macroscopiques

du système : constantes élastiques, énergie de cohésion, énergie de surface, spectre de phonon... Quand le système n'est pas à l'équilibre, l'évolution du champ de positions et de vitesses est utilisée pour déterminer des propriétés de transport : viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion ou pour étudier des phénomènes tels que la création et la propagation de défauts, la diffusion, le changement de phase, la reconstruction de surface, etc.

L'objet de cette thèse est de montrer comment il est possible d'obtenir un ensemble d'états d'un système en simulant son évolution au cours du temps.

II.4 Ensembles statistiques

Le terme ensemble désigne tous les micro-états visités par le système dans l'espace des phases.

Les caractéristiques macroscopiques qui restent constantes dans l'ensemble sont souvent utilisées pour désigner cet ensemble. Par exemple, lors de l'intégration de Newton pour un système de N particules occupant un volume V , l'énergie totale (E) du système est conservée. On se trouve alors dans le cas de l'ensemble statistique micro-canonique (NVE). Il existe d'autres ensembles statistiques, on peut en particulier citer :

- ✚ **L'ensemble micro-canonique**, si le nombre de particules N , le volume V , et l'énergie totale E sont constants pendant la simulation ;
- ✚ **L'ensemble canonique**, si c'est le nombre de particules, le volume et la température T qui sont constants ;
- ✚ **L'ensemble isobares-isothermes**, si c'est le nombre de particules, la température et la pression P qui sont constants ;
- ✚ **L'ensemble grands canoniques**, si c'est le volume, la température et l'énergie potentielle qui sont constants. Le nombre de particules peut alors varier ;

La dynamique moléculaire permet de calculer des propriétés thermo-physiques pour des matériaux, des niveaux de pression et/ou de température tels que la mesure directe est très délicate. Les phénomènes physiques qui sont simulés se produisent à des échelles d'espace (le nanomètre pour des systèmes de plusieurs dizaines de milliers d'atomes) et de temps (de la picoseconde à quelques nanosecondes) inaccessibles à l'observation directe ou nécessitant des

moyens expérimentaux très lourds. C'est un outil de simulation d'expériences sans autres limitations matérielles que le temps de calcul et la place mémoire nécessaire au stockage des résultats. Le terme d'« expérience numérique » est très utilisé à tel point que l'adjectif « numérique » est souvent omis...

Pour un nombre important de composants (atomes, molécules diatomiques, molécules organiques), l'expérimentateur peut trouver, dans la littérature ou directement intégrés dans les bases de données des logiciels, des potentiels d'interaction prédéterminés. C'est un avantage indéniable qui permet de gagner beaucoup de temps et d'atteindre le résultat souhaité plus rapidement. Cependant, il est prudent de se poser la question de la validité de leur utilisation vis-à-vis des phénomènes physiques à étudier.

II.5 Déroulement des simulations DM

Les simulations par la méthode de la dynamique moléculaire se déroulent en deux phases :

Équilibration et production. Lors de la phase d'équilibration, le système 'oublie' son état initial et les caractéristiques macroscopiques atteignent leur valeur d'équilibre. cette étape d'équilibration joue un rôle important, surtout dans la modélisation de systèmes désordonnés. Ainsi au début d'une simulation les atomes du système sont habituellement placés aux nœuds d'un réseau cristallin et comme un tel système est trop ordonné par rapport à une structure réelle de verre, cet ordre est détruit par le mouvement thermique lors de la phase d'équilibration. Comme il est par ailleurs souhaitable que le système explore une large partie de l'espace lors la phase d'équilibration afin d'être piégé dans un minimum local d'énergie, la température initiale du système (donc les vitesses initiales des atomes) est choisie beaucoup plus élevée que la température d'équilibre. On doit avoir donc un moyen de baisser la température du système et/ou de la fixer à la valeur prescrite. de la même façon la densité du système peut être différent de la densité du système durant la phase d'équilibration. Dans la modélisation par la dynamique moléculaire, les changements de la densité de système se font en choisissant les calculs avec la pression P constante (donc en changeant la taille de la boîte de simulation, ce qui se fait dans l'ensemble $N P T$).

Il y a plusieurs techniques permettant d'effectuer les modélisations avec soit une pression P soit une température T constante (ou les deux). La technique utilisée dans le travail pour

équilibrer le système à la température prescrite T_0 est basée sur le thermostat de Berenson et al. [14]. Dans cette technique, les vitesses V_i des particules du système sont multipliées à chaque pas d'intégration par le facteur

$$\chi = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

Où δt le pas d'intégration, T est la température actuelle du système

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i V_i^2 \quad (\text{II.9})$$

Et τ_T dénote un paramètre qui contrôle la vitesse de variation de la température du système (couplage avec le thermostat). Compte tenu de l'isotropie des systèmes désordonnés, les calculs avec la pression constante ont été entrepris en utilisant une technique similaire, le couplage du système à bain de pression [14]. Dans cette technique le volume V de la boîte de simulation est changé à chaque pas d'intégration par le facteur

$$\eta = 1 - \beta_T \frac{\delta t}{\tau_P} (P_0 - P) \quad (\text{II.10})$$

Tandis que les poissions d'atomes sont multiplies sur $\eta^{1/3}$. Dans l'équation (II.10), le rapport peut être considéré comme un paramètre de couplage entre le système et le 'bain de pression'. La pression actuelle P est calculée selon la formule

$$P = \frac{1}{V} \left[Nk_B T + \frac{1}{3} \sum_i r_i \cdot F_i \right] \quad (\text{II. 11})$$

Où la température T est donnée par l'équation (II.9).

Lors de la phase de la production qui suit la phase d'équilibration, la trajectoire du système dans l'espace des phases (c'est-à-dire les positions les vitesses d'atomes) est sauvegardée intervalles réguliers et utilisées par la suite pour calculer des caractéristiques relatives au système.

Les grandeurs calculées dans ce travail sont présentées dans la partie suivante.

II.6 Mise en œuvre de la dynamique moléculaire

La réalisation d'une simulation commence d'abord par la définition de l'état initial caractérisé par :

- ✓ la nature des particules et du potentiel ;
- ✓ la position des particules ;
- ✓ les conditions limites ,
- ✓ le champ de vitesse des particules ;
- ✓ la température initiale.

Pour simplifier l'exposé, celui-ci est limité à un ensemble d'atomes du même élément dont la vitesse moyenne est nulle (centre de gravité fixe) et sans mouvement de rotation autour du centre de gravité. Un seul potentiel interatomique est nécessaire et le choix du potentiel est directement lié à la nature des atomes et aux phénomènes physiques étudiés. Dans la plupart des cas, la position initiale des atomes est celle qui correspond à la position théorique dans le cristal considéré.

II.7 Conditions limites

Si l'objectif est de simuler le comportement de petits cristaux, alors les particules sont positionnées de manière à former le monocristal désiré et les surfaces sont laissées libres. Si l'objectif est d'étudier les propriétés volumiques d'un matériau, alors il faudra définir un ensemble de particules suffisamment grand pour que la présence des surfaces libres n'ait plus d'influence sur le comportement volumique du matériau. Cette condition impose de définir un ensemble de particules très grand, ce qui se traduit par des temps de calcul exorbitants. La pratique consiste à définir des conditions limites dites périodiques comme suit.

Une boîte cubique est remplie avec des particules. Au cours du temps, lorsqu'une particule sort de la boîte par une face, elle rentre automatiquement par la face opposée. Cette opération est réalisée soit dans une direction du cube, soit dans deux ou trois suivant la géométrie du système. Cet artifice est utilisé pour simuler des matériaux dont les dimensions sont infinies.

Dans cette boîte, une particule subit des interactions de toutes les particules comprises dans une sphère dont le rayon est égal au *cut-off* (R_c). Pour que la condition limite périodique reste cohérente, il faut donc que les dimensions de la boîte soient telles que la sphère ainsi définie ne fasse pas intervenir deux fois la même particule. Cette condition est nécessaire, mais pas forcément suffisante pour obtenir une simulation réaliste. La dimension de la boîte dépend aussi du phénomène physique étudié Figure (II. 1).

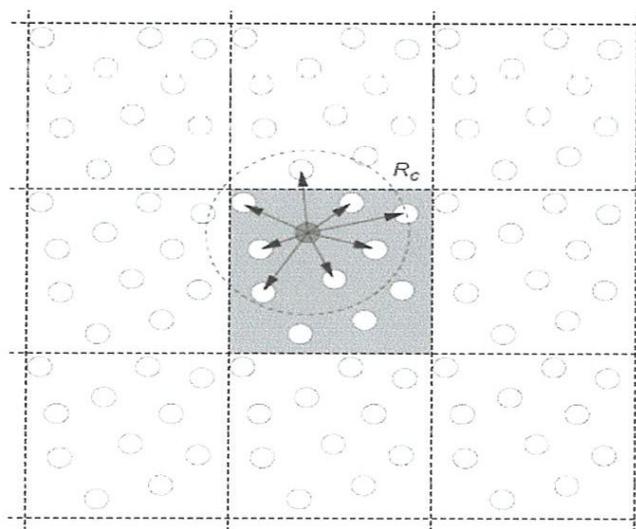
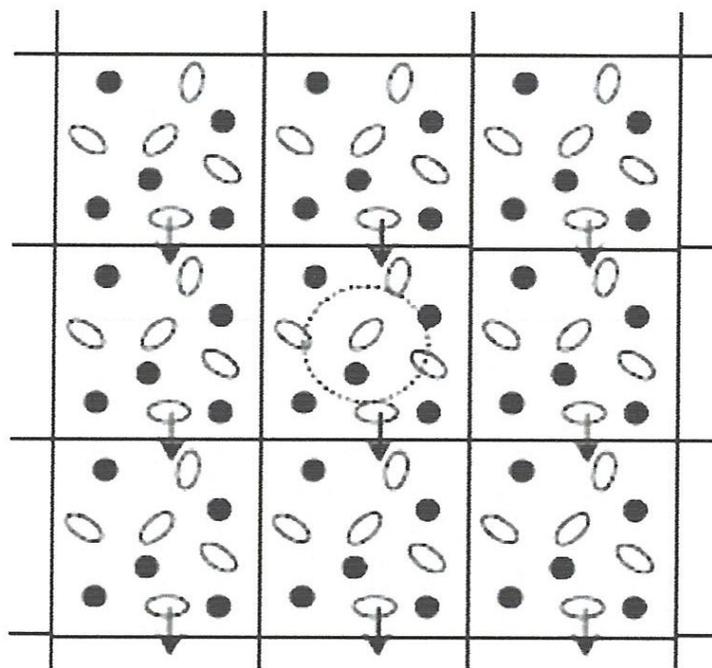


Figure (II. 1) – application de conditions périodiques à la boîte de simulation (en gris) et aux particules (cercles) qu'elle contient. Les flèches montrent les interactions de la particule grise avec les autres particules copte tenu de l'utilisation de la convention de l'image la plus proche et du rayon de coupure R_c .

III. 8 Schéma d'intégration de l'équation de Newton

L'équation de Newton est intégrée pour déterminer la vitesse et la position des particules au cours du temps :

$$F_i = ma_i \quad \text{quelque soit } i = 1, N \quad (\text{II.12})$$

Les forces f_i sont déterminées à partir de la position des particules et du potentiel utilisé pour représenter les interactions entre particules.

$$F_i = \sum_{j \neq i} F_{ij} = - \sum_{j \neq i} \frac{dE_p^{ij}}{dr_{ij}} \frac{r_j - r_i}{r_{ij}} \quad (\text{II.13})$$

Rappelons que les notations r , v , a et F sont des vecteurs de dimension 3.

II.9 Les intégrateurs de la dynamique moléculaire

Dans la méthode de la DM, la résolution des équations du mouvement se fait de manière discrète en utilisant la méthode des différences finies. Si à un instant donné t les positions, vitesses et accélérations d'une particule sont connues, on peut alors calculer les positions, vitesses et accélérations de cette particule à l'instant $t + \delta t$, où δt est le pas d'intégration. Pour réaliser les simulations de la dynamique moléculaire, on a donc besoin d'algorithmes qui permettent une telle discrétisation temporelle des équations du mouvement et qui ont les caractéristiques suivantes:

- ❖ Ils doivent être rapides et demander un coût informatique le plus faible possible.
- ❖ Ils doivent permettre l'utilisation de grands pas d'intégration δt .
- ❖ Ils doivent satisfaire aux lois de conservation de l'énergie et du moment.
- ❖ enfin, ils doivent être sous une forme simple et être facile à programmer.

II. 9. 2 L'algorithme de leap- frog

Cet algorithme dérive du précédent, il utilise le triplet $\{r_i(t), v_i(t-\delta t/2)\}$. L'origine de son nom apparait clairement dans l'écriture de l'algorithme :

$$\begin{cases} r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{\delta t}{2}) \delta t \\ v_i(t + \frac{\delta t}{2}) = v_i(t - \frac{\delta t}{2}) + a_i(t) \delta t \end{cases}$$

Dans la pratique la première étape est le calcul de $v_i(t-\delta t/2)$, à partir duquel on déduit $v_i(t)$, nécessaire à l'évaluation du terme cinétique $\zeta(P)$. Selon :

$$V_i(t) = \frac{v_i(t + \frac{\delta t}{2}) + v_i(t - \frac{\delta t}{2})}{2} \quad (\text{II.18})$$

II. 9. 3 Algorithmes de Verlet vitesses

Cet algorithme corrige le défaut principal de verlet classique et leap-frog à savoir la déformation des vitesses-dont l'erreur associée est en $\rho(\delta t^2)$ l'incorporation explicite des vitesses dans l'algorithme peut s'écrire :

$$\begin{cases} r_i(t + \delta t) = r_i(t) + V_i(t) \delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 & (\text{II.19}) \\ V_i(t + \delta t) = V_i(t) + \frac{a_i(t) + a_i(t + \delta t)}{2} \delta t & (\text{II.20}) \end{cases}$$

Il est souvent utilisé pour résoudre les équations du mouvement du type de l'équation (II.4) [5],

Où les vecteurs r , v et a désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations des particules.

II. 9. 4 Algorithme de Gear

L'idée de base consiste à utiliser les valeurs de la position et de ses dérivées à l'instant t pour prédire leur valeur à l'instant.

Avec la nouvelle valeur de la position des particules à l'instant, il est possible de recalculer les forces et donc les accélérations à l'instant. Comme il y a une différence entre les valeurs de l'accélération prédites et celles recalculées, l'accélération des particules est donc corrigée, mais cette correction affecte aussi la Position et ses dérivées suivant un schéma proposé par Gear. L'algorithme est basé sur le développement limité de la position :

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + \frac{\delta t^3}{2 \times 3} \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} + \frac{\delta t^4}{2 \times 3 \times 4} \frac{\partial^4 r}{\partial t^4} + \dots \quad (\text{II.21})$$

Ici, le développement est limité à l'ordre 4 pour illustrer le principe de la méthode, mais il est tout à fait possible de l'appliquer avec un développement limité à un ordre supérieur.

II.10 Potentiels.

L'énergie potentielle totale d'un ensemble d'atomes ou de molécules peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_p = \sum_i V_1^e(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_2^{ij}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} V_3^{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (\text{II.22})$$

Le premier terme correspond à l'énergie potentielle due à un champ externe : gravité, champ électrostatique. Le second terme est l'énergie potentielle due aux interactions de paires. Les termes suivants sont, en quelque sorte, une correction des interactions de paires puisque l'énergie potentielle d'une paire d'atomes ou de molécules dépend de la présence simultanée d'autres atomes ou molécules. L'énergie potentielle due au troisième terme peut représenter plus de 10 % de l'énergie potentielle totale comme c'est le cas pour le silicium et le germanium. Les termes d'ordre supérieur sont souvent négligés car ils entraînent une augmentation trop importante en

temps de calcul. L'expression des potentiels V_2 et V_3 dépend du matériau étudié et de la méthode utilisée pour les déterminer. La détermination ou le choix d'un potentiel d'interaction est au cœur de la dynamique moléculaire. De sa complexité et de sa précision dépendent :

- ✚ la dynamique des atomes ou des molécules ; le potentiel doit permettre de simuler des phénomènes physiques observés. Par exemple, suivant le potentiel utilisé pour l'or, il est possible de ne pas mettre en évidence les phénomènes de reconstruction des surfaces libres. Qualitativement, les propriétés calculées doivent correspondre à celles mesurées expérimentalement dans la limite des incertitudes des résultats numériques et expérimentaux ;
- ✚ le temps de calcul ; celui-ci est principalement dû à l'évaluation des forces d'interaction, donc au calcul de l'énergie potentielle et de sa dérivée. Plus le nombre de termes du potentiel est important, plus le temps calcul est important. Pour cette raison, les potentiels de paires et les potentiels à trois corps sont les plus courants. Dans la littérature, des potentiels de paires effectifs ont été proposés pour prendre en compte les interactions multiples sans pénaliser le temps de calcul.

La modélisation des interactions par potentiel implique que les atomes ou les molécules sont considérés comme un tout. Le comportement des noyaux et des électrons n'est pas dissocié. Il n'est donc pas possible de simuler parfaitement et complètement le comportement de la matière dans des conditions pour lesquelles une partie des électrons a un comportement dissocié de celui de l'atome. C'est le cas des transferts de chaleur dans les métaux qui sont dus aux transferts phoniques et électroniques. Ces derniers ne sont pas modélisés en dynamique moléculaire.

II.11 Unités.

En dynamique moléculaire, toutes les valeurs numériques des grandeurs utilisées ou calculées sont petites : les déplacements sont inférieurs au nanomètre, les forces sont de l'ordre du nanonewton, les énergies de l'électronvolt ($1,6 \times 10^{-19}$ J) et le pas de temps de calcul de l'ordre de la femtoseconde ($fs = 10^{-15}$ s). Les mais pas le seul malheureusement, est basé sur la définition d'une nouvelle unité de temps : unités habituellement employées ne sont donc pas adaptées, car leur utilisation entraînerait des erreurs numériques importantes. Un changement d'unité s'impose. Le plus répandu,

$$U_t = \frac{\sqrt{mc}}{10^{10}} \quad (\text{II.23})$$

Avec : m : masse de l'atome considéré,
 C : inverse de l'électronvolt ($6,24145 \times 10^{18}$ eV/J).

Avec cette unité de temps, les relations suivantes permettent de relier les grandeurs exprimées dans les unités SI aux grandeurs utilisées dans les unités de la dynamique moléculaire :

$$\Delta t_{\text{SI}} (\text{s}) = \Delta t_{\text{DM}} \frac{\sqrt{mc}}{10^{10}} \quad \text{pas de temps} \quad (\text{II.24})$$

$$r_{\text{SI}} (\text{m}) = r_{\text{DM}} \times 10^{10} \quad \text{distance} \quad (\text{II.25})$$

$$V_{\text{SI}} (\text{m/s}^2) = V_{\text{DM}} \frac{1}{\sqrt{mc}} \quad \text{vitesse} \quad (\text{II.26})$$

$$F_{\text{SI}} (\text{n}) = F_{\text{DM}} \frac{10^{10}}{c} \quad \text{force} \quad (\text{II.27})$$

$$a_{\text{SI}} (\text{m/s}^2) = a_{\text{DM}} \frac{10^{10}}{mc} \quad \text{accélération} \quad (\text{II.28})$$

$$E_{\text{SI}} (\text{j}) = E_{\text{DM}} \frac{1}{c} \quad \text{énergie} \quad (\text{II.29})$$

$$T_{\text{SI}} (\text{k}) = T_{\text{DM}} \frac{1}{ck_b} \quad \text{température} \quad (\text{II.30})$$

Correspond donc à une énergie, ce qui est cohérent puisque la température et l'énergie cinétique moyenne des particules sont liées par la relation suivante dans le système d'unités SI :

$$T(\text{k}) = \frac{2}{3k_b} \langle E_c \rangle \quad (\text{II.31})$$

Ce changement d'unité présente deux avantages :

- ✚ la masse de l'atome considéré n'intervient pas au cours du calcul. Attention, ce n'est plus vrai lorsqu'il y a plus d'un élément en présence. Dans ce cas, une des masses est prise comme référence et un facteur de correction de masse intervient dans les équations ;

II. 13 Conclusion

Un code de dynamique moléculaire permet d'obtenir, simplement, à chaque instant, les résultats suivants : position, vitesse, accélération, force, énergie cinétique et énergie potentielle (calculée pour évaluer les forces subies par les atomes). La vitesse et la position sont calculées en intégrant l'équation de Newton. L'énergie cinétique des atomes est calculée à partir de leur vitesse. Toutes les propriétés peuvent être obtenues à partir d'un traitement statistique de ces résultats soit au cours de la simulation elle-même, soit à partir d'un traitement ultérieur. Pour un nombre de particules et un nombre de pas de temps importants, il faut trouver un compromis entre :

- ❖ le temps CPU nécessaire à la simulation et aux post-traitements des résultats ;
- ❖ la place mémoire nécessaire au stockage des résultats.

Les calculs statistiques permettent d'obtenir :

- ❖ les grandeurs telles que la température, la pression et l'énergie totale ;
- ❖ des propriétés telles que la capacité thermique massique à pression ou à volume constant, le facteur de compressibilité isotherme, le coefficient de dilatation thermique, les propriétés de transport (coefficient de diffusion, viscosité, conductivité thermique).

Le choix de la propriété à calculer va déterminer le type de simulation à réaliser simulation à pression constante, à température constante, à énergie constante, et le type de contraintes extérieures appliquées aux particules. En plus des calculs statistiques, il ne faut pas oublier que la visualisation de l'ensemble des particules est un outil essentiel à l'interprétation des résultats. Cette visualisation requiert une expertise non négligeable pour appréhender correctement la structure cristallographique et pour détecter différents types de défauts (dislocation, trou...).

CHAPITRE 3

Potentiels

III. 1 Potentiels interatomiques

L'utilité de mener des calculs de dynamique moléculaire repose en grande partie sur la qualité des potentiels interatomiques qui seront choisis. De manière générale, les potentiels les plus simples, les potentiels de paires, sont adéquats pour des systèmes monoatomiques à structure dense. Cependant, il est souvent nécessaire d'aller au-delà l'approximation d'interaction à deux corps. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes fortement covalents, du fait de la forte directionnalité des liaisons. Pour des raisons de simplicité de présentation, nous allons dans cette partie nous préoccuper essentiellement de potentiels analytiques. Le découpage, qui va donner lieu à la description des diverses formes de potentiel est purement arbitraire. Il répond à un souci de donner au lecteur des potentiels qu'il pourra utiliser directement. Si les formes sont génériques, les quelques paramètres qui sont fournis, ne sont malheureusement pas exhaustifs. Dans tous les cas, les paramètres des potentiels sont obtenus en reproduisant des propriétés du système (constantes élastiques, paramètres de maille, énergie de surface, énergie de cohésion, [15,16]).

III.1. 1 Potentiels à deux corps.

Il est utile de décrire les potentiels à deux corps puisque certains d'entre eux s'avèrent très performants, en particulier pour les liquides, ou les potentiels de Lennard-Jones rendent relativement bien compte de leurs propriétés. Ces mêmes potentiels s'avèrent aussi bien décrire les métaux cfc lorsqu'ils sont très denses. Ces potentiels de Lennard-Jones prennent la forme :

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{III. 1})$$

Les potentiels de Morse,

$$V_{ij}(r_{ij}) = D_0(\exp[-2\alpha(r_{ij}-r_m)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij}-r_m)]) \quad (\text{III.2})$$

Ont l'intérêt de tirer le meilleur profit des données spectroscopiques - énergie de vibration, constante de force, distance d'équilibre - pour ajuster D_0 l'énergie de liaison, α la raideur du Potentiel, r_m la distance d'équilibre. En effet, ces trois grandeurs se déduisent simplement de Ces potentiels, en particulier, car les énergies de vibration d'un potentiel de Morse s'expriment analytiquement.

Enfin, notons les potentiels de Buckingham, qui sont intermédiaires entre les potentiels de Morse et Lennard-Jones :

$$V_{ij}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_B}\right) - \left(\frac{C_6}{r_{ij}^6}\right) \quad (\text{III.3})$$

Dans le tableau(III.1), sont reportées des paramètres pour certains éléments simples. Il est également important d'avoir ce type de paramètres pour des composées. Dans le cas où les paramètres ne sont pas connus, il est possible d'utiliser des règles de mélange, comme la règle de Lorenz-Berthelot, qui s'écrit pour les potentiels de Lennard-Jones : $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ et $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ De manière générale, on peut quelque soit le potentiel, tester ce type de règles pour les paramètres homogènes à une énergie et à une longueur. Pour AlN, GaN et InN, il existe des paramètres, pour le potentiel de l'équation (III. 3), qui sont à comparer avec les règles de mélanges tableau (III.2). Lorsque l'on s'intéresse aux effets de particules énergétiques sur des matériaux comme c'est souvent le cas pour les traitements sous plasma ou les dépôts par ablation laser, il est nécessaire d'utiliser des potentiels répulsifs qui permettent de décrire les interactions avec des particules énergétiques. Ces potentiels sont aussi utiles pour traiter les interactions à très courte portée lorsque l'on sonde la partie répulsive des interactions.

Les potentiels de Molière et Ziegler - Biberach- Littmark (ZBL) remplissent cette fonction. Ils ont une forme universelle très simple. Ce sont des potentiels coulombiens écrantés :

- Potentiel de Molière -

$$V_M(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \sum_{i=1}^3 c_i \exp\left(-d_i \frac{r_{ij}}{a_F}\right) \quad (\text{III.4})$$

- Potentiel ZBL -

$$V_{ZBL}(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \sum_{i=1}^4 c_i \exp\left(-d_i \frac{r_{ij}}{a_U}\right)$$

Ou

$$a_F = \frac{0.83 \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} a_B}{\left(\frac{1}{Z_1^2} + \frac{1}{Z_2^2}\right)} \quad \text{et} \quad a_U = \frac{0.8853 a_B}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad \text{avec} \quad a_B = 0.529177 \text{ \AA}$$

Et les autres paramètres sont détaillés dans le Tableau (III. 3).

Deux potentiels à deux corps sont également très populaires, en particulier pour décrire le verre (SiO₂). Ils sont de la forme Born-Mayer-Huggins. Ce sont les potentiels de van Beest - Kramer - van Santen (BKS) [17] et Garofalini - Feuston [18]:

$$\text{BKS} \quad V_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Garofalini} \quad V_{ij}(r_{ij}) = B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_G}\right) + \frac{q_i q_j e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right)$$

Le potentiel BKS est constitué d'une interaction coulombienne, d'une répulsion Born-Meyer et d'une attraction van der Waals. Le potentiel de Garofalini présente également un :

Atome s	D_0 (eV)	α (\AA^{-1})	r_m (\AA)	ϵ (eV)	σ (\AA)	A (eV)	r_B (\AA)	C_6 (eV \AA^6)
Ag	0.3294	1.3939	3.096	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	0.392	2.620	5131.179	0.3224	248.0
Ar	-	-	-	0.01	3.4	-	-	-
Au	0.4826	1.6166	3.004	0.449	2.637	-	-	-
Ba	0.1416	0.65698	5.373	-	-	-	-	-
C	-	-	-	$2.41 \cdot 10^{-3}$	3.4	-	-	-
Ca	0.1623	0.80535	4.569	0.215	3.6	-	-	-
Cr	0.4114	1.5721	2.751	0.502	2.336	-	-	-
Cs	0.04485	0.41569	7.557	-	-	-	-	-
Cu	0.3446	1.3921	2.864	0.409	2.338	-	-	-
Fe	0.4216	1.3765	2.849	0.527	2.321	-	-	-
Ga	-	-	-	-	-	902.871	0.3187	250.0
He	-	-	-	$8.81 \cdot 10^{-4}$	2.56	-	-	-
In	-	-	-	-	-	6141.774	0.3567	258.0
Ir	0.8435	1.6260	2.861	-	-	-	-	-
K	0.05424	0.49767	6.369	0.114	4.285	-	-	-
Kr	-	-	-	0.014	3.65	-	-	-
Li	-	-	-	0.205	2.839	-	-	-

Mo	0.7714	1.434	3.012	0.838	2.551	-	-	-
N	10.56	2.557	1.097	-	-	5134.176	3.140	238.8
Na	0.06334	0.58993	5.336	0.1379	3.475	-	-	-
Nb	0.9437	1.5501	3.079	-	-	-	-	-
Ne	-	-	-	$3.13 \cdot 10^{-3}$	2.74	-	-	-
Ni	0.4279	1.3917	2.793	0.520	2.282	-	-	-
O	5.12	2.68	1.208	-	-	-	-	-
Pb	0.2455	1.2624	3.007	0.236	3.197	-	-	-
Pd	0.4761	1.6189	2.89	0.427	2.52	-	-	-
Pt	0.7102	1.6047	2.897	0.685	2.542	-	-	-
Rb	0.04644	0.42981	7.207	-	-	-	-	-
Rh	0.6674	1.5423	2.875	-	-	-	-	-
Sr	0.1513	0.73776	4.988	-	-	-	-	-
W	0.9710	1.385	3.053	1.068	2.562	-	-	-
Xe	-	-	-	0.02	3.98	-	-	-

Tableau (III. 1):paramètres d'interaction correspondants aux potentiels à deux corps Eq (III.1, III.2, III.3)

Espèces	A (eV)	r_B (Å)	C_6 (eVÅ ⁶)
Al N	698.647	0.3224	0.
Ga N	782.107	0.3166	0.
In N	870.207	0.3263	0.

Tableau (III.2). les règles de mélanges tableau

<i>i</i>	Molière	
	c_i	d_i
1	0.35	0.3
2	0.55	1.2
3	0.1	6.0
ZBL		
1	0.02817	0.20162
2	0.28022	0.40290
3	0.50986	0.94229
4	0.18175	3.19980

Tableau (III. 3) : paramètre de Molière et ZBL

BKS				
<i>i - j</i>	A_{ij} (eV)	b_{ij} (\AA^{-1})	C_{ij} ($eV \text{\AA}^6$)	charges <i>q</i>
O - O	1388.7730	2.76000	175.0000	$q_O = -1.2$
Si - O	180003.7572	4.87318	133.5381	$q_{Si} = 2.4$
Garofalini				
<i>i - j</i>	B_{ij} (eV)	β_{ij} (\AA)	r_G (\AA)	charges <i>q</i>
O - O	452.53	2.34	0.29	$Z_O = -2$
Si - O	1848.8	2.34	0.29	
Si - Si	1171.6	2.30	0.29	$Z_{Si} = 4$

Tableau (III. 4) : paramètre du potentiel de BKS et Garofalini

Répulsion Born-Meyer mais l'interaction coulombienne est écranté. Leurs paramètres sont reportés dans le tableau (III. 4). Le reproche qui est couramment fait aux potentiels à deux corps est leur inadéquation à rendre compte de certaines propriétés telles que l'orientation des liaisons covalentes, l'énergie de surface (ceci est vrai en particulier pour les métaux), l'énergie de formation de lacunes, ... Ceci est critique pour les potentiels de Lennard-Jones qui n'ont que deux paramètres ajustables. Cependant, lorsqu'il s'agit de décrire l'énergie de collision, la distance interatomique de phases ordonnées, ils deviennent satisfaisants. Un autre critère de "qualité" peut également être la "bonne" comparaison avec des résultats expérimentaux disponibles. Les grandeurs statistiques comme la fonction de corrélation de paire, le facteur de structure, la densité, la morphologie, la rugosité...peuvent être calculées et comparées

directement avec les résultats expérimentaux. Ceci est utile pour simplement donner des informations qualitatives pour l'organisation d'un dépôt, la morphologie d'un traitement de surface, par exemple. C'est la raison essentielle pour laquelle un grand nombre d'idées sont testées avec des potentiels de ce type.

III. 1. 2 Potentiels à trois corps.

Introduire des potentiels à trois corps est le premier pas pour rendre compte d'effets multi corps. Ce type de potentiel est très utilisé pour les matériaux covalents. Ils sont basés sur l'identification des voisins deux à deux, de sorte, qu'ils se traitent en réalité comme des potentiels à deux corps. Ceci permet donc de toujours utiliser la troisième de Newton. Ceci ne sera plus correct dès que l'on sera dans le cas de véritables interactions à N corps. C'est à dire lorsque l'interaction avec un atome dépend de son environnement de N-1 atomes où $N > 3$ la première tentative a été formulée par Stillinger et Weber (SW) [26] pour décrire le silicium puis sont apparus des raffinements pour inclure les liaisons SiF [19, 20], SiCl [21], et également SiH. A la suite de ces travaux, d'autres améliorations ont été introduites pour traiter les matériaux SiO₂, [22, 23], SiC [24], Si₃N₄ [23, 25], S₂Se₂[13] N'importe quelle fonction V décrivant les interactions entre N particules identiques peut, en toute généralité, se mettre sous la forme d'une somme de termes à 1, 2, 3, ... n corps, selon :

$$V(1, \dots, N) = \sum_i V_1(i) + \sum_{i,j>i} V_2(i,j) + \sum_{i,j,k} V_3(i,j,k) + \dots + V_n(1, \dots, n) \quad (\text{III.5})$$

Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes V_n convergent rapidement vers 0 lorsque n augmente. V_1 décrit en principe les forces externes ou les parois. Dans le cas présent ce terme est absent, de sorte que le développement démarre avec les interactions de paires. Comme les matériaux covalents, tel que Si, présentent des liaisons très directionnelles, il semble raisonnable d'ajuster le potentiel V à une combinaison de potentiels de paires et de triples V_2 et V_3 . Les potentiels sont exprimés sous une forme réduite, après avoir introduit des unités d'énergie et de longueur ϵ et σ , il vient :

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right), \quad V_3(r_i, r_j, r_k) = \epsilon f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \quad (\text{III.6})$$

Le potentiel de paire réduit s'écrit :

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left[\frac{1}{r-a}\right] & , r < a \\ 0 & , r \geq a \end{cases}$$

Cette forme générique est automatiquement tronquée à $r=a$ sans discontinuité pour toute dérivée. Ceci est un avantage pour des simulations de dynamique moléculaire. Le même avantage peut être obtenu pour les interactions à trois corps :

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ike}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})$$

Où θ_{jik} est l'angle entre r_i et r_k sous-tendu au vertex i . Et si $r_{ij}, r_{ik} < a$, alors :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left[\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right] \cdot (\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3})^2$$

Sinon $h=0$ pour $r \geq a$. $\cos \theta_{jik} = r_{ij}r_{ik} / r_{ij}r_{ik}$.

A titre d'exemple, voici les paramètres obtenus, pour le silicium, après ajustement sur les propriétés :

$$\begin{aligned} A &= 7.049556277 & B &= 0.6022245584 \\ P &= 4 & q &= 0 & a &= 1.80 \\ \lambda &= 21.0 & \gamma &= 1.20 \\ \epsilon &= 2,1692 \text{ eV} & \sigma &= 2.0951 \text{ \AA} \end{aligned}$$

III. 1. 3 Potentiels à N-corps

III. 1. 3. 1 Potentiels de type Tersoff – Brenner

Les potentiels à N-corps de type Tersoff-Brenner sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons covalentes et plus généralement tétraédrique : Si- Si, SiC, SiH_x, SiC_xF_y, C, CH_x, BN (!). L'ingrédient principal est d'introduire un angle moyen privilégié, la simulation conduisant alors à la largeur de la distribution angulaire.

Cette simple introduction d'un paramètre géométrique ajoutée à un potentiel de paire très cohésif a non seulement permis de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents, mais il a également permis de correctement d'écrire les énergies de cohésions des divers poly types. L'un des plus simples et des plus utilisés est le potentiel de Tersoff [27, 28, 29] dont, par ailleurs, il existe de nombreuses versions, dérivations et améliorations (potentiels de Brenner [30], ...). Une structure de ce potentiel peut s'écrire [31]:

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \{ V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij}) \} \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (\text{III.7})$$

$V_A(r)$ et $V_R(r)$ sont les composantes attractives et répulsives d'un potentiel de type Morse, respectivement

$$V_A(r) = \frac{D_0}{s-1} \exp\{-\beta\sqrt{2s}(r-R_0)\}$$

$$V_R(r) = \frac{D_0 s}{s-1} \exp\{-\beta\sqrt{\frac{2}{s}}(r-R_0)\}$$

La fonction de coupure est une fonction simplement décroissante, centrée en $r = R$ et de demi-largeur D

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} \right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases} \text{ ou encore } f_c(r) = \frac{1}{1 + e^{\frac{r_{ij}-R}{D}}}$$

Finalement, les termes b_{ij} décrivant la modification de la partie attractive $V_A(r)$, dépendante de θ_{ijk} , l'angle entre les liaisons $i=j$ et $i=k$:

$$b_{ij} = \left(1 + \gamma^n \chi_{ij}^n \right)^{-\frac{1}{2n}}$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)}^N f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp \left[\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3 \right],$$

N = nombre de voisins considérer

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}$$

Pour C, Si, et BN, les paramètres sont rassemblés dans le Tableau (III.5). Pour les composés, tels que SiC, SiGe, Les règles de mélanges définies plus haut s'appliquent [32]. En particulier si l'on écrit le potentiel sous la forme :

$$V(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \left[A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \right] \quad (\text{III.8})$$

Alors:

$$\lambda_{ij} = \lambda_i + \lambda_j, \mu_{ij} = \mu_i + \mu_j, \text{ et } W_{ij} = (W_i W_j)^{1/2}, W = A, B, R, S$$

	Tersoff (Si)	Tersoff (C)	Brenner (C)	BN	NN	BB
D_0 (eV)	2.666	5.1644	6.325	6.36	9.91	3.08
R_0 (Å)	2.295	1.447	1.315	1.33	1.11	1.59
S	1.4316	1.5769	1.29	1.0769	1.0769	1.0769
β (Å ⁻¹)	1.4656	1.9640	1.5	2.043057	1.927871	1.5244506
γ	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5724 \cdot 10^{-7}$	$1.1304 \cdot 10^{-2}$	$1.1134 \cdot 10^{-5}$	0.019251	$1.6 \cdot 10^{-6}$
n	0.78734	0.72751	$1 (1/2n = 0.80469)$	0.364153367	0.6184432	3.9929061
c	$1.0039 \cdot 10^5$	$3.8049 \cdot 10^4$	19	1092.9287	17.7959	0.52629
d	16.217	4.384	2.5	12.38	5.9484	0.001587
h	-0.59825	-0.57058	-1	0.5413	0	0.5
λ	0	0	0	1.9925	0	0
R (Å)	2.85	1.95	1.85	2.0	2.0	2.0
D (Å)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1

Tableau (III. 5): Paramètres du potentiel Tersoff et Brenner simplifié

III. 3. 2 Approximation du second moment des liaisons fortes (TB-SMA) :

L'approximation du second moment est issue du développement de la théorie des liaisons fortes [33]. Elle permet de bien décrire le comportement des métaux de transition de fin de série que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface. De plus aux moments d'ordres supérieurs, qui ne donnent pas une énergie totale analytique, on peut traiter les liaisons covalentes (Si et C en particulier), la structure électronique, l'hybridation spd [32].

L'approximation du second moment permet également de traiter les alliages. De nombreux travaux s'intéressent actuellement aux effets de ségrégation et organisation [33, 34]. Ce potentiel analytique prend la forme :

$$V_i = \sum_{i \neq j} A \exp \left[-P \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

Le premier terme est un potentiel répulsif Born-Meyer. Le second terme est une énergie de bande attractive. Dans cette expression du potentiel, ξ est une intégrale de saut effective. Les paramètres q et p décrivent la dépendance en distance des intégrales de saut effectives et des liaisons de paires répulsives. r_0 est la distance au premier voisin. Dans le (Tableau III. 6), sont reportés les paramètres du potentiel TB-SMA. Pour certains éléments, de nouvelles valeurs ajustées sur un plus grand nombre de paramètre peuvent exister. Il faut noter que dans une première approximation, les relations suivantes peuvent être utilisées pour déduire les termes manquants :

$$\xi = \frac{P}{P-q} \frac{E_c}{\sqrt{Z}} \quad \text{et} \quad A = \frac{q}{P-q} \frac{E_c}{Z} \quad (\text{III.10})$$

Où E_c est l'énergie de cohésion et Z la coordinance. Pour aller plus loin dans la précision, il faut calculer les 4 paramètres, A, ξ, p, q . La relation (III. 10) entre ces paramètres ne tient plus. Les résultats les plus récents sont résumés dans le Tableau (III. 7).

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
a (Å)	3.52	3.61	3.80	3.89	4.09	3.84	3.92	4.08
E_c (eV)	4.44	3.50	5.75	3.94	2.96	6.93	5.86	3.78
p	10.00	10.08	14.92	10.84	10.12	14.53	10.80	10.15
q	2.70	2.56	2.51	3.67	3.37	2.90	3.50	4.13

Table (III. 6) : Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc ($Z=12$), selon Rosato et al [33]. Les paramètres sont déterminés jusqu'au 1er voisin. a est le paramètre de maille et pour un cfc $r_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au	Al	Pb
A	0.0376	0.0855	0.0629	0.1746	0.1028	0.1156	0.2975	0.2061	0.1221	0.0980
ξ	1.070	1.224	1.660	1.718	1.178	2.289	2.695	1.790	1.316	0.914
p	16.999	10.08	18.45	10.867	10.928	16.980	10.612	10.229	8.612	9.576
q	1.189	2.56	1.867	3.742	3.139	2.961	4.004	4.036	2.516	3.648

Table (III. 7): Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc, Al et Pb, selon Cleri et Rosato [32]. A, ξ , p, q sont les paramètres de l'équation (III. 8). Les paramètres sont déterminés jusqu'au 5^{ème} voisin.

III. 3. 3 Méthode de l'atome "immergé" (EAM)

Cette technique très populaire a été introduite par Daw and Baokos [33, 34, 35, 36]. Elle est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui stipule que l'énergie d'un solide peut s'écrire comme unique fonction de la distribution de densité électronique. Celle-ci est supposée être la densité locale à chaque site atomique. Dans ce cas la densité électronique du solide est approchée par la superposition des densités électroniques sur chaque atome.

Ainsi, l'énergie totale d'un arrangement arbitraire d'atomes s'exprime :

$$E_{to} = \sum_i V_i, \quad \text{et} \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad \text{avec} \quad \rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij})$$

Où, V_i est l'énergie interne de l'atome i , ρ_i est la densité électronique sur l'atome i due aux autres atomes du système. $F_i(\rho_i)$ est l'énergie requise pour immerger l'atome i dans la densité de charge électronique locale ρ_i . $\phi_{ij}(r_{ij})$ est un potentiel à deux corps qui peut-être choisi le Plus simple possible (Lennard -Jones (généralise), Morse, Born-Meyer, $\frac{\alpha}{r^n}$, ... Lorsque $\phi_{ij}(r_{ij})$ est Born-Meyer et que

$$F_i(\rho_i) = - \left\{ \sum_{i \neq j} \varepsilon^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

On retrouve le potentiel TB-SMA. Lorsque $F_i(\rho_i) \propto \rho_i^{1/2}$ pour être cohérent avec la théorie des liaisons fortes, et que $\rho_i = \sum_j \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^m$, on trouve les potentiels de Finnis-Sinclair [37] et/ou Sutton-Chen[38].

III. 4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté sur quelque potentiel les plus utilisées dans les recherches. Nous pouvons dire que le choix du potentiel est très important pour la simulation de la dynamique moléculaire. Pour le cas de notre calcul nous avons choisis le potentiel TB-SMA.

CHAPITRE 4

Développement d'un potentiel (TB-SMA)

IV. 1 Description du potentiel

Dans ce chapitre, nous décrivons le potentiel atomique utilisé pour l'étude des propriétés physiques d'un métal pur comme le cuivre (Cu), de structure cfc. Pour rendre les calculs plus simples, on adopte une approximation du second moment (SMA) pour construire un potentiel réaliste du Cu. Cette approximation (SMA) est issue du développement de la théorie des liaisons fortes (TB) [39, 40]. Elle permet de bien décrire le comportement des métaux de transitions de fin de série que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface et de traiter les alliages.

Le potentiel (TB-SMA) utilisé dans cette thèse, peut s'écrire sous la forme:

$$E = \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp \left[-P_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} \right\}$$

Où : α et β indiquent les espèces atomiques, r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et est calculée jusqu'à une distance r_{cutoff} , tandis que les $d_0^{\alpha\beta}$ et la plus proche distance entre les atomes α et β dans la structure cristalline.

$A_{\alpha\beta}$, $P_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ et $q_{\alpha\beta}$ sont les paramètres du potentiel, qui sont généralement déterminés par ajustement (fit) du système étudié. Ces paramètres sont déterminés suit :

(i) pour $\alpha = \beta$ qui est notre cas (Cu) les procédures d'ajustements sont effectués sur l'énergie de cohésion (E_c), le paramètre de maille(a), les constantes élastiques(C_{11} , C_{12} , C_{44}),et le module d'élasticité (B) a $T=0K$. Pour le cas du Cu de structure cfc $d_0^{\alpha\beta}$ est considéré comme une variable à ajustés.

IV. 2 Calcul des paramètres du potentiel (TB-SMA) du cuivre

Les cinq paramètres du potentiel (TB-SMA) $A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, ζ et $d_0^{\alpha\beta}$ sont ajustées a partir des valeurs expérimentaux [41] de l'énergie de cohésion, du paramètre de maille et des constantes élastiques pour chaque système, pour une structure cristalline et à une température $T=0$. Notons aussi qu'on considère un rayon de coupure (cut-off) de l'ordre de $r_c = 5.4 \text{ \AA}$, Figure (IV. 1). Les résultats de ces paramètres ajustés sont donnés dans le Tableau (IV. 1).

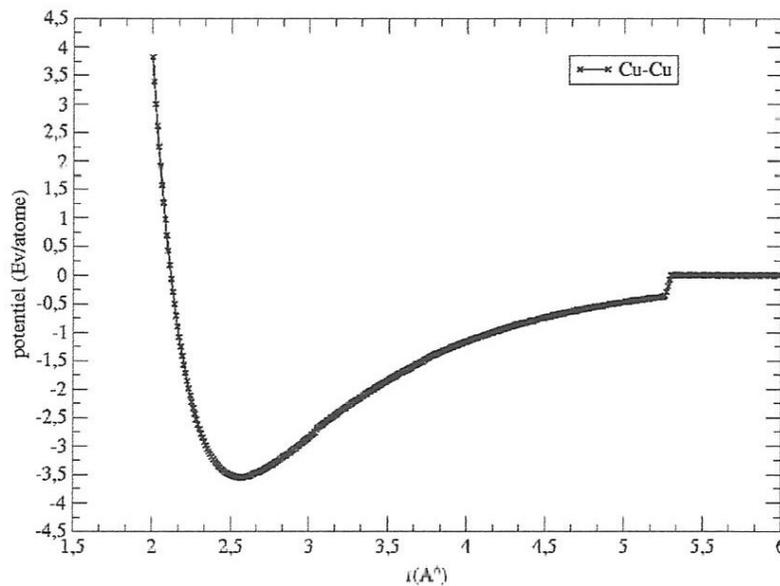


Figure (IV. 1) Variation du potentiel interatomique du Cuivre en fonction de la distance interatomique ($r_c=5.4 \text{ \AA}$)

Paramètres	ξ (eV)	A (eV)	q	p	d_0^{aa} (\AA)
Notre travail	1.08196781256	0.0465563964	2.42105986848	11.51801575	2.699490632

Tableaux (IV.1) Les paramètres du potentiel déduits par l'ajustement.

IV. 3 Calcule du paramètre de maille(a) et de l'énergie de cohésion (E_c)

De cuivre.

Après avoir déterminé les paramètres du potentiel (TB-SMA), nous avons calculé l'énergie de cohésion et le paramètre de maille de la structure la plus stable à $T=0K$.

La maille du cuivre est décrite par le paramètre de maille a . L'énergie de cohésion est minimale ($E_c = -3.544$ (eV)) pour $a_0 = 3.61461$ (\AA), qui sera l'état de référence pour lequel la déformation est nulle. La Figure (IV. 2) ainsi que la Figure (IV. 3) montre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille a et du volume V . Cette étude nous permet de déterminer exactement l'énergie de cohésion et le paramètre de maille pour la structure la plus stable.

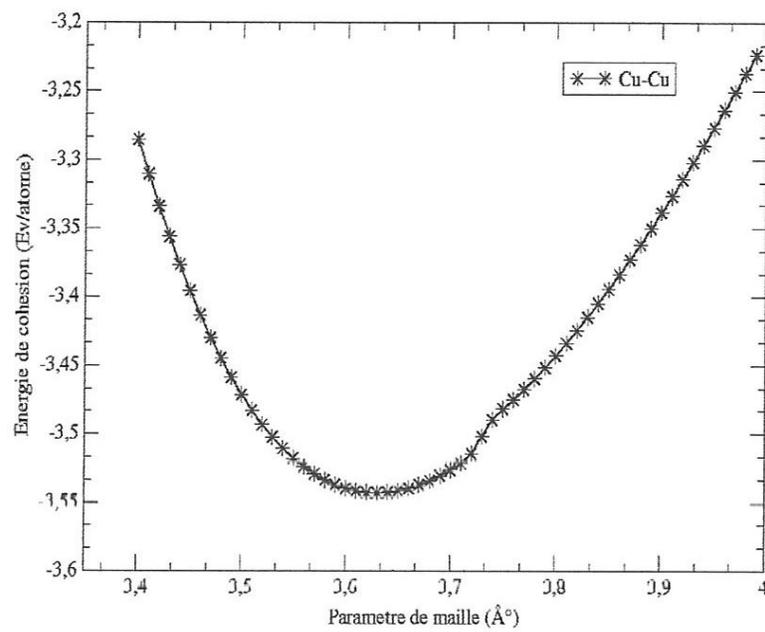


Figure IV. 2 Variation de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille.

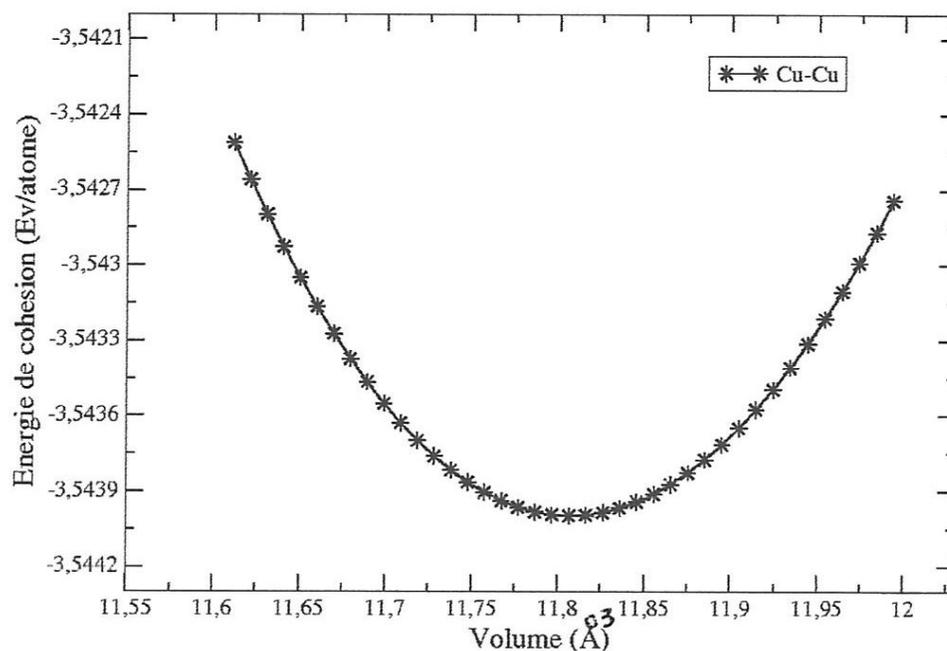


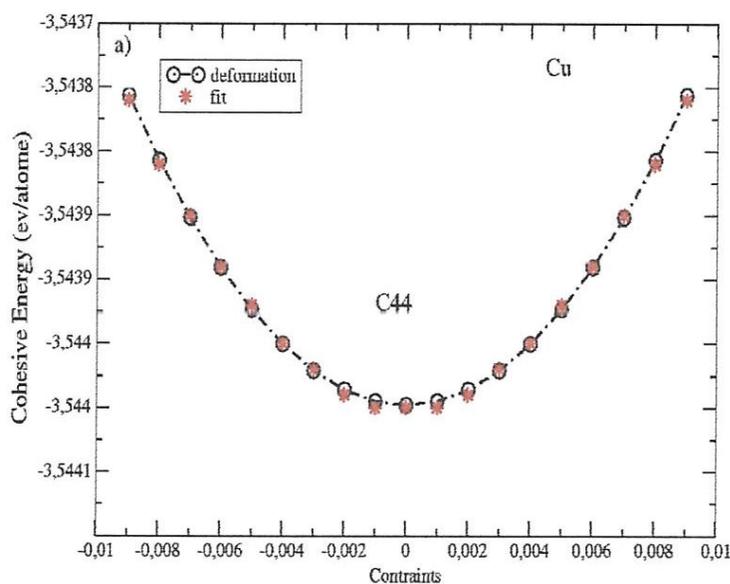
Figure IV. 3 Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume.

IV. 4 Calcul des constantes élastiques du cuivre

Après avoir calculer le paramètre de maille et l'énergie de cohésion, nous avons déterminé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} ,.....) et le module de compressibilité B [42], que nous avons comparé aux valeurs expérimentales et à d'autres modèles théoriques.

Pour calculer les constantes élastiques du système on exerce une petite déformation sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hook. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques. La Figure (IV. 4) montre la variation de l'énergie élastique en fonction des différentes contraintes (cisaillement, et dilatation). La méthode des contraintes permet d'obtenir les constantes élastiques : C_{44} pour une déformation par cisaillement, le cristal devient rhomboédrique Figure (IV. 4. a); $C_{11}-C_{12}$ par dilatation Figure (IV. 4. b). Pour le calcul du module de compressibilité B nous présentons la variation de l'énergie d'élasticité en fonction du volume pour une déformation par allongement Figure (IV. 4. c). Tous ces calculs sont ajustés par un polynôme d'ordre 2. À partir de $C_{11}-C_{12}$ et B ($B=(C_{11}+C_{12})/2$) on peut déduire C_{11} et C_{12} .



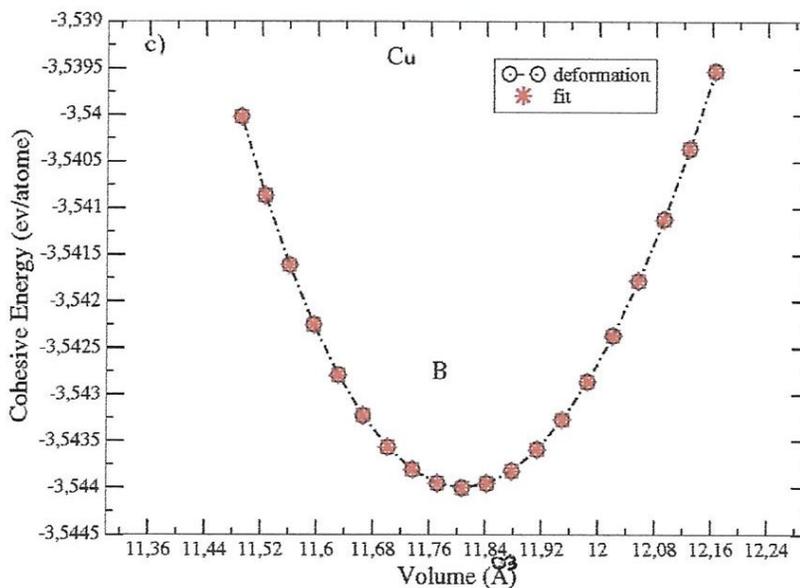
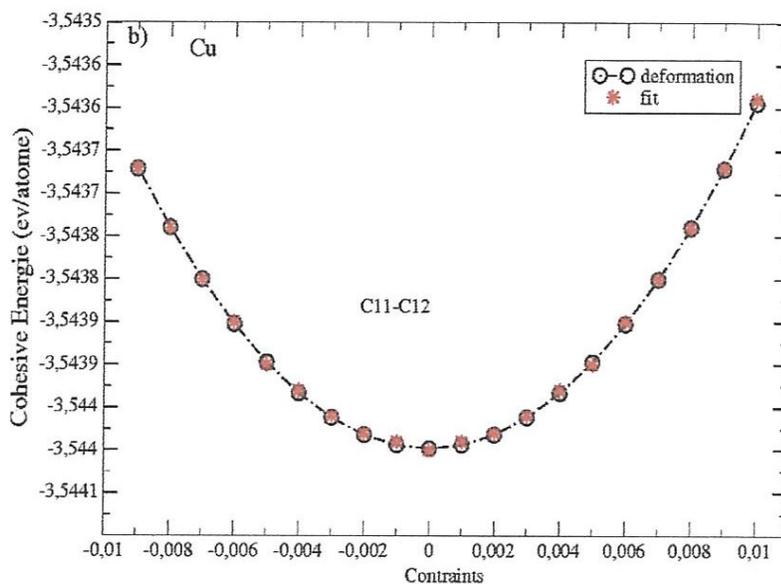


Figure (V. 4) Variation de l'énergie de cohésion en fonction des différentes contraintes et du volume de la maille : a) déformation par cisaillement ; b) déformation par allongement ; c) déformation par dilatation.

Les résultats de nos calculs, des valeurs expérimentales et d'un model théorique sont donnés dans le Tableau (IV. 2).

Cu	Nos calculs	Valeurs experimentales ⁴³	Model Theorique ⁴³
E_c	-3.540	-3.544 ⁴⁴	
A	3.614	3.615 ⁴⁴	
C_{11}	1.788	1.760	1.670
C_{12}	1.238	1.250	1.240
C_{44}	0.812	0.820	0.760
B	1.421	1.420	1.380

Tableaux (IV.2) Valeurs des constantes ajustées pour le cuivre pure de structure cfc

IV. 5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons calculé les paramètres du potentiel (TB-SMA). Pour confirmer que ces paramètres sont justes, nous avons calculé le paramètre de maille et l'énergie de cohésion du système à l'état stable, Par la suite nous avons calculé les constantes élastiques ainsi que le module d'élasticité, que nous avons comparé avec les valeurs expérimentales. Nous constatons que nos calculs théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales.

CHAPITRE 5

Propriétés thermodynamiques

V. 1 Méthode de simulation d'un Métal de transition pure (Cu)

Dans ce chapitre nous commençons la simulation de la dynamique moléculaire par une structure cubique à face centrée (cfc), Figure (V.1). La boîte de simulation est composée de 500 atomes (5x5x5) dans des conditions aux limites périodiques et à un pas de temps de l'ordre

de $\Delta t = 1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ second}$.

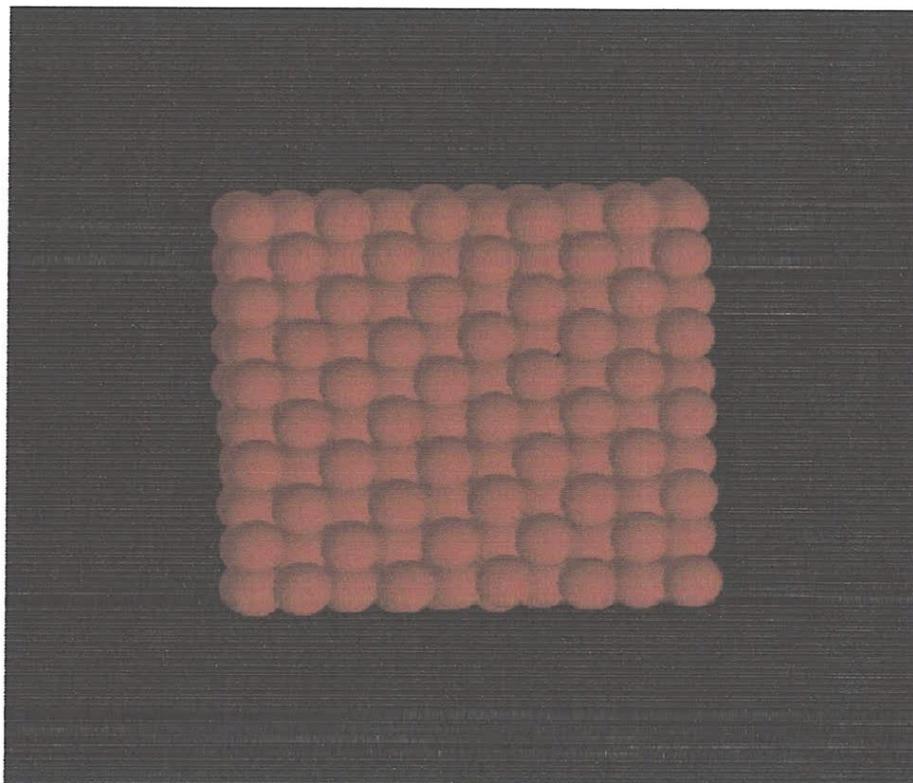


Figure V. 1 Structure cristalline de 500 atomes de Cuivre(Cu).

V. 2 Calcul de la température de Fusion et de cristallisation

En chauffe notre système à partir d'une température de 300K jusqu'à une température de 1700K par palier de 100K, la température finale (1700K) est beaucoup plus grande que la température de fusion T_f , cela pour bien équilibrer notre système liquide Figure (V. 2).

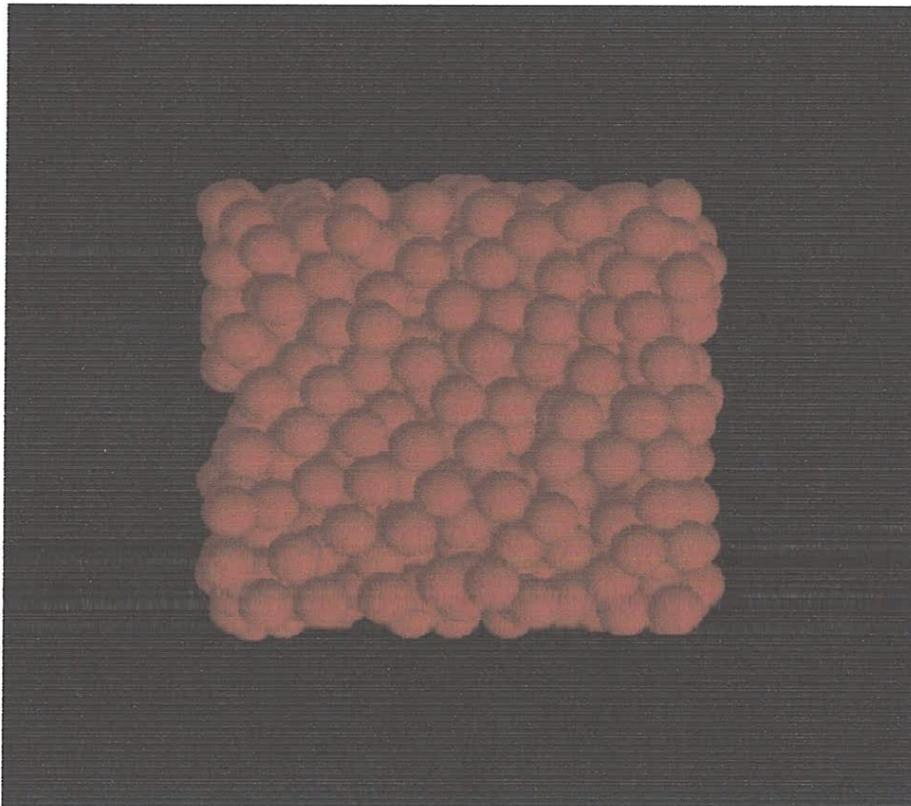


Figure (V. 2) Structure amorphe de 500 atomes du Cuivre (Cu) à 1900 K

Après équilibration de notre structure dans la phase liquide, on refroidi le système de 1700K à 300K par palier de 100K, pour des différentes vitesses de refroidissements

La Figure (V. 3) montre la variation du volume atomique en fonction de la température pendant le processus d'échauffement et de refroidissement du système. On prend une vitesse de refroidissement de 0.8 K/ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ second}$). Au cours d'échauffement on observe un grand

saut du volume, entre 1400K et 1500K, cela est dû à la fusion de notre alliage (Cu). Pour bien définir la valeur exacte de la température de fusion du cuivre, on utilise un palier de température plus petit de l'ordre de 10K, entre 1400K et 1500K. Ceci conduit à une température de fusion théorique $T_f = 1400\text{K}$, qui est plus grande que celle trouver expérimentalement [45], $T_{f_{\text{exp}}} = 1358\text{K}$. Cette différence s'explique par le faite que notre système est homogène, sans surface libre, de plus on commence par un cristal parfait.

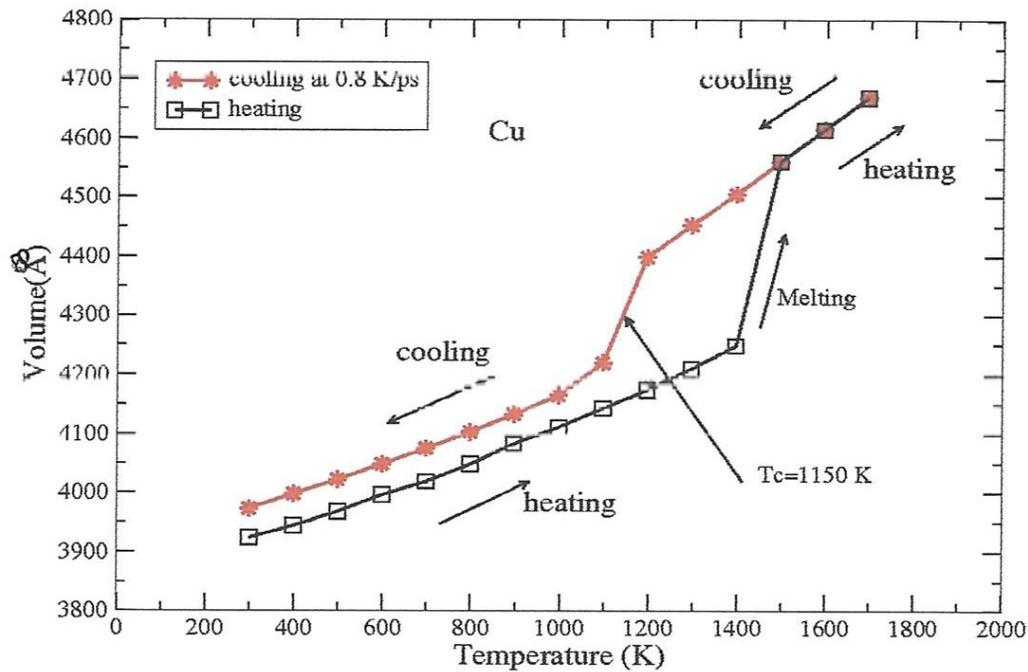


Figure V. 3 Variation du volume V en fonction de la température T pour le Cuivre pure au cours d'échauffement et du refroidissement

Donnant une vitesse d'échauffement rapide, le système n'a pas assez de temps pour générer un arrangement de distribution équilibré de défaut, ceci conduit à une haute température de fusion T_f . Au cours du processus de refroidissement, on remarque un changement brusque du volume à partir d'une température de 1200K. Ce changement s'explique par le fait que le Cu refroidi se recristallise à une température de cristallisation T_c de l'ordre de 1150K.

V. 3 Calcul de la température de cristallisation à des différentes vitesses de refroidissements

Dans le but de voir le comportement du volume avec la vitesse de refroidissement, La Figure (IV.4) représente la variation du volume en fonction de la température pour trois vitesses de refroidissements 0.8K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps.

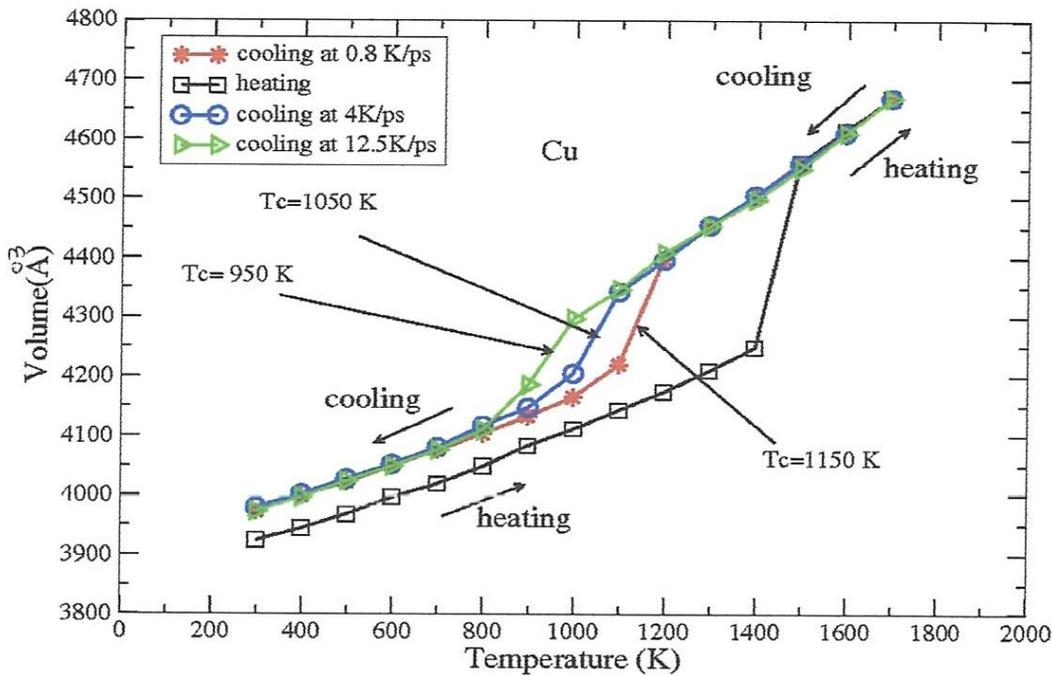


Figure V. 4 Variation du volume V en fonction de la température T pour le Cuivre pure à trois vitesses de refroidissement (0.8 K/ps, 4 K/ps 12.5 K/ps).

Nous remarquons que quelque soit la vitesse de refroidissement utilisée, le cuivre se recristallise toujours à des différentes températures de cristallisation T_c . On peut dire dans ce cas qu'on ne peut pas former un amorphe solide à partir du cuivre pure. Nous remarquons aussi que la température de cristallisation dépende de la vitesse de refroidissement du système Figure (V.5). Si le taux de refroidissement est très grand, il sera difficile d'atteindre la température de cristallisation, c'est-à-dire que la région de transition sera large, par contre si cette vitesse est très lente, la phase de transition vitreuse sera courte, à ce moment là il sera facile de recristalliser notre système pure.

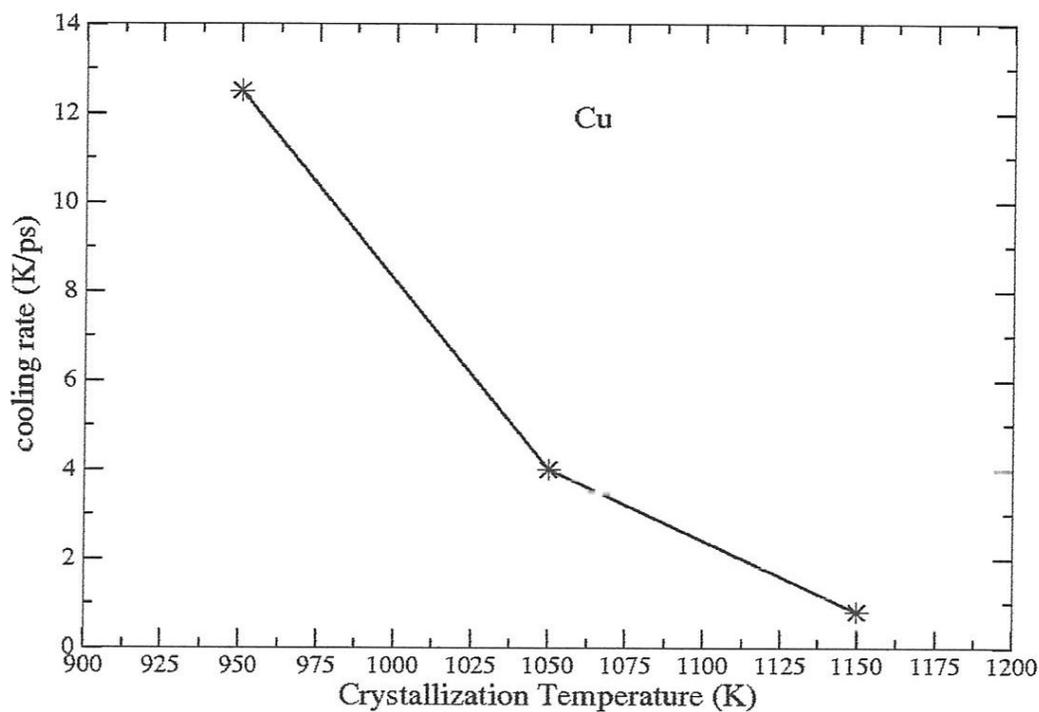
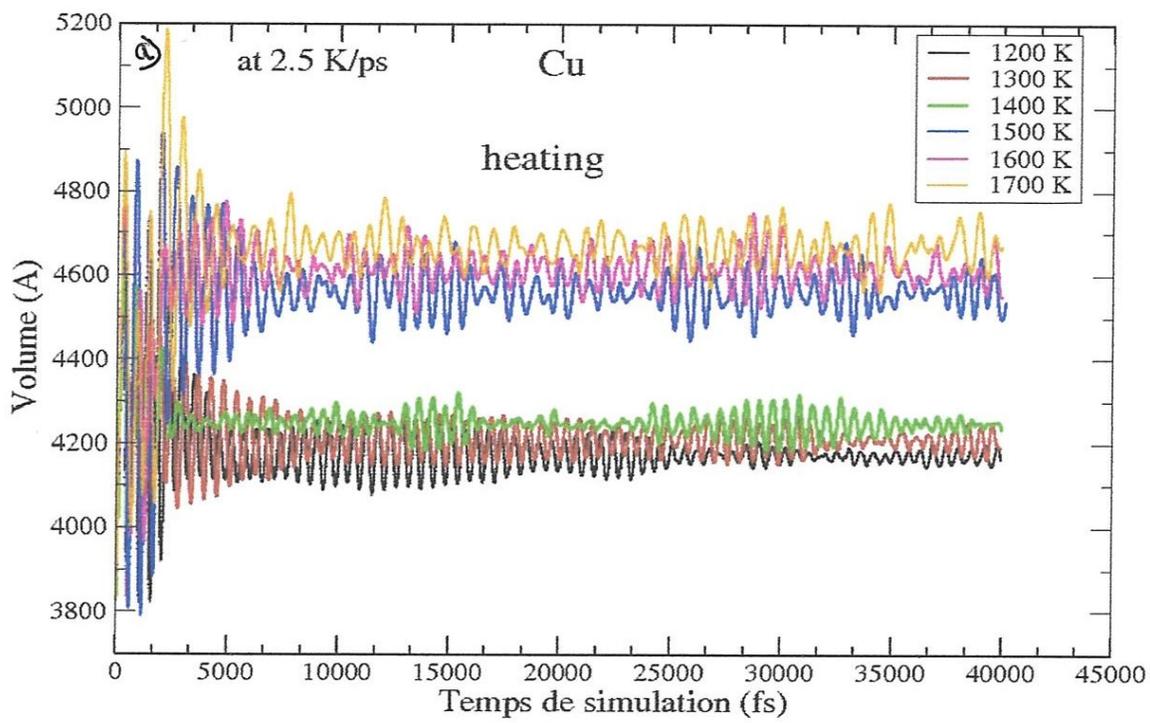


Figure (V. 5) Variation de la vitesse de refroidissement en fonction de la température de cristallisation T pour le Cuivre pure.

V. 4 Variation du volume en fonction du temps de simulation

La Figure (V 6) montre l'évolution du volume en fonction du temps de simulation pour les deux processus (échauffement et refroidissement), à des différentes températures, ce qui nous montre clairement le saut et la diminution brusque du volume pendant les deux processus.



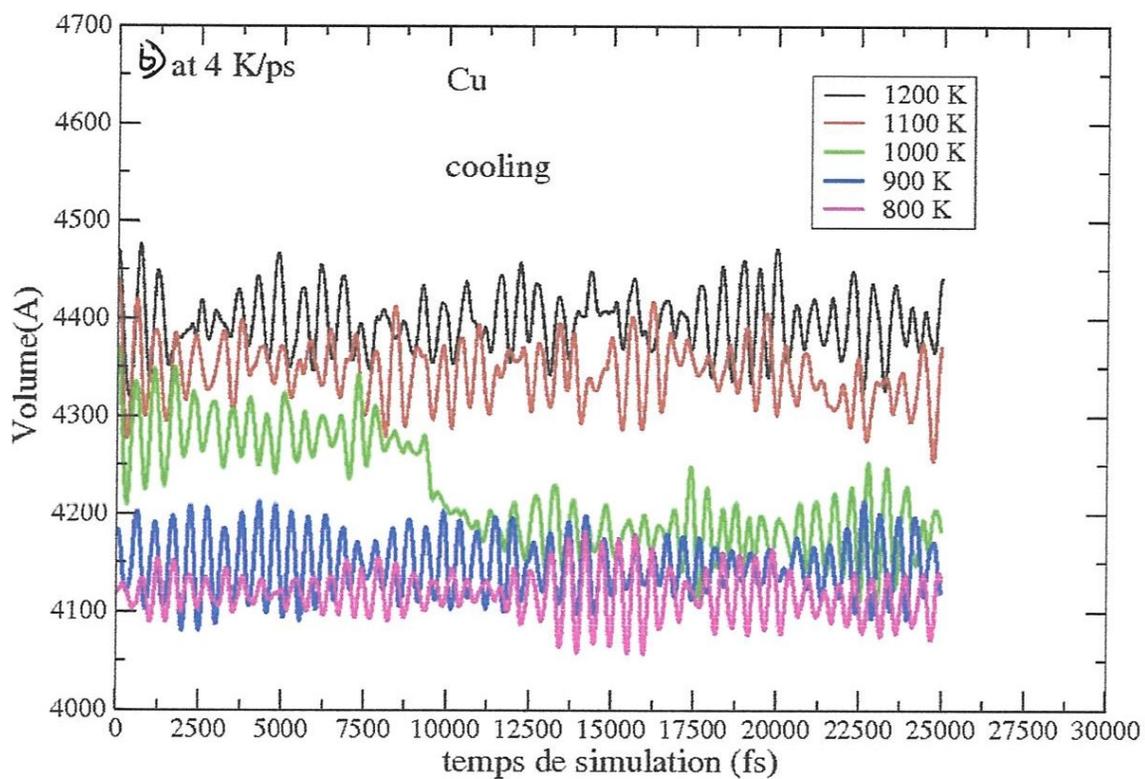


Figure (V.6) Variation du Volume V en fonction des temps de simulation du Cuivre pure ; a) pendant l'échauffement à une vitesse de refroidissement de 2.5 K/ps, b) pendant le refroidissement à une vitesse de 4K/ps.

IV. 5 Conclusion

Dans cette partie en utilisant, le potentiel TB-SMA par la simulation de la dynamique moléculaire, nous avons déterminé l'évolution du système en fonction du temps pour des différentes vitesses de refroidissement et à des différentes températures, pendant un processus d'échauffement et de refroidissement. En premier lieu nous avons trouvé que la température de fusion calculée est en bon accord avec celle de l'expérience. Nous remarquons aussi que quelque soit la vitesse de refroidissement utilisée, le cuivre se recristallise à des différentes températures de cristallisation T_c . Notons que la température de cristallisation dépende de la vitesse de refroidissement du système, Si le taux de refroidissement est très grand, il sera difficile d'atteindre la température de cristallisation, c'est-à-dire que la région de transition sera large, par contre si cette vitesse est très lente, la phase de transition vitreuse sera courte, à ce moment là il sera facile de recristalliser notre système pure. A la fin de cette section nous pouvons dire que le potentiel choisi (TB-SMA) décrit parfaitement l'évolution de notre système (Cu) au cours du temps.

Annexe

Pour illustrer le choix du pas de temps, des simulations sont réalisées dans les conditions suivantes :

- Atome : Al ;
- Potentiel Glue Model de F. Ercolessi et al. ;
- Paramètre de maille : $a_0 = 0,4032$ nm à 0 K ;
- Configuration cristallographique : cubique faces centrées ;
- Champ de vitesse initial : direction aléatoire uniformément répartie ;
- Dimensions du système : $10 a_0 \times 10 a_0 \times 10 a_0$ soit $N = 4\ 000$ Atomes ;
- Épaisseur de peau égale à 0,12 nm ;
- Température initiale de 600 K ;
- Conditions limites périodiques.

Des simulations sont réalisées avec quatre pas de temps différents (Valeurs adimensionnées) :

$$\tilde{\Delta}t_1 = 0,3 ; \tilde{\Delta}t_2 = 0,1 ; \tilde{\Delta}t_3 = 0,01 ; \tilde{\Delta}t_4 = 0,002.$$

Le système est isolé de sorte que l'énergie totale doit rester constante, ce qui est strictement le cas pour le pas de temps le plus petit ($\Delta t_4 = 0,002$). Pour les autres pas de temps, la figure 9 montre l'évolution de l'énergie totale au cours du temps. Les échelles logarithmiques sont utilisées pour faciliter la comparaison. Plus le pas de temps augmente, plus les variations de l'énergie totale ne sont importantes. Le schéma numérique se stabilise pour les pas de temps

$\tilde{\Delta}t_2 = 0,1$ et $\tilde{\Delta}t_3 = 0,01$, mais reste instable pour le pas de temps : $\tilde{\Delta}t_1 = 0,3$.

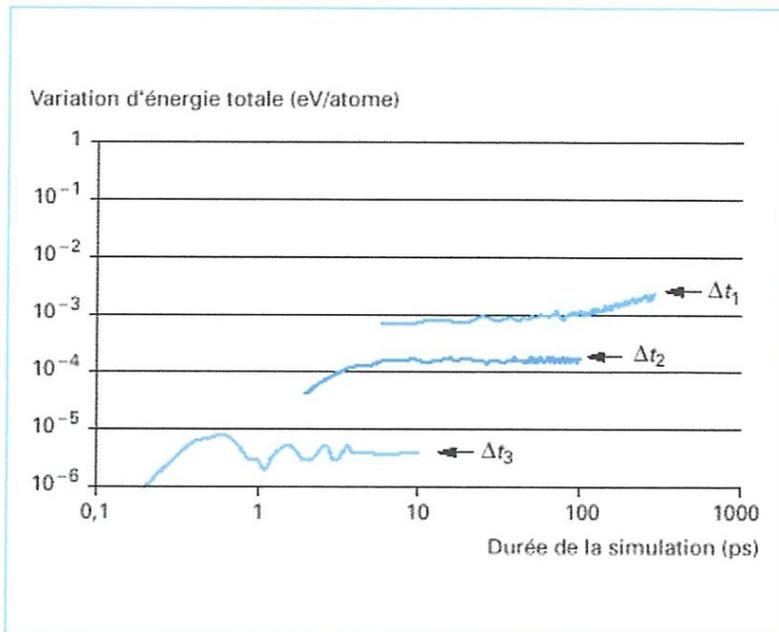


Figure 4. Évolution de l'énergie totale au cours du temps pour des pas de temps adimensionnés égaux à $\Delta t_1 = 0,3$, $\Delta t_2 = 0,1$ et $\Delta t_3 = 0,01$.

References

- [1] C. Mischler, W. Kob et F.W. Bingham, *Computer Physics Communications* (2001).
- [2] M. Rarivomanantsoa, P. Jund et R. Jullien, *J. Phys. CM* 13 6707 (2001).
- [3] M. Rarivomanantsoa, P. Jund et R. Jullien, *J. Chem. Phys.* 120, 4915 (2004).
- [4] P. Ganster, M. Benoit, J.M. Delaye et W. Kob, *J. Chem. Phys.* 120, 10172 (2004).
- [5] A. Nakano, R. K. Kalia, P. Vashishta, T. J. Campbell, S. Ogata, F. Shimojo et S. Saini, *Scient. Program.* 10, 263 (2002).
- [6] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* 89, 5818 (1988).
- [7] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Appl. Phys.* 68(9), 4830 (1990).
- [8] S.H. Garofalini et C. Martin, *J. Phys. Chem. B* 98, 1311 (1994).
- [9] G. R. Martin et S. H. Garofalini, *J. Non Cryst. Solids* 171, 68 (1994).
- [10] T.R. Walsh, M. Wilson et A. P. Sutton, *J. Chem. Phys.* 113(20), 9191 (2000).
- [11] M. Benoit, S. Ispas et M. Tuckerman, *Phys. Rev. B* 64, 224205 (2001).
- [12] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund et R. Jullien, *Phys. Rev. B* 64, 214206 (2001).
- [13] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*
(Clarendon Press, Oxford, 1987)
- [14] T. Halicioglu, G. M. Pound, *phys. stat. sol.*30, 619 (1975)
- [15] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, *Phys. Rev.* 114,687 (1959)
- [16] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1955 (2000)
- [17] S. M. Levine, S. H. Garofalini, *Surf. Sci.* 177, 157 (1986)
- [18] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. B* 31, 5262 (1985)
- [19] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2144 (1989)

- [20] Th. A. Weber, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 92, 6239 (1990)
- [21] H. Feil, J. Dieleman, B. J. Garrison, *J. Appl. Phys.* 74, 1303(1993)
- [22] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, *Phys. Rev. B* 41, 12197 (1990)
- [23] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, W. Li, I. Ebbsjö, in *Amorphous Insulators and Semiconductors*, M. F. Thorpe and M. I. Mitkova Eds. (Kluwer Academic Publishers, 1997) pp.
- [24] F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3338 (2000)
- [25] A. Omelchenko, A. Nakano, K. Tsukura, R. K. Kalia, P. Vashishta, *Advances in Metal and Semiconductors clusters Vol. 4* (JAI Press Inc., 1998) pp. 263 - 298
- [26] J. Tersoff, *Phys Rev B* 37 6991 (1988)
- [27] J. Tersoff, *Phys. Rev Lett* 61 2879 (1988)
- [28] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 39 5566 (1989)
- [29] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42 9458 (1990)
- [30] P. A. Marcos, J. A. Alonso, A. Rubio, M. J. L'opez, *Eur. Phys. J. D* 6, 221 (1999)
- [31] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand *Phil. Mag. A* 59, 321 (1989)
- [32] F. Cleri, V. Rosato, *Phys Rev B* 48, ?? (1993)
- [33] C. Barreteau, M. C. Desjonsqu'eres, D. Spanjaard, *Eur. Phys. J. D* 11, 295 (2000)
- [34] G. Treglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Sa'ul, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, *Comp. Mat. Sci.* 15, 196 (1999)
- [35] C. Goyhenex, H. Bulou, *Phys. Rev. B* 64 235404 (2001)
- [36] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, *Phys. Rev. B* 33 7983 (1986)
- [37] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, *Mat. Sci. Reports* 9 251 (1993)
- [38] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, *Phil. Mag. A* 50, 45 (1984)
- [39] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B* 48, 22-33, (1993).
- [40] C. Goyhenex, H. Bulou, *Phys. Rev. B* 64, 23, 5404, (2001).
- [41] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Piang, K. P. Tai, Y. Kounft, B. X. Liu, *Physics*

[42] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Piang, K. P. Tai, Y. Kounft, B. X. Liu, Physics

[43] CLERO AND VROSATO, PHYS .REV B Y8,22 (1993)

[44] Charles Kittel, Physique du solide, 5^{ieme} édition, (1983)

[45] Charles Kittel, Physique du solide, 3^{ieme} édition, (1966)