



HAL
open science

Contribution à l'étude des effets à trois corps sur la structure et la thermodynamique des liquides surfondus et amorphes

Yasser Kadiri

► **To cite this version:**

Yasser Kadiri. Contribution à l'étude des effets à trois corps sur la structure et la thermodynamique des liquides surfondus et amorphes. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ036S . tel-01775448

HAL Id: tel-01775448

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775448v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20011075
Cote	S/MZ 01/36
Loc	Magasin

THESE DE DOCTORAT

Spécialité :

Physique et Physico-Chimie de la Matière et des Matériaux

présentée par :

Yasser KADIRI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS A
TROIS CORPS SUR LA STRUCTURE ET LA
THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES
SURFONDUS ET AMORPHES**

Soutenue le vendredi 12 octobre 2001

Devant le jury composé de :

**C. BICHARA
J.L. BRETONNET
N. JAKSE
W. KOB
J.L. RIVAIL**

**Rapporteur
Codirecteur de thèse
Directeur de thèse
Rapporteur
Examineur**

**Université de Marseille
Université de Metz
Université de Metz
Université de Montpellier
Université de Nancy**

THESE DE DOCTORAT

Spécialité :

Physique et Physico-Chimie de la Matière et des Matériaux

présentée par :

Yasser KADIRI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS A
TROIS CORPS SUR LA STRUCTURE ET LA
THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES
SURFONDUS ET AMORPHES**

Soutenue le vendredi 12 octobre 2001

Devant le jury composé de :

**C. BICHARA
J.L. BRETONNET
N. JAKSE
W. KOB
J.L. RIVAIL**

**Rapporteur
Codirecteur de thèse
Directeur de thèse
Rapporteur
Examineur**

**Université de Marseille
Université de Metz
Université de Metz
Université de Montpellier
Université de Nancy**

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Monsieur Jean-Louis Bretonnet, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire de la Théorie de la Matière Condensée au sein duquel ce travail a été effectué. Je lui exprime ma profonde gratitude pour avoir encadré cette thèse, m'avoir guidé et encouragé pendant mes moments de doutes.

Je remercie également Monsieur Noël Jakse, qui a remarquablement dirigé cette thèse jusqu'à son aboutissement. Son entière disponibilité et son soutien scientifique et moral ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Bichara, Kob et Rivail d'avoir accepté de faire partie du Jury et d'avoir examiné ce travail.

Que tout les membres du laboratoire LTMC trouvent ici l'expression de mes remerciements en particulier Jean-François Wax et Jean-Marc Bomont. Les nombreuses discussions scientifiques et amicales que j'ai eu avec eux m'ont souvent été d'une aide très précieuse.

Bien sûr, je n'oublie pas Rachida avec qui je partage ma vie, le bureau aussi, et qui a été pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Je lui souhaite une très bonne fin de thèse.

A ma sœur, Hajar, en thèse de droit, je souhaite beaucoup de réussite.

Je voudrais témoigner ma sympathie à tous mes amis et en particulier Mohammed Bouzlemt, Joachim Corte et Lhassane Idoumghar.

Enfin, ma pensée la plus affectueuse va à mes parents. Grâce à eux tout ça a été possible. Je leur témoigne toute ma gratitude.

... A la mémoire de mon grand-père.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	5
1 PHYSIQUE STATISTIQUE DES SYSTEMES DESORDONNES	7
1.1 La matière dans tous ses états	7
1.1.1 Introduction	7
1.1.2 Classification standard de la matière	8
1.2 Thermodynamique classique et transition de phases	11
1.2.1 Principes de la thermodynamique	11
1.2.2 Fonctions thermodynamiques	12
1.2.3 Changement d'état des corps purs	14
1.2.4 Transitions de phases	15
1.3 Modèles d'interaction	20
1.3.1 Hamiltonien du système	21
1.3.2 Potentiel de Lennard-Jones	22
1.3.3 Potentiel d'Aziz-Slaman	24
1.3.4 Potentiel d'Axilrod-Teller	24
1.3.5 Potentiel de Stillinger-Weber	25
1.4 Structure statique	26
1.5 Grandeurs thermodynamiques	30
1.6 Propriétés dynamiques	31
1.7 Conclusion	34
2 DYNAMIQUE MOLECULAIRE	37
2.1 Introduction	37
2.2 Bref historique	38
2.3 Principes de base de la dynamique moléculaire	40
2.3.1 Modélisation d'un système de petite taille	40
2.3.2 Méthodes de différences finies	45
2.3.3 Calcul des forces	50
2.3.4 Méthodes d'ordre N	57
2.4 Algorithmes parallèles de la dynamique moléculaire	60
2.4.1 Remarques préliminaires	60
2.4.2 Méthode de décomposition spatiale et schémas de communication	62
2.4.3 Algorithme parallèle	64
2.5 Méthodologie de la dynamique moléculaire	66
2.5.1 La dynamique moléculaire dans différents ensembles thermodynamiques	66
2.5.2 Une expérience de dynamique moléculaire	70
2.5.3 Analyse des propriétés physiques	72

3	RESULTATS ET DISCUSSION	79
3.1	Introduction	79
3.2	Mise en oeuvre du programme parallèle	80
3.2.1	Préparation du système	80
3.2.2	Influence du nombre de particules et de la durée de la simulation sur la structure et la thermodynamique	82
3.2.3	Application au fluide modèle de Lennard-Jones	95
3.3	Effets des trois corps sur les gaz rares.	98
3.3.1	Structure	101
3.3.2	Thermodynamique	104
3.3.3	Propriétés de transport	110
3.3.4	Universalité du comportement des gaz rares	114
3.4	Propriétés structurales du silicium et du germanium	117
3.4.1	Silicium	117
3.4.2	Fonction de corrélation de paire du germanium au point de fusion	129
	CONCLUSION GENERALE	133
A	Calcul des vecteurs unitaires	135
B	Calcul des cosinus	139
C	Calcul des dérivées des cosinus	141
D	Expressions explicites des potentiels et des forces dérivées	145
D.1	Potentiel d'Axilrod-Teller	145
D.2	Potentiel de Stillinger-Weber	146
E	Unités réduites	149
F	Calcul de la chaleur spécifique C_v à volume constant	151
G	Corrections à longue distance	153
H	Equations d'état de Johnson <i>et al.</i>	159
I	Paramètres des potentiels	163
I.1	Potentiel de Lennard-Jones	163
I.2	Potentiel d'Aziz-Slaman	163
I.3	Potentiel d'Axilrod-Teller	163
I.4	Potentiel Stillinger-Weber	164

Introduction générale

Le liquide a longtemps été étudié à partir des théories, déjà bien établies, du solide et du gaz. Ainsi, le liquide a souvent été considéré soit comme un solide très désordonné, soit comme un gaz très dense. Ceci se justifiait par le fait qu'à température et pression ambiantes, les valeurs de plusieurs propriétés physiques des liquides sont proches de celles du solide, alors qu'à haute température et forte pression l'équation d'état des liquides n'est pas très différente de celle des gaz réels ; d'ailleurs au-delà du point critique, le passage de l'état liquide à l'état gazeux se fait sans transition de phase. Aujourd'hui, grâce aux techniques mathématiques très évoluées et aux nouvelles technologies informatiques, nous pouvons parler d'une théorie des liquides établie sur les fondements solides de la mécanique statistique.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux liquides et aux états intermédiaires qu'ils traversent avant de cristalliser lorsqu'on baisse la température, à savoir les états surfondus et amorphes. Un exemple de la surfusion rencontré dans la vie courante concerne les précipitations tombant sous forme de neige, quand la température des basses couches de l'atmosphère est inférieure à 0°C . La neige résulte de la croissance de noyaux de congélation, dans un nuage à température inférieure à 0°C , qui se transforment en cristaux de neige en interrompant le phénomène de surfusion. Alors que l'état surfondu résulte du refroidissement lent du liquide qui peut cristalliser brusquement à une température parfois largement inférieure à la température de fusion, l'état amorphe est également un état hors équilibre qui s'apparente au solide mais possède des propriétés structurales proches de celles du liquide. L'amorphe peut éventuellement cristalliser après un temps extrêmement long.

Le cadre de cette thèse est l'évolution des propriétés structurales, ainsi que les propriétés thermodynamiques et dynamiques, durant les transformations liquide-liquide surfondu et liquide-amorphe de quelques fluides denses complexes (gaz rares et semi-conducteurs liquides). Notre outil de travail est la dynamique moléculaire, c'est une méthode de simulation qui nous libère des approximations mathématiques propres aux calculs de la mécanique statistique. La dynamique moléculaire est une véritable expérience par le calcul, car elle est autant un moyen pour tester les développements théoriques qu'un complément pour l'expérience qu'elle peut étendre, sans difficultés supplémentaires, à des domaines hors de portée de l'expérience réelle. Afin d'augmenter la précision des calculs, nous utilisons la dynamique moléculaire parallèle avec une méthode de décomposition spatiale qui permet de gagner un temps considérable tout en traitant des systèmes à très grand nombre de particules.

Pour réaliser une telle étude, il est nécessaire d'utiliser des potentiels interparticulaires. En

première approximation on peut considérer les atomes comme des sphères chimiquement inertes interagissant par paire et pour lesquelles les effets quantiques sont négligeables. Mais nous pouvons également tenir compte des effets à trois corps, ce que nous avons fait ici en choisissant dans la littérature les potentiels de paire et les potentiels à trois corps les mieux adaptés à chaque système. En traitant simultanément les contributions à deux et à trois corps, nous pourrions ainsi comparer leurs résultats respectifs et discuter l'apport d'un potentiel à trois corps sur les propriétés physiques des systèmes étudiés, dans des états surfondus et amorphes. Pour l'argon, le krypton et le xénon, nous utilisons le véritable potentiel de paire d'Aziz-Slaman et le potentiel effectif constitué du potentiel de paire d'Aziz-Slaman et du potentiel à trois corps d'Axilrod-Teller. Pour le silicium et le germanium, nous utilisons le potentiel de Stillinger-Weber qui est aujourd'hui considéré comme le meilleur pour le genre de calculs que nous avons entrepris.

Le texte est organisé de la manière suivante. Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques bases de la thermodynamique classique en insistant sur le changement d'état des corps purs et sur les transitions de phase du premier et du second ordre. Nous présentons les quelques modèles d'interaction nécessaires aux calculs ultérieurs, puis nous fournissons les fondements de la physique statistique des systèmes désordonnés permettant de relier entre elles les propriétés structurales, thermodynamiques et de transport atomique.

Dans le second chapitre, nous présentons notre outil de travail, à savoir la dynamique moléculaire parallèle. Après un bref historique de cette technique, nous exposons les principes de la modélisation d'un système de petite et de grande taille, des équations du mouvement et des méthodes d'intégration de ces équations. Le calcul des forces d'interaction ainsi que les méthodes de réduction des temps de calculs sont donnés avec un peu plus de détails. Enfin, nous suivons le déroulement d'une expérience de dynamique moléculaire parallèle. Dans ce contexte nous parlons des différents ensembles statistiques dans lesquels les calculs se font, des étapes que traverse une simulation et des grandeurs physiques que nous pouvons extraire.

Dans le troisième chapitre, nous donnons les résultats acquis sur trois gaz rares et deux semi-conducteurs et les conclusions qui se dégagent. Nous commençons par présenter les potentialités de notre outil informatique en calculant la structure et la thermodynamique d'un fluide de Lennard-Jones. Nous examinons l'aptitude des potentiels de Lennard-Jones, d'Aziz-Slaman seul puis combiné avec celui d'Axilrod-Teller, à décrire les propriétés physiques de l'argon, du krypton et du xénon, dans les états surfondus et amorphes. Finalement, nous présentons nos résultats sur le silicium et sur le germanium et nous les confrontons à des mesures expérimentales. Ces résultats sont obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber dont nous avons modifié quelques paramètres. Le manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle sont indiquées quelques perspectives ou prolongements à cette étude initiale.

Chapitre 1

PHYSIQUE STATISTIQUE DES SYSTEMES DESORDONNES

1.1 La matière dans tous ses états

1.1.1 Introduction

La description de l'état de la matière se fait généralement selon deux approches différentes et complémentaires. L'une, macroscopique, relève de la thermodynamique classique. Elle est fondée sur l'étude des variables d'états telles que la pression, la température, le volume, etc., qui sont plus ou moins facilement accessibles par l'expérience. L'autre, microscopique, qui relève de la physique statistique, consiste à étudier le comportement dynamique des particules et à exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction de leurs coordonnées et de leurs vitesses.

Longtemps on a distingué trois états de la matière (solide, liquide et gazeux) selon des critères bien définis qui reposent sur la thermodynamique classique et l'étude des diagrammes de phases. Le diagramme (p, T) (figure 1.1), par exemple, permet de repérer aisément ces trois phases d'une substance. Les solides correspondent aux faibles températures, les gaz aux faibles pressions, et les liquides à des états de pressions et températures moyennes. Si au voisinage du point critique, il peut se produire des fluctuations de densité qui rendent opalescente une substance transparente, au-delà du point critique (fortes pressions et températures) il n'y a plus de frontière entre le liquide et le gaz, l'opalescence critique disparaît alors que certaines grandeurs thermodynamiques divergent en suivant des lois de puissance particulières.

Or cette classification traditionnelle des états de la matière en solides, liquides et gaz ne semble pas satisfaisante à bien des égards. En effet, elle ne laisse pas de place aux verres qui sont des solides mais possèdent les propriétés structurales d'un liquide, ou aux plasmas qu'on considère parfois comme un quatrième état de la matière. C'est pourquoi dans notre travail, nous préférons décrire directement les états de la matière qui nous intéressent en termes de variation des variables d'états et de leurs propriétés physiques. Dans cette optique, un solide chauffé à pression constante devient liquide lorsqu'il atteint sa température de fusion, puis devient gazeux lorsqu'il atteint sa température d'évaporation. Dans la transformation inverse, le gaz se condense. En continuant à réduire la température il peut passer éventuellement par

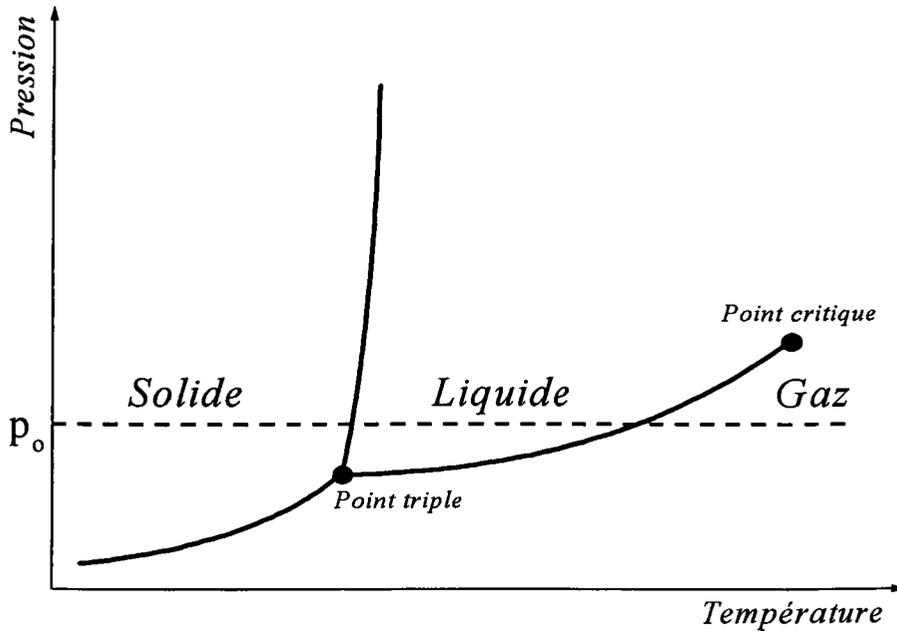


Figure 1.1: Diagramme de phases (p, T) . Il représente, par une variation de la pression en fonction de la température, les différentes phases de la matière et les zones où ces différentes phases sont en équilibre.

des états intermédiaires comme l'état surfondu et l'état amorphe avant de cristalliser. Ce sont précisément les propriétés physiques des états surfondus et amorphes que nous étudierons dans ce travail. Contrairement au solide et au gaz, la description statistique de la structure et de la dynamique de l'état liquide, et *a fortiori* des états amorphes et surfondus, est encore relativement incomplète.

1.1.2 Classification standard de la matière

Dans les **solides cristallins**, les forces d'attraction sont suffisantes pour maintenir les atomes ou les molécules dans des positions fixes suivant un agencement régulier et périodique. En réalité, dans un cristal les particules ne sont pas immobiles mais vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Dans un cristal idéal, les particules ont un empilement et une périodicité rigoureuse dont le type et la structure géométrique peuvent varier sensiblement d'un cristal à l'autre. Dans un empilement compact, chaque particule est en contact avec un certain nombre de voisins adjacents correspondant au nombre de coordination. Dans la réalité, les cristaux ne sont pas parfaits, et la périodicité spatiale est perturbée par des défauts comme les lacunes, les dislocations, des macles, etc., qui déterminent l'aspect extérieur et les propriétés physiques du solide. Ce sont la nature et la fréquence des défauts qui déterminent les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques des solides. Pour une étude quantitative des solides

crystallins, il existe un modèle de référence, le modèle harmonique, qui permet de prédire un grand nombre de leurs propriétés physiques.

Dans les gaz, les énergies d'interactions sont très faibles comparées à l'énergie cinétique des particules. La densité est également très faible de sorte que les particules n'entrent qu'occasionnellement en collision les unes avec les autres. Entre deux collisions, elles se déplacent pratiquement librement. Comme dans le cas des solides, on peut traiter les gaz par des méthodes de physique statistique, mais lorsque les interactions entre particules sont inconnues, on peut également utiliser l'approche macroscopique avec l'équation d'état des gaz parfaits pour décrire les propriétés thermodynamiques :

$$PV = Nk_B T, \quad (1.1)$$

où N est le nombre de molécules présentes dans le gaz et $k_B (= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$ est la constante de Boltzmann. Pour la description d'un gaz réel, il faut tenir compte du volume propre des particules ainsi que de leurs interactions, en première approche.

Pendant longtemps, le modèle du cristal idéal et le modèle du gaz parfait ont constitué les meilleures bases théoriques pour étudier les états solides et gazeux, tandis qu'il n'existait pas de modèle équivalent pour étudier les liquides. Depuis une cinquantaine d'années, les choses ont beaucoup évolué et aujourd'hui la théorie des liquides arrive à un point où elle permet de calculer de nombreuses propriétés des liquides simples. Le pas a été franchi lorsqu'on a reconnu que les atomes constituant le liquide pouvaient être assimilés à des sphères dures. D'ailleurs, ce simple modèle, pour lequel l'interaction est infinie dans le cœur des atomes et nul à l'extérieur, permet déjà d'évaluer avec une bonne précision les grandeurs thermodynamiques et la structure statique des liquides. Pour décrire les propriétés thermodynamiques et structurales des métaux liquides qui constituent une classe de liquides complexes étudiée dans ce travail, on peut également utiliser comme modèle d'ordre zéro le modèle de plasma à un composant. Le **plasma** désigne un système gazeux, électriquement neutre, constitué d'électrons libres et d'ions dont la densité peut varier dans de très grandes proportions. En pratique, l'état plasma est produit dans des conditions extrêmes, par exemple par des décharges électriques intenses dans des gaz portés à des températures de l'ordre de 10^6 K . Le plasma le plus simple est celui d'hydrogène constitué d'électrons et de protons libres, en concentrations égales, que l'on rencontre dans les étoiles. Il est spécifié par sa constante de couplage définie par le rapport de l'énergie moyenne de Coulomb à l'énergie cinétique moyenne. Alors que les propriétés thermodynamiques d'un plasma faiblement couplé sont semblables à celles d'un gaz parfait, pour un plasma fortement couplé comme les électrons libres dans un métal liquide elles s'en éloignent sensiblement. Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques des métaux liquides sont identiques à celles des gaz neutres mais ses propriétés électromagnétiques en diffèrent du fait de la présence des électrons en mouvement.

La difficulté qu'il faut surmonter dans l'élaboration d'une théorie complète de l'état liquide est qu'elle soit applicable au fluide sur la totalité du domaine de densité, et qu'elle décrive entre autres les états intermédiaires surfondus et amorphes qui précèdent la solidification.

Il n'est pas prouvé que le cristal idéal, tel qu'il a été défini auparavant, constitue l'état

d'énergie minimale des atomes au zéro absolu. Il existe des structures régulières non entièrement périodiques à l'état solide qui peuvent rester hors équilibre avec des durées de vie considérables. L'**amorphe** précisément est une substance qui possède les caractéristiques macroscopiques d'un solide. L'agitation thermique y est comparable à celle d'un cristal, mais il n'existe pas d'ordre à longue distance, ni de périodicité. La phase amorphe peut être obtenue lorsqu'on est capable d'éviter la formation de germes cristallins dans la phase liquide en la refroidissant rapidement, par exemple. Durant le processus d'amorphisation, la substance ne présente pas de changement discontinu de structure par rapport au liquide, mais simplement une augmentation progressive de sa viscosité qui la rigidifie. L'état amorphe est un état hors équilibre qui peut éventuellement cristalliser après un temps extrêmement long. Par ailleurs, on distingue le verre de l'amorphe par un comportement différent lorsqu'on augmente de nouveau la température. Alors que le premier redevient liquide, le second cristallise très rapidement.

A notre connaissance, on n'a jamais réussi dans la pratique à préparer un amorphe par refroidissement d'un bain liquide, autrement qu'en employant des méthodes expérimentales spéciales comme l'évaporation thermique, le sputtering, l'irradiation, etc. Les semi-conducteurs amorphes sont préparés sous forme de films minces par évaporation ou pulvérisation, ou bien, dans certains cas, les matériaux amorphes sont préparés sous forme de massifs par refroidissement ultra-rapide du bain fondu. A cause de ces difficultés expérimentales, on a longtemps pensé que l'état amorphe ne se produisait que pour des systèmes spécifiques. Il est maintenant largement admis que cet état est une propriété intrinsèque de la matière [31, 43].

Par contre, le refroidissement lent du matériau pris initialement à l'état liquide, conduit à un **liquide surfondu** qui cristallise à des températures parfois largement inférieures à la température de fusion T_f (figure 1.2). Il représente un état métastable correspondant à un retard à la solidification du matériau. Cependant contrairement aux autres états métastables, comme le solide ou le liquide surchauffé par exemple, qui indiquent respectivement un retard à la fusion et à la vaporisation, il n'est pas possible de déterminer de limite de métastabilité. Le diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons d'un liquide consiste en un ou plusieurs anneaux larges et diffus, observés dans le plan normal au faisceau incident. Le diagramme de diffraction du liquide surfondu n'est pas très différent de celui du liquide même si les anneaux deviennent particulièrement fins et marqués. C'est pourquoi il est difficile de le caractériser. Si le liquide surfondu peut être maintenu pendant une durée conséquente, il peut à tout moment subir une transformation dans une phase cristalline d'énergie libre inférieure, lorsque la température est abaissée, qu'un germe est introduit ou qu'une perturbation mécanique est produite. La surfusion joue un rôle important dans les mécanismes de cristallisation. En effet, d'après le modèle de Volmer, qui décrit cette transition en termes de nucléation, il ne peut y avoir cristallisation complète si le système est surfondu. Cette question sera abordée brièvement dans le paragraphe suivant.

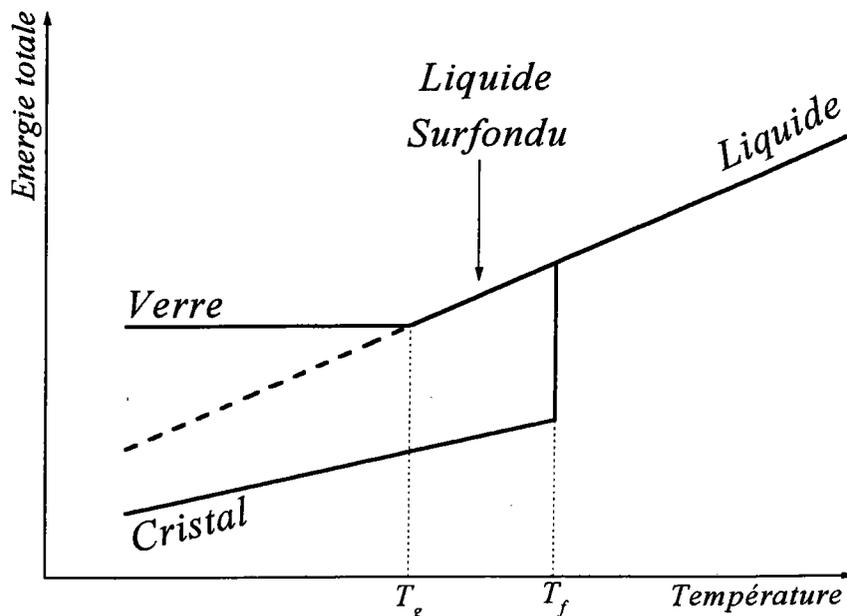


Figure 1.2: Diagramme (E, T) montrant les zones des états surfondu et vitreux. La température de fusion est notée T_f et la température de transition vitreuse est notée T_g .

1.2 Thermodynamique classique et transition de phases

L'état d'un fluide est décrit sans ambiguïté par son volume V , sa pression p et sa température absolue T . À l'équilibre, ces variables thermodynamiques sont reliées entre elles par l'équation d'état dont la forme spécifique à chaque système est déduite des résultats expérimentaux. Quant aux autres variables thermodynamiques (l'énergie, l'entropie, la chaleur spécifique ...), qui permettent de faire une description complète des systèmes, elles sont reliées entre elles à l'aide des principes de la thermodynamique.

1.2.1 Principes de la thermodynamique

Le **principe zéro** de la thermodynamique stipule que lorsque deux systèmes distincts se trouvent en équilibre thermique avec un même troisième, ils sont en équilibre l'un avec l'autre.

Le **premier principe** traduit la loi de la conservation de l'énergie. Dans une transformation infinitésimale quelconque, la variation d'énergie interne dE est égale à la somme du travail δW et de la quantité de chaleur δQ échangée avec le milieu extérieur. Ce principe, qui ne souffre pas d'exception s'écrit :

$$dE = \delta W + \delta Q, \quad (1.2)$$

où dE est une différentielle totale, ce qui indique que l'énergie interne est une fonction d'état alors que le travail et la quantité de chaleur n'en sont généralement pas.

Le fait que certaines situations soient naturellement irréalisables est signalé dans le **second principe**. Il en existe plusieurs énoncés également valables, comme celui de Lord Kelvin stipulant qu'un système ne peut produire du travail que s'il reçoit de la chaleur d'une source chaude et en cède à une source froide. Un autre énoncé plus abstrait, proposé par Clausius, faisant référence à l'entropie S , se traduit sous la forme mathématique :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.3)$$

et indique qu'il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude. Cette expression indique que tout système macroscopique isolé tend vers l'état le plus probable, l'état d'équilibre où l'entropie est maximale.

Enfin, lorsque la température d'un système tend vers zéro son entropie tend vers une constante indépendante du système et de son état, dont la valeur est prise égale à zéro. Ce principe est d'origine quantique, et sa validité repose sur la non-dégénérescence de l'état fondamental d'un système.

1.2.2 Fonctions thermodynamiques

En combinant les relations (1.2) et (1.3), on obtient la relation fondamentale de la thermodynamique :

$$\delta W \geq dE - TdS, \quad (1.4)$$

dans laquelle l'égalité correspond à une transformation réversible et l'inégalité à une transformation irréversible. Apparemment, l'équilibre d'un système thermodynamique résulte de la conjugaison de deux facteurs : la tendance vers l'entropie maximum et la tendance vers l'énergie minimum. En effet, on montre en thermodynamique que l'équilibre du système dans une phase correspond à un minimum des fonctions thermodynamiques et que sa stabilité satisfait au critère de Gibbs-Duhem :

$$\Delta E + p\Delta V - T\Delta S \geq 0, \quad (1.5)$$

pour des variations de l'énergie ΔE , du volume ΔV et de l'entropie ΔS à partir des valeurs d'équilibre. Ce critère permet de préciser les conditions d'équilibre de façon stricte pour un système. En revanche, son évolution spontanée vers un état d'équilibre est donnée par :

$$\Delta E \leq 0, \quad (1.6)$$

et implique donc automatiquement une décroissance de l'énergie. Mais il est rare que l'on étudie les systèmes à entropie constante ou à énergie constante. En pratique, on suit généralement l'évolution d'un système à température et volume constants ou à température et pression constantes.

Par exemple, à température et volume constants ($\delta W = -pdV = 0$), la relation (1.4) s'écrit :

$$0 \geq d(E - TS)_{T,V} = dF. \quad (1.7)$$

Cette dernière indique que l'équilibre d'un système maintenu à température et volume constants est atteint pour le minimum de la fonction d'état F appelée énergie libre de Helmholtz. En explicitant la variation d'énergie interne, la forme différentielle de l'énergie libre devient donc :

$$dF = -pdV - SdT. \quad (1.8)$$

A température et pression constantes, une autre fonction d'état, l'enthalpie libre de Gibbs G , doit être nulle à l'équilibre, comme on peut le voir en réécrivant (1.4) sous la forme suivante :

$$0 \geq d(E - TS + pV)_{T,p} = dG. \quad (1.9)$$

Notons que, si le système peut échanger de la matière avec l'extérieur, le nombre de particules n_i du constituant i est amené à varier, produisant ainsi un travail δW_2 qui doit être ajouté à celui des forces de pression et qui a pour expression :

$$\delta W_2 = \sum_i n_i \mu_i, \quad (1.10)$$

où μ_i est le potentiel chimique du constituant i .

Les fonctions thermodynamiques (l'énergie interne E , l'énergie libre F et l'enthalpie libre G), qui ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système, et non des états intermédiaires, s'expriment en termes de paramètres extensifs (le volume V , les nombres de particules n_i , mais également l'entropie S, \dots) et de paramètres intensifs (la température T , la pression p , les potentiels chimiques μ_i, \dots). A chaque paramètre extensif est associé un paramètre intensif conjugué obtenu facilement à partir de (1.9) et (1.10) :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i}, \quad (1.11)$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i}, \quad (1.12)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}. \quad (1.13)$$

Si le système est constitué de deux phases α et β , on montre que l'équilibre global est assuré à l'égalité des températures ($T^\alpha = T^\beta$), des pressions ($p^\alpha = p^\beta$) et des potentiels chimiques de chaque constituant ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$) dans les deux phases.

En récrivant la différentielle totale de l'énergie interne sous la forme :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i, \quad (1.14)$$

on constate que l'énergie interne E est une fonction caractéristique des variables S , V et n_i . Or, en explicitant les différentielles de l'énergie libre et de l'enthalpie libre, on peut voir que F est une fonction caractéristique de la température T , du volume V et du nombre de particules n_i , alors que G est une fonction caractéristique de la température T , de la pression p et du nombre de particules n_i . Il est facile en effet de montrer que :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.15)$$

Puisqu'il suffit seulement de quelques variables thermodynamiques indépendantes pour caractériser un système, les dérivées partielles des fonctions d'état ne sont pas indépendantes entre elles. Dans un fluide homogène composé d'un nombre N constant de particules identiques (corps pur), une fonction d'état peut toujours s'exprimer au moyen de deux variables indépendantes seulement en utilisant l'équation d'état. Par ailleurs, les dérivées partielles, qui définissent les variables thermodynamiques du système, sont reliées entre elles par les équations de Maxwell. Elles permettent alors de déduire toutes les fonctions d'état à partir d'un nombre limité d'expériences. Par exemple, parmi les grandeurs les plus importantes, facilement accessibles expérimentalement, on trouve la compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_T$ et la chaleur spécifique à volume constant $C_v = (\partial E / \partial T)_V$.

1.2.3 Changement d'état des corps purs

Pour étudier les changements d'états des corps purs (sublimation, fusion, vaporisation), on utilise généralement la formule de Clapeyron que l'on obtient en considérant un système formé de deux phases α et β en équilibre, avec des volumes respectifs, V_α et V_β . Par conséquent, les potentiels chimiques du corps pur, à l'équilibre, dans les deux phases, μ^α et μ^β , qui s'identifient aux enthalpies libres spécifiques G^α et G^β , sont égaux. Ainsi, deux états d'équilibre très proches sur une courbe de coexistence des phases (figure 1.1) sont définis respectivement par T, p, G^α et G^β , avec $G^\alpha = G^\beta$, et $(T + dT), (p + dp), (G^\alpha + dG^\alpha)$ et $(G^\beta + dG^\beta)$, avec $dG^\alpha = dG^\beta$. Or, la variation de l'enthalpie libre donnée par (1.15) se réduit à :

$$V^\alpha dp - S^\alpha dT = V^\beta dp - S^\beta dT, \quad (1.16)$$

d'où

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{L}{T(v - u)}. \quad (1.17)$$

Dans cette relation, L est la chaleur latente de la transformation de la phase α à la phase β , et v et u sont les volumes spécifiques des deux phases en présence. La formule de Clapeyron montre clairement que la pente de la courbe de sublimation est plus forte que celle de la courbe de vaporisation (figure 1.1) car l'expansion du volume lors de la sublimation est plus importante que durant la vaporisation. Par ailleurs, la pente de la courbe de fusion est le plus souvent positive mais elle peut être négative lorsque la substance subit une contraction de volume à la fusion, comme l'eau ou le silicium.

Sur la figure 1.3, nous constatons la présence de deux points caractéristiques, le point triple et le point critique pour lesquels la pression, la température et le volume sont parfaitement définis, alors que pour les autres états, les températures de fusion, de sublimation et d'évaporation dépendent de la pression. Le point où les trois phases (solide, liquide et gazeuse) coexistent en équilibre est le point triple. Dans la région sub-critique (entre le point triple et le point critique), il existe une transition nette entre le liquide et le gaz, tandis que dans la région supercritique on ne peut pas distinguer le liquide du gaz. Dans cette région, le fluide a une densité proche de celle du liquide, mais garde une viscosité faible caractéristique du gaz. Aux pressions supérieures au

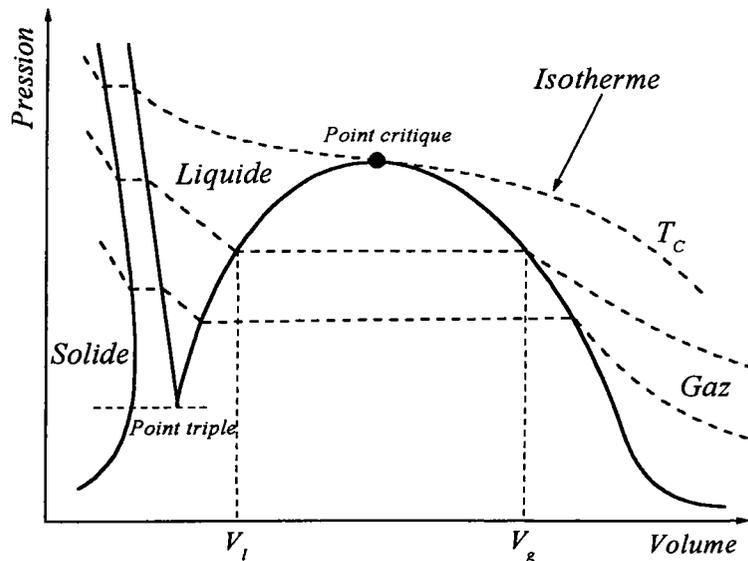


Figure 1.3: Diagramme de phases (p, V) qui représente, par une variation de la pression en fonction du volume, les différentes phases de la matière. Les lignes hachées représentent des isothermes et les transitions de phase se font à pression constante avec des sauts de volume. Par exemple, les phases liquide et gazeuse peuvent coexister avec des volumes V_l et V_g .

point critique, le gaz acquiert graduellement les propriétés du liquide sans transition brusque lorsque le volume diminue.

1.2.4 Transitions de phases

On appelle transition de phases, la transformation d'une substance d'un état d'agrégation à un autre, de même que les transformations d'une variété cristalline dans une autre, les passages de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, l'apparition de la supraconductivité... Tous les changements d'état caractérisés par une variation discontinue des dérivées premières de l'enthalpie libre G , ainsi que des dérivées d'ordre supérieures, sont des transformations ordinaires que l'on appelle **transitions du premier ordre**. Ces transitions, toujours accompagnées d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur et d'une variation de densité, peuvent être étudiées avec la formule de Clapeyron (1.17). Les transitions liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide sont des transitions du premier ordre car on y observe des variations brutales de l'entropie et du volume (figure 1.4). En effet, bien que les courbes $G(T)$ et $G(p)$ soient elles-mêmes continues, leurs pentes $S = -(\partial G/\partial T)_p$ et $V = (\partial G/\partial p)_T$ subissent des variations discontinues.

Il existe également des changements d'état pour lesquels les discontinuités n'apparaissent que sur les dérivées secondes et les dérivées d'ordres supérieurs, de certaines variables, alors que les dérivées premières de l'enthalpie libre ne subissent pas de variations discontinues. Ces

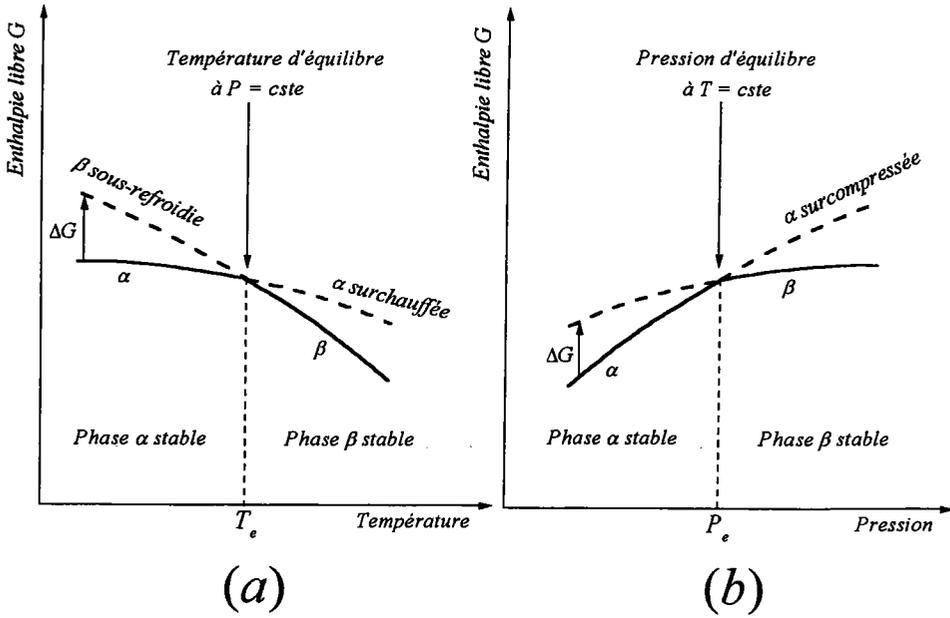


Figure 1.4: Transition de phases du premier ordre : a) Diagramme de phases (G, T) , b) Diagramme de phases (G, p) .

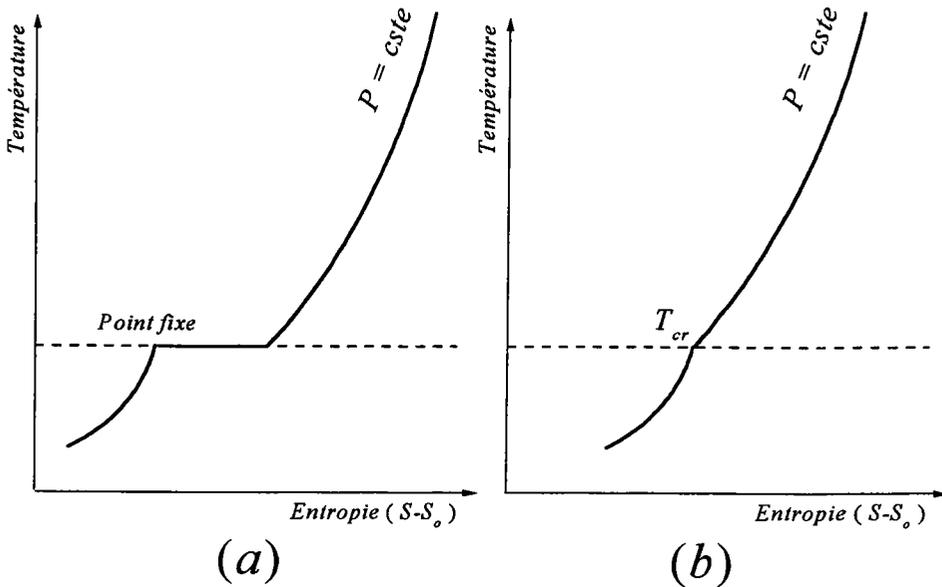


Figure 1.5: Diagramme de phases (T, S) : a) Transition de phases du premier ordre, b) Transition de phases du second ordre.

transitions, qui ont lieu sans échange de chaleur, ont été appelées **transitions du second ordre**, par Ehrenfest. Etant donné qu'elles ne sont pas accompagnées de variation brusque du volume ($\Delta V = 0$) et de l'entropie ($\Delta S = 0$), la relation de Clapeyron n'y est pas applicable puisqu'on ne peut plus définir de chaleur latente (figure 1.5).

On connaît à l'heure actuelle un certain nombre de transitions du second ordre comme (i) le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique pour lequel l'aimantation spontanée a disparu, (ii) le passage de l'état supraconducteur d'un métal à l'état conducteur au dessus d'une température donnée, (iii) la transformation de l'hélium I en hélium II en dessous de 2.19 K, (iv) les transformations ordre-désordre dans certains alliages métalliques binaires Les transformations de phases du second ordre n'ont vraiment été étudiées qu'à partir du moment où un lien a été découvert entre les transitions de phases du second ordre et le changement de symétrie des corps. Dans une transition de phases du second ordre, le paramètre d'ordre, introduit par Landau comme mesure de la symétrie du système, est représenté par une grandeur extensive du système qui change par saut brusque, de sorte qu'il est facile de préciser à tout instant dans quelle phase se trouve le corps. Dans la majorité des transitions de phases du second ordre le passage de la phase de plus haute symétrie à la phase de basse symétrie s'accompagne d'une diminution de la température, le paramètre d'ordre passe alors d'une valeur nulle à une valeur non nulle.

Au-dessous du point triple et au-dessus du point critique, une substance ne peut pas exister en phase liquide. En effet, l'expérience montre qu'on ne trouve une substance à l'état liquide qu'à des températures situées entre celles du point triple et du point critique. Lorsqu'une substance liquide se solidifie par augmentation de sa densité ou qu'elle devient gazeuse par réduction de sa pression, elle subit une transition du premier ordre car $\Delta V \neq 0$ et $\Delta S \neq 0$. Ceci est une conséquence de la formule de Clapeyron qui a été établie le long des courbes de coexistence des phases. Pourtant, au voisinage du point critique, il se trouve que les dérivées secondes de l'enthalpie libre G par rapport à la température T et à la pression p présentent un comportement singulier. Par exemple, c'est un fait d'expérience que dans la transition liquide-gaz près du point critique, la compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_T$ et de la chaleur spécifique à pression constante $C_p = -T (\partial S / \partial T)_p$ subissent une divergence et non une simple discontinuité comme cela est attendu dans une véritable transition du premier ordre. Par conséquent, à la différence des points ordinaires d'équilibre situés sur la courbe de coexistence de phases liquide-gaz, le point critique est un point singulier pour certaines grandeurs thermodynamiques de la substance.

Les caractéristiques de la transition liquide-gaz incluant le point critique peuvent être décrites qualitativement par l'équation d'état de van der Waals. En revanche, la description quantitative ne peut se faire que par l'approche des phénomènes critiques développée sur la base des lois d'échelles [61, 120] et celle du groupe de renormalisation [121]. Etant principalement intéressé par la transition liquide-solide (et liquide-amorphe), nous ne voyons pas la nécessité d'évoquer plus précisément ces théories.

Après avoir rappelé les propriétés générales des transitions de phases, indiquons brièvement les difficultés rencontrées dans l'étude de la transition liquide-solide. Bien que cette transition ne présente pas de singularité mathématique, contrairement à la transition liquide-vapeur au

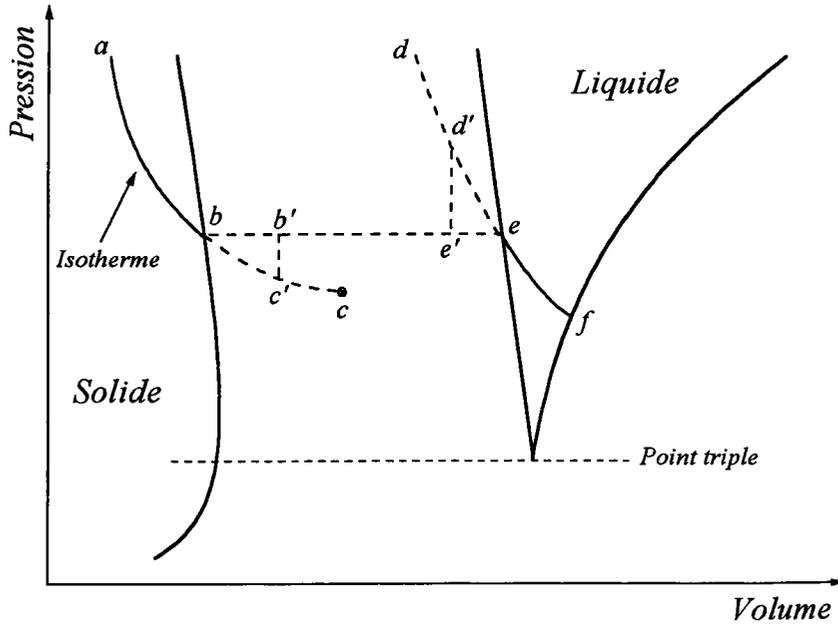


Figure 1.6: Diagramme de phases (p, V) de la transition liquide-solide.

voisinage du point critique, on peut rencontrer des états intermédiaires entre le liquide et le solide qui correspondent au liquide surfondu, le verre et l'amorphe.

Sur la figure 1.6, nous avons schématisé la transition liquide-solide telle qu'on peut l'imaginer avec une région, entre le liquide et le solide, dans laquelle la substance peut se trouver dans l'état surfondu ou dans l'état amorphe. Pour matérialiser ces états particuliers dont certains sont accessibles par l'expérience, nous avons tracé une isotherme $abef$. Les portions de courbe ed , correspondant au liquide sous-refroidi (surfondu), et bc , correspondant au solide surchauffé, représentent des états métastables qui peuvent être décrits avec les inégalités thermodynamiques. La branche bc a une limite de métastabilité, ce n'est pas le cas pour la branche ed , contrairement à la transition liquide-gaz. Une transition extrêmement lente se produit, à pression constante, suivant l'isotherme $abef$ tandis qu'une transition réelle suivra un chemin $abc'd'e'd'ef$ par exemple.

Toutefois, la transition liquide-solide s'explique très bien par des modèles de nucléation et croissance comme celui de Volmer exposé ci-dessous. Si la thermodynamique fixe les conditions d'existence et de coexistence des phases, elle n'explique pas les mécanismes d'apparition d'une nouvelle phase au niveau microscopique et la dynamique de cette transition, comme le temps mis pour passer d'une phase à l'autre.

La nucléation se manifeste par l'apparition de germes cristallins dans la phase liquide. Si ces germes sont créés au cours d'un processus de diffusion ou s'agrègent autour d'une impureté, on parlera de nucléation hétérogène et s'ils apparaissent à l'occasion de fluctuations thermo-

dynamiques, on dira qu'il y a nucléation homogène. Dans tous les cas les agrégats formés sont instables, ils peuvent croître ou se désagréger dans le temps. Cette nucléation occasionne une variation d'enthalpie libre ΔG qui est liée aux deux processus suivant : (i) le passage des molécules d'une phase à l'autre apporte une contribution de volume ΔG_V et (ii) l'interface créée entre un germe et le liquide donne lieu à une contribution de surface ΔG_S . Ainsi :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S. \quad (1.18)$$

Si γ désigne la tension superficielle entre le liquide et le solide, qui est une quantité positive, et Δg_V l'enthalpie par unité de volume, il vient pour un germe de rayon r :

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma. \quad (1.19)$$

Si la température T du système est supérieure à la température de fusion T_f , alors $\Delta G > 0$, la phase liquide est plus stable et les germes n'ont pas tendance à croître. En revanche pour $T < T_f$, comme l'enthalpie volumique Δg_V est négative, il existe une compétition entre les effets de volume et les effets de surface arbitrée par le rayon des germes. Pour des rayons petits $\Delta G > 0$ et pour des rayons grands $\Delta G < 0$, ainsi la cristallisation du système a lieu effectivement si le rayon des germes dépasse une valeur critique :

$$r_{cr} = \frac{2\gamma}{L_f} \frac{T_f}{\Delta T} = \frac{2\gamma}{\Delta g_V}, \quad (1.20)$$

où L_f est la chaleur latente de fusion et $\Delta T = T_f - T$.

Pour r_{cr} , la variation d'enthalpie prend l'expression :

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 T_f^2}{L_f^2 \Delta T^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta g_V^2}. \quad (1.21)$$

Au-delà de r_{cr} , ΔG_V devient rapidement négative et la phase cristalline se forme. Par ailleurs, la vitesse de nucléation est reliée à la probabilité de formation d'un germe de rayon critique :

$$P(T) = P_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}\right), \quad (1.22)$$

et au coefficient d'auto-diffusion $D(T)$ que l'on définira dans le paragraphe 1.6, soit :

$$I(T) = P_o D(T) \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}\right). \quad (1.23)$$

Finalement, ce modèle simple ¹ montre que la cristallisation complète n'a lieu que si le liquide est sous-refroidi, et qu'elle est d'autant plus facile que la surfusion soit importante puisque le rayon critique diminue quand ΔT augmente.

La vitesse de nucléation $I(T)$ est le produit de $D(T)$, qui est une fonction croissante de T , et de $P(T)$, qui est une fonction croissante de T dans la zone de surfusion. Elle possède un

¹Bien sûr, au stade où il a été exposé ici ce modèle ne rend pas compte réellement de la nucléation puisqu'il faut tenir compte également de la distribution des tailles des germes.

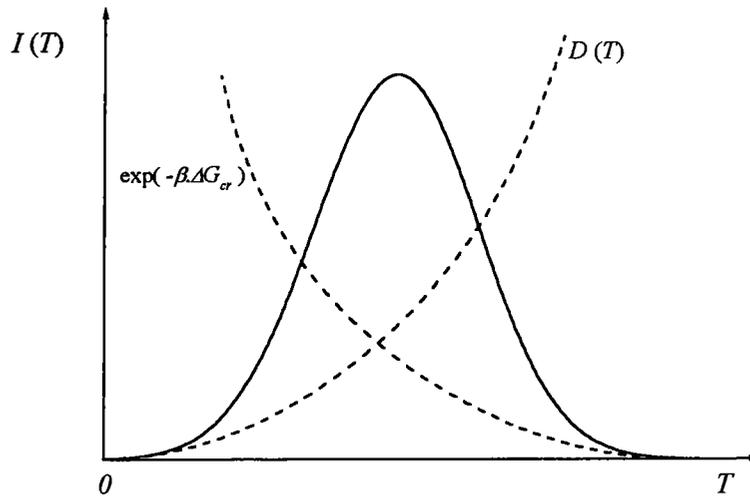


Figure 1.7: Vitesse de nucléation dans le liquide surfondu. ($\beta = 1/k_B T$).

maximum prononcé autour d'une valeur donnée comme l'indique schématiquement la figure 1.7 et est pratiquement nulle ailleurs. On comprend alors à l'aide de ce modèle qu'une trempe très rapide, comme on peut les réaliser par simulation numérique, arrête la nucléation et permet d'atteindre des zones de températures très basses sans cristallisation. On provoque ainsi une transition vitreuse et le système passe dans l'état amorphe.

La compréhension des mécanismes qui sous-tendent l'apparition de l'état amorphe et qui se trouvent dans la zone d'instabilité cd reste l'une des questions ouvertes les plus importantes concernant les états condensés de la matière. En particulier, il s'agit de savoir si la transition vitreuse, le passage du liquide surfondu à l'amorphe, est de nature thermodynamique ou non [29]. Si c'est le cas, l'apparition de la transition vitreuse permet d'éviter le paradoxe de Kauzmann [63]. Ce dernier a observé que l'entropie d'un liquide surfondu prend des valeurs inférieures, en dessous d'une certaine température T_K , à celle du cristal à la même température. Ce phénomène appelé "crise d'entropie" est paradoxal puisque le cristal est la phase la plus ordonnée. En fait, la température T_K est une extrapolation de la transition dans le liquide surfondu et représente une température fictive. Le système doit subir une transition vitreuse à T_K appelée transition vitreuse idéale, impossible à atteindre expérimentalement ou par simulation.

1.3 Modèles d'interaction

Dans ce paragraphe, nous allons définir les modèles d'interactions microscopiques entre particules qui permettent de calculer les grandeurs structurales et thermodynamiques des fluides denses dans le cadre de la mécanique statistique.

1.3.1 Hamiltonien du système

Si l'on note \mathbf{r}_i et \mathbf{p}_i la position et l'impulsion de la i -ème particule, l'hamiltonien \mathcal{H} du système composé de N particules est la somme de l'énergie cinétique $\mathcal{E}_c(\mathbf{p})$ et de l'énergie potentielle $\mathcal{U}(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{E}_c(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N), \quad (1.24)$$

où \mathbf{r}^N et \mathbf{p}^N sont les vecteurs à $3N$ dimensions :

$$\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.25)$$

$$\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N). \quad (1.26)$$

Dans l'expression de l'hamiltonien, l'énergie cinétique est la somme sur les N particules de masse m_i :

$$\mathcal{E}_c(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}. \quad (1.27)$$

Quant à l'énergie potentielle des particules, elle s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = & \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_{j \neq i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j \neq i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \\ & \dots + \frac{1}{n!} \sum_i \dots \sum_{n \neq \dots} u_n(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (1.28)$$

Le premier terme de cette expression, $u_1(\mathbf{r}_i)$, représente l'effet d'un champ externe qui sera éventuellement appliqué au système. Tous les autres termes proviennent des interactions entre les particules. Parmi celles-ci, les plus importantes sont les interactions à deux corps $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, qui dépendent de la distance $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ entre deux particules i et j . Lorsque le système est homogène et isotrope, on note le potentiel de paire $u(r_{ij})$. Le terme $u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ est le potentiel à trois corps. Suivant les systèmes que nous étudions dans le chapitre 3 (gaz rares ou matériaux covalents) cette contribution est soit une correction, que l'on ne peut néanmoins pas négliger soit un terme très important qui conditionne fortement les propriétés physiques. Quant aux potentiels à quatre corps et plus, ils sont très petits par rapport aux précédents et ils peuvent être ignorés dans notre cas².

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter assez rapidement les quelques potentiels de paire les mieux adaptés aux systèmes étudiés. Contrairement au cas des métaux, ces potentiels sont des potentiels empiriques dont les paramètres sont déterminés sur les grandeurs macroscopiques. Et puisque dans les systèmes que nous étudions les contributions à trois corps ne peuvent pas être négligées, nous présenterons également le potentiel d'Axilrod-Teller qui est le plus souvent utilisé pour traiter les interactions à trois corps.

²Les contributions à quatre corps peuvent représenter une torsion dans les chaînes polymériques qu'il est indispensable de prendre en compte pour ces systèmes.

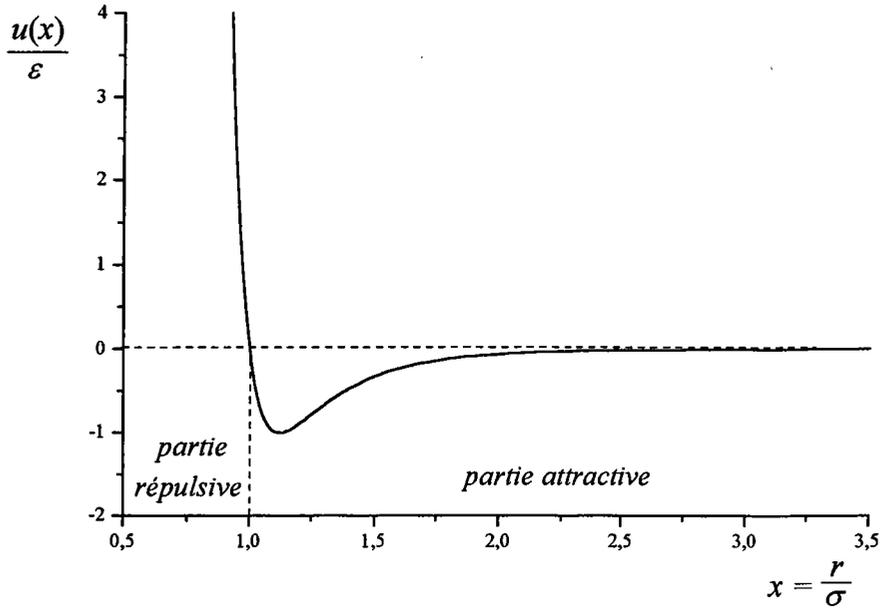


Figure 1.8: Potentiel de Lennard-Jones exprimé en unités réduites. Ce potentiel devient presque nul à $r/\sigma = 2.5$.

1.3.2 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones (figure 1.8) est le potentiel empirique le plus simple utilisé pour décrire les interactions dans les fluides simples. Avec une partie fortement répulsive à courte distance pour éviter l'effondrement du système sur lui même, et une partie faiblement attractive à longue distance pour éviter sa dispersion, c'est un potentiel réaliste qui explique bien la cohésion dans les liquides et dans les solides.

A courte distance, la partie répulsive, due à la présence des électrons de valence dans les atomes ainsi qu'à l'impénétrabilité des nuages électroniques, se présente généralement sous une forme d'un terme de Born-Mayer. Seulement, par convenance mathématique, cette partie répulsive est parfois remplacée par un terme en r^{-n} . A longue distance, le potentiel est attractif du fait des interactions entre dipôles, quadripôles etc. dont les expressions sont en r^{-m} . Le terme dominant parmi ces énergies de dispersion (forces de van der Waals ou de London) est le terme en r^{-6} . Notons que pour les particules chargées il y a également un terme coulombien qui prend alors la plus grande importance. Ainsi le potentiel généralisé de Lennard-Jones s'écrit [67] :

$$u(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]. \quad (1.29)$$

Pour des raisons pratiques, les valeurs de n et de m les plus fréquemment employées sont $n = 12$ et $m = 6$. Le paramètre ε correspond à la profondeur du puits de potentiel qui assure la cohésion du système et σ à la position du noeud du potentiel, c'est-à-dire la valeur de r pour laquelle le

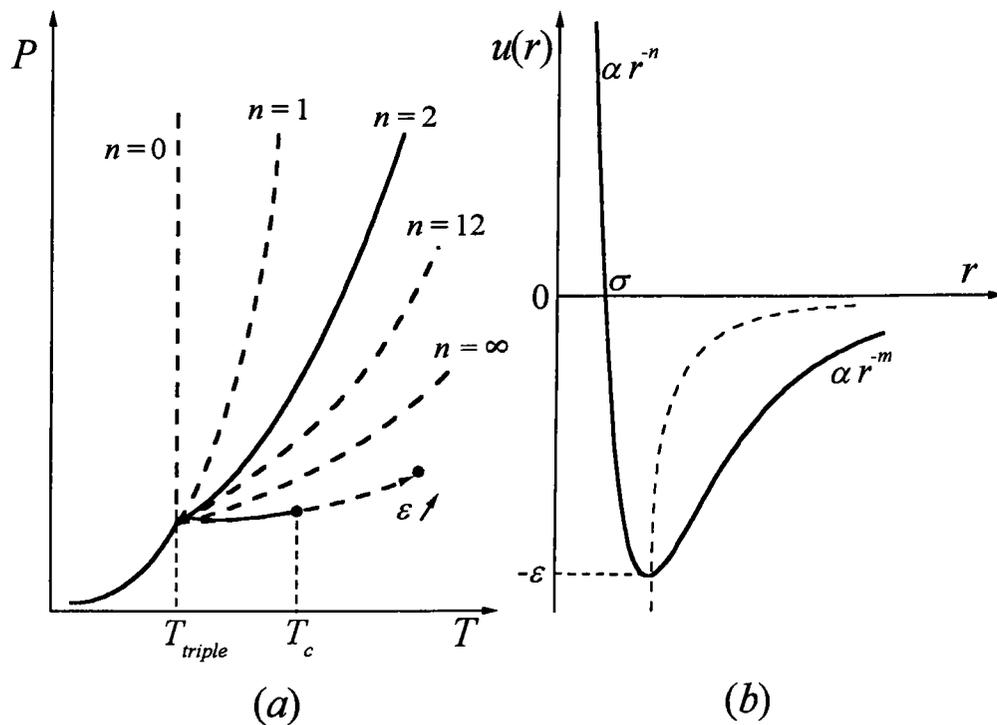


Figure 1.9: (a) Limites de stabilité des phases liquide-solide en fonction du facteur de répulsion n du potentiel. Extension de la courbe de coexistence de phases liquide-gaz en fonction de la profondeur ϵ du puits de potentiel. (b) Potentiel de Lennard-Jones : en trait haché ; lieu de la limite d'équilibre avec l'augmentation de la température.

potentiel est nul. Il est facile de voir que la position du minimum se trouve à $r = \sqrt[n]{2}\sigma$. Comme il a été dit, les deux paramètres ϵ et σ sont déterminés en ajustant les grandeurs thermodynamiques calculées avec les données expérimentales. De ce fait, le potentiel n'est pas vraiment un potentiel de paire, mais plutôt un potentiel effectif qui contient, en partie, des contributions autres que les interactions à deux corps.

Il est intéressant de montrer comment certains paramètres du potentiel de Lennard-Jones sont reliés aux courbes de stabilité des phases de ce modèle montré sur la figure 1.9. Dans le paragraphe 1.2.4, consacré aux transitions de phases, nous avons vu que les pentes des courbes de coexistence des phases sont fournies normalement par l'équation de Clapeyron (1.17) en fonction des chaleurs latentes de transformation de phases. Or, les calculs des grandeurs thermodynamiques effectués au moyen de la théorie microscopique montrent que la pente de la courbe de coexistence solide-liquide est corrélée à la valeur de l'exposant n de la partie répulsive du potentiel LJ, et celle de la courbe de coexistence liquide-gaz est corrélée à la valeur de l'exposant m de la partie attractive. Comme la variation de volume ($v - u$) durant la vaporisation diminue quand m augmente, on voit en utilisant (1.17) que la pente de la courbe de coexistence liquide-gaz

augmente avec m , pour une profondeur du puits de potentiel donné. En outre, il se trouve que la température critique T_c est reliée à la profondeur du puits de potentiel. Par conséquent, l'étendue de la courbe de coexistence liquide-gaz est essentiellement gouvernée par le paramètre ε : quand ε tend vers zéro, le point critique se confond avec le point triple et la courbe de coexistence liquide-gaz disparaît. Par exemple, il est bien connu que la transition liquide-gaz n'existe pas dans un fluide de sphères dures pour lequel le potentiel ne comporte pas de puits.

1.3.3 Potentiel d'Aziz-Slaman

Pour étudier les gaz rares, Aziz et Slaman [13] ont proposé un potentiel de paire plus élaboré que celui de Lennard-Jones (figure 1.10) et qui se présente sous la forme suivante :

$$u_2(x) = A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - G(x) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}}. \quad (1.30)$$

Le premier terme du second membre est un potentiel de Born-Mayer qui est directement employé à la place du terme en r^{-12} pour décrire la partie répulsive du potentiel. Le second terme correspond aux diverses contributions des énergies de dispersion de van der Waals. Au terme prépondérant en r^{-6} du développement multipolaire sont ajoutés deux termes supplémentaires en r^{-8} et r^{-10} . La fonction $G(x)$ permet de raccorder les parties répulsive et attractive du potentiel et elle est définie par :

$$G(x) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] & \text{si } x < D \\ 1 & \text{si } x \geq D, \end{cases} \quad (1.31)$$

où $x = r/r_m$ est une variable réduite qui dépend de la position r_m du minimum du potentiel. Quant aux valeurs des paramètres du modèle, elles ont été calculées par les auteurs en ajustant un maximum de grandeurs physiques sur les valeurs expérimentales. Ces valeurs ont été reportées en annexe I pour l'argon, le krypton et le xénon.

1.3.4 Potentiel d'Axilrod-Teller

La présence d'atomes dans le voisinage immédiat d'une paire d'atomes peut modifier sensiblement le potentiel inter-atomique. Pour tenir compte des interactions à trois corps, on utilise généralement l'expression d'Axilrod-Teller [12] obtenue à l'aide du développement à l'ordre 3 de la théorie des perturbations. Il s'identifie au premier terme à trois corps du développement multipolaire et représente les interactions triple-dipôle. L'expression du potentiel d'Axilrod-Teller est :

$$u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \nu_3 \frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}, \quad (1.32)$$

où ν_3 est un paramètre caractéristique du fluide étudié et θ_i , θ_j et θ_k sont respectivement les angles du triangle formé par les particules i, j, k de côtés r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} . La contribution du potentiel $u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ dépend de la forme du triangle. Elle est généralement positive pour les triangles obtus et négative pour les triangles aigus [19], et a tendance à favoriser de ce fait les triangles équilatéraux ($\theta_i = \theta_j = \theta_k = 60^\circ$).

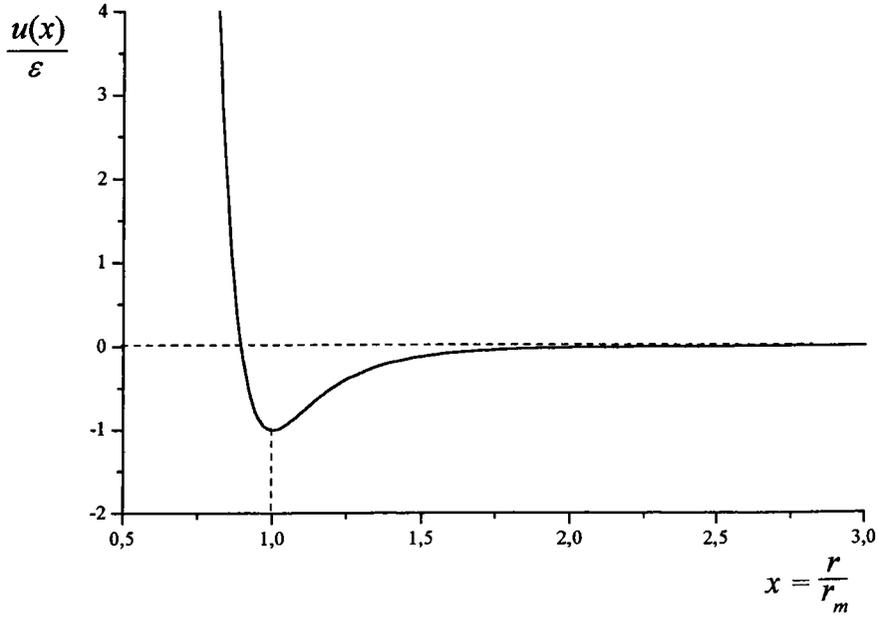


Figure 1.10: Potentiel de Aziz-Slaman exprimé en unités réduites.

1.3.5 Potentiel de Stillinger-Weber

C'est un potentiel proposé par Stillinger et Weber [104] pour étudier le silicium et le germanium dans les états solides, liquides, surfondus et amorphes, qui contient simultanément les contributions à deux et à trois corps. La contribution à deux corps se présente sous la forme suivante :

$$u_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right), \quad (1.33)$$

avec

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

Quant à la contribution des termes à trois corps, destinée à stabiliser l'arrangement tétraédrique des atomes des éléments considérés dans l'état solide, elle s'écrit :

$$u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right), \quad (1.34)$$

avec

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}),$$

θ_{jik} étant l'angle i délimité par les vecteurs \mathbf{r}_{ij} et \mathbf{r}_{ik} , et

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}\right] \times \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2. \quad (1.35)$$

Toutes les valeurs des paramètres que nous utiliserons plus tard pour le silicium sont fournis dans l'article de Stillinger et Weber [104] et peuvent être trouvées en annexe I. Bien que ce potentiel, comme les précédents, soit un potentiel empirique, nous montrons qu'il fournit un très bon accord avec l'expérience pour les propriétés structurales du silicium liquide et surfondu.

1.4 Structure statique

Puisqu'il est question dans ce travail du calcul des propriétés structurales et thermodynamiques des fluides, nous allons dans ce paragraphe présenter très brièvement le formalisme de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ (figure 1.11), qui est d'une importance majeure dans l'étude de la structure des liquides. Cette fonction est d'autant plus importante qu'elle peut être mesurée expérimentalement par des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons par l'intermédiaire du facteur de structure $S(q)$ (figure 1.12) :

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^\infty (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.36)$$

où ρ est la densité moyenne des atomes du système et $q = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|$ est la norme du vecteur d'onde associé à l'expérience de diffraction, appelé vecteur de transfert.

Pour simplifier la présentation, nous utilisons l'ensemble statistique canonique constitué par un grand nombre de répliques d'un système de volume V , à la température T , et qui contient N particules identiques et indiscernables repérées par leurs positions \mathbf{r}^N et leurs impulsions \mathbf{p}^N . La densité de probabilité $P(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N)$ de l'ensemble canonique s'écrit :

$$P(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N!h^{3N}Q_N(V, T)} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N)], \quad (1.37)$$

où h est la constante de Planck, $\beta = 1/k_B T$ et $Q_N(V, T)$ est la fonction de partition qui garantit que la probabilité de trouver les N particules dans l'espace de phases est égale à l'unité, soit :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\delta N} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (1.38)$$

où l'intégrale de dimension $6N$ est effectuée sur toutes les coordonnées $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ et toutes les impulsions $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. Mais pour étudier l'arrangement des particules, il est avantageux de ne considérer que l'espace de configuration en intégrant les expressions précédentes sur l'espace des impulsions. Ceci peut se faire facilement en séparant l'hamiltonien en un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle sous la forme :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N). \quad (1.39)$$

Après avoir procédé aux intégrations sur les impulsions, la fonction de partition se réduit à :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} Z_N, \quad (1.40)$$

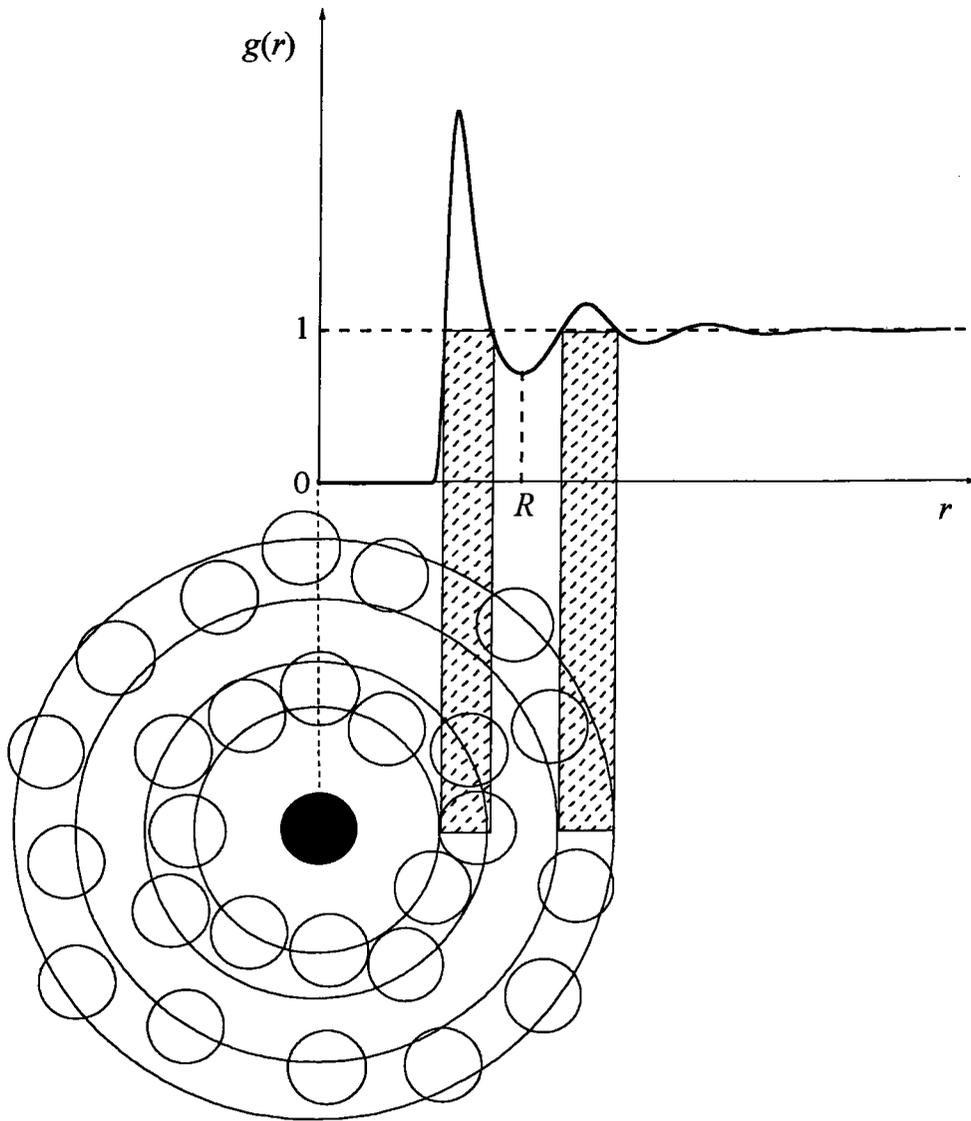


Figure 1.11: Illustration du comportement typique de $g(r)$. Pour les petites distances, $g(r)$ est pratiquement nulle à cause de la très forte répulsion entre particules. A des distances plus éloignées, la présence d'oscillations traduit l'arrangement des particules dans des couronnes sphériques centrées autour d'une particule arbitraire. Aux longues distances, ces oscillations s'atténuent et tendent vers 1 ce qui signifie que les corrélations s'estompent au fur et à mesure que les particules s'éloignent : le liquide est désordonné.

où $\Lambda^2 (= 2\pi mk_B T/h^2)$ est la longueur d'onde de de Broglie et Z_N est l'intégrale de configuration qui ne dépend que des interactions entre particules :

$$Z_N = \int_{3N} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N. \quad (1.41)$$

Disposant de l'intégrale de configuration, nous sommes maintenant en mesure de poursuivre notre analyse de la structure du système en utilisant la fonction de distribution $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$. Cette dernière qui permet de calculer toutes les possibilités de choisir un groupe de n particules, quelles que soient leurs impulsions, parmi N particules identiques, se déduit de la densité de probabilité $P(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N)$ par la relation :

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \frac{N!}{(N-n)!} \int_{(6N-3n)} P(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int_{3(N-n)} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N-n}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Contrairement à $P(\mathbf{r}^N; \mathbf{p}^N)$, la fonction de distribution $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ n'a pas les propriétés d'une densité de probabilité car la condition de normalisation conduit à :

$$\begin{aligned} \int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int_{3N} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{N!}{(N-n)!}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Il est facile de voir que si le fluide est homogène, les fonctions de distribution à une particule ($n=1$) et à deux particules ($n=2$) ont des interprétations physiques précises. En effet, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = N/V = \rho$ correspond donc à la densité particulaire. Pour un fluide isotrope, on définit la fonction de distribution à deux particules, encore appelée fonction de corrélation de paire, sous la forme suivante :

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_N} \int_{3(N-2)} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N-2}. \quad (1.44)$$

Cette fonction, notée simplement $g(r)$, tend vers l'unité lorsque les particules sont indépendantes, car dans ce cas $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \rho^2$. Les fonctions de corrélation d'ordre supérieur $g^{(3)}, g^{(4)}, \dots$ ne sont généralement pas considérées. La présence de contributions à trois corps dans les potentiels d'interaction utilisés dans ce travail nous a naturellement conduit à calculer les fonctions de corrélation de triplets $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ qui représentent la distribution angulaire des particules dans la première couche de voisins.

Pratiquement, la fonction de corrélation de paire est une mesure du degré d'indépendance des particules. Elle est nulle à l'intérieur de la particule placée à l'origine parce que les particules sont non pénétrables en deçà d'un certain rayon, elle passe par un maximum à l'endroit où il y a le plus de chances de trouver des particules voisines puis oscille autour de 1 pour les grandes valeurs de r , indiquant que le fluide est complètement désordonné à longue distance (figure 1.11).

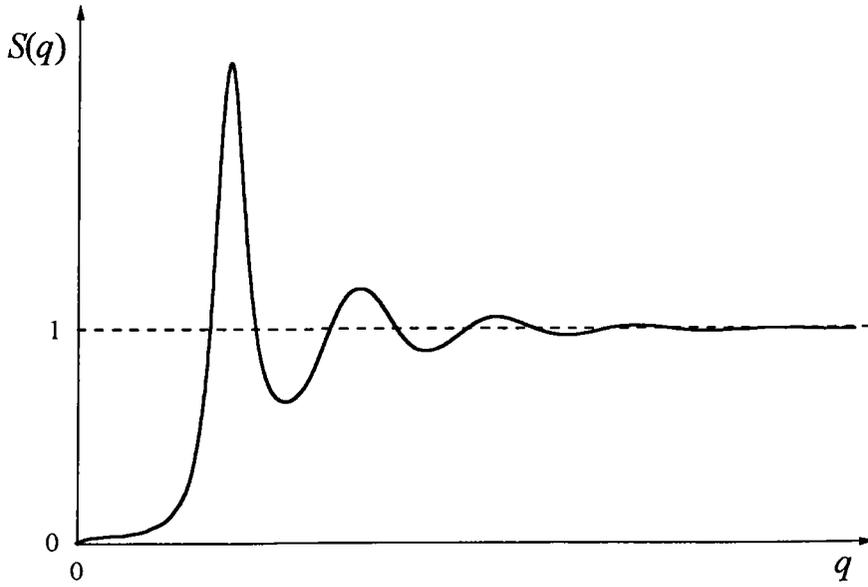


Figure 1.12: Facteur de structure statique $S(q)$ obtenu par transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ résultant d'une simulation.

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ est aussi une mesure de la probabilité de trouver une particule dans une calotte sphérique d'épaisseur Δr centrée sur une particule placée à l'origine, soit :

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (1.45)$$

avec $n(r)$ le nombre moyen de particules situées à une distance comprise entre r et $r + \Delta r$ de la particule centrale. Cette relation permet de calculer le nombre moyen de voisins (nombre de coordination) dans un rayon R , autour d'une particule prise comme origine :

$$\mathcal{N} = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr. \quad (1.46)$$

Pour la majorité des liquides, le calcul de \mathcal{N} fournit un nombre des plus proches voisins de l'ordre de 12, ce qui est compatible avec l'arrangement compact. Dans la pratique, la borne supérieure d'intégration R est choisie à la position du premier minimum de $g(r)$ (figure 1.11). Signalons également que la relation (1.45) est utilisée pour évaluer $g(r)$ dans les méthodes de simulation.

La fonction de corrélation de triplets $g_3(\theta)$, quant à elle, mesure la probabilité de trouver un triplet (i, j, k) dans la sphère des premiers voisins de rayon R avec un angle $\theta(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$, soit :

$$g(\theta) = \frac{n(\theta, R)}{\mathcal{N}}, \quad (1.47)$$

cette relation sera utilisée à partir des calculs de simulations.

1.5 Grandeurs thermodynamiques

Après avoir présenté les notions essentielles sur la structure des liquides, nous nous intéressons maintenant aux grandeurs thermodynamiques. Plus précisément, nous allons exprimer l'énergie interne E et la pression p au moyen de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Pour le faire rappelons la relation fondamentale qui assure le lien entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique :

$$F = E - TS = -k_B T \ln Q_N(V, T), \quad (1.48)$$

où F est l'énergie libre et $Q_N(V, T)$ la fonction de partition. Si l'on continue à utiliser l'ensemble canonique pour lequel il n'y a pas d'échange possible de matière ($N = Cst$), la variation de l'énergie libre (relation (1.8)) s'écrit :

$$dF = -SdT - pdV, \quad (1.49)$$

d'où l'on déduit les expressions de l'entropie, de la pression et de l'énergie interne :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (1.50)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (1.51)$$

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (1.52)$$

Il devient alors facile de démontrer que l'entropie, la pression et l'énergie interne peuvent s'exprimer en fonction de $Q_N(V, T)$ sous les formes suivantes :

$$S = k_B \ln Q_N(V, T) + k_B T \frac{\partial \ln Q_N(V, T)}{\partial T}, \quad (1.53)$$

$$p = k_B T \frac{\partial \ln Q_N(V, T)}{\partial V}, \quad (1.54)$$

$$E = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q_N(V, T)}{\partial T}. \quad (1.55)$$

L'énergie interne E et la pression p peuvent s'écrire explicitement en fonction du potentiel d'interaction et des fonctions de corrélation de paire et de triplet :

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{\rho N}{2} \int_0^\infty g(r_{12}) u_2(r_{12}) dr_{12} + \frac{\rho^2 N}{6} \int_0^\infty g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) u_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (1.56)$$

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty g(r_{12}) \frac{du_2(r_{12})}{dr_{12}} r_{12} dr_{12} - \frac{\rho^3}{18} \int_0^\infty g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \left\{ \mathbf{r}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{r}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} + \mathbf{r}_3 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_3} \right\} u_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (1.57)$$

Il est clair que si l'on connaît les variations de la fonction de corrélation de paire et du potentiel de paire en fonction de la température et du volume, on peut calculer toutes les autres

grandeurs thermodynamiques. Par exemple, pour les fluides simples comme les gaz rares, pour lesquels il est admis que $u_2(r_{12})$ et $u_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ ne dépendent ni de T ni de V alors que la variation de $g(r_{12})$ et de $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ avec la température est connue, la chaleur spécifique à volume constant s'écrit :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (1.58)$$

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B + \frac{\rho N}{2} \int_0^\infty \left[\frac{\partial g(r_{12})}{\partial T} \right]_V u(r_{12}) dr_{12} + \frac{\rho^2 N}{6} \int_0^\infty \left[\frac{\partial g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial T} \right]_V u_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (1.59)$$

Nous verrons cependant dans la suite de ce travail que la dynamique moléculaire permet d'accéder directement à E , à p et à C_v par des méthodes statistiques, sans avoir besoin de la connaissance des fonctions de distribution $g(r_{12})$ et $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$.

1.6 Propriétés dynamiques

Etant amené à étudier également, par la dynamique moléculaire, certaines propriétés dynamiques des liquides comme le coefficient de diffusion, nous allons tout d'abord définir dans ce paragraphe le déplacement quadratique moyen :

$$\sigma(t) = \left\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \right\rangle. \quad (1.60)$$

C'est une fonction du temps qui mesure la capacité d'une particule à diffuser dans son milieu et qui peut facilement s'extraire par dynamique moléculaire. A l'inverse des solides, dans un liquide les atomes parcourent des distances importantes qui sont proportionnelles au temps comme l'indique la figure 1.13.

Aux temps courts, le déplacement quadratique moyen d'une particule dans un liquide présente une variation quadratique qu'on explique par le fait, qu'à ce niveau, on peut parler d'effet de cage. Les particules qui étaient voisines s'éloignant de plus en plus les unes des autres, aux temps longs, les distances qui les séparent augmentent proportionnellement au temps. Ceci se traduit par un comportement linéaire caractéristique du mouvement de diffusion des particules dans les liquides.

On peut expliquer aussi la diffusion des atomes dans les liquides au moyen du théorème fluctuation-dissipation qui s'interprète comme suit. En absence de champ extérieur, une particule décrit un mouvement aléatoire causé par les collisions avec ses voisines immédiates. Or, dans ce processus, la particule observée est soumise simultanément à une force motrice aléatoire (fluctuante) qui entretient le mouvement irrégulier et à une force de frottement (systématique) qui freine son mouvement. Le théorème fluctuation-dissipation correspond à la relation entre les forces microscopiques aléatoires et systématiques occasionnées par les impacts répétés des particules environnantes. Il se trouve que le coefficient de diffusion D , qui s'exprime en fonction

du déplacement quadratique moyen par la relation :

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma(t)}{t}, \quad (1.61)$$

est proportionnel à la pente de la partie linéaire du déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$.

Dans l'étude des propriétés dynamiques des liquides, on utilise fréquemment une autre grandeur fondamentale, la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$, que l'on peut facilement calculer par dynamique moléculaire et qui est reliée au déplacement quadratique moyen. En effet, si l'on pose que le déplacement à l'instant t d'une particule initialement située en $\mathbf{r}(0)$ est :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \int_0^t \mathbf{v}(t') dt', \quad (1.62)$$

le déplacement quadratique moyen (relation (1.60)) s'écrit sous la forme :

$$\sigma(t) = \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^{t'} \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle dt''. \quad (1.63)$$

Moyennant quelques opérations algébriques et en faisant le changement de variable $\tau = t'' - t'$, la relation précédente se réduit à l'expression :

$$\sigma(t) = 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle (t - \tau) d\tau. \quad (1.64)$$

Or, si on considère un temps t assez long pour que la vitesse $\mathbf{v}(t)$ de la particule ne soit plus corrélée avec sa vitesse initiale $\mathbf{v}(0)$, la relation (1.64) peut s'exprimer approximativement comme suit :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} 2t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau. \quad (1.65)$$

La quantité $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle$ ainsi introduite est la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Elle mesure la corrélation entre la vitesse d'une particule à l'instant $(t + \tau)$ et sa vitesse à l'instant t .

La détermination de la fonction d'auto-corrélation des vitesses ne peut se faire rigoureusement que par dynamique moléculaire. Pratiquement, on suit l'évolution des vitesses des N particules au cours du temps. Puis, pour chaque particule i , on réalise d'abord la moyenne temporelle sur les M couples possibles $(t_j, t_j + \tau)$, avant de réaliser une seconde moyenne d'ensemble sur les N particules. La fonction d'auto-corrélation se réduit ainsi à la somme double suivante :

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M [\mathbf{v}_i(t_j) \cdot \mathbf{v}_i(t_j + \tau)]. \quad (1.66)$$

Comme pour toute fonction de corrélation, il est habituel de définir une fonction d'auto-corrélation $\psi(t)$ normée à l'unité comme suit :

$$\psi(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle}. \quad (1.67)$$

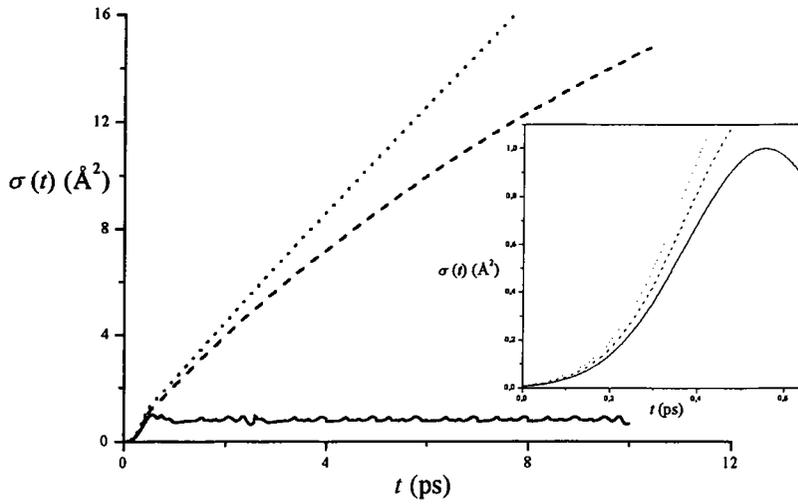


Figure 1.13: Allures typiques de courbes du déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$ des particules d'un système monoatomique à l'état liquide au voisinage de la température de fusion (en pointillés), à l'état surfondu (trait haché) et à l'état solide (trait plein). Dans l'encadré, nous avons les mêmes courbes aux courtes durées.

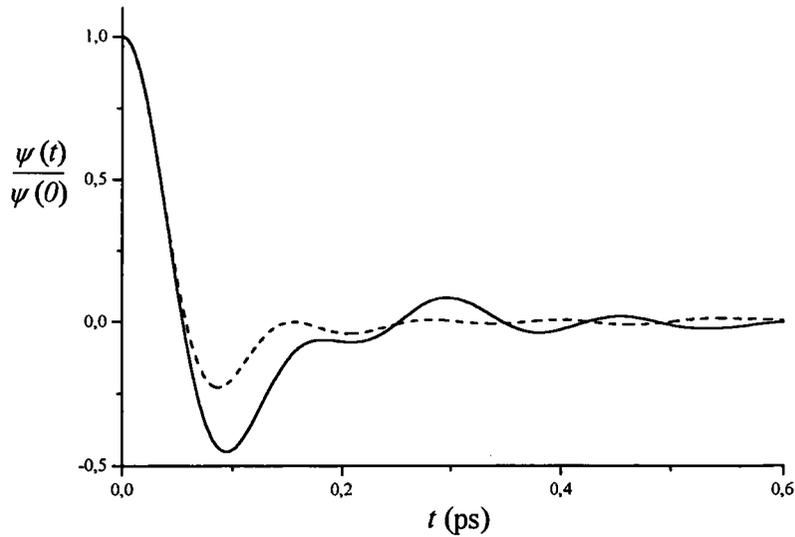


Figure 1.14: La fonction d'auto-corrélation des vitesses pour deux états d'un système monoatomique, état surfondu (trait hachée) et état solide (trait plein). Par commodité, nous avons tracé une fonction d'auto-corrélation des vitesses normée $\psi(t)/\psi(0)$ qui tend vers 1 quand t tend vers 0 quelque soit le système étudié.

La fonction $\psi(t)$ est représentée sur la figure 1.14. Il se trouve que pour la valeur $t = 0$ la quantité $\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle = 3k_B T/m$ est proportionnelle à la température T et inversement proportionnelle à la masse de la particule m . Les calculs de dynamique moléculaire effectués avec les potentiels empiriques décrits précédemment montrent que la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ peut être négative pour certaines valeurs de t , comme conséquence de la rétro-diffusion d'une particule heurtant une de ses voisines qui l'encage.

En combinant finalement les relations (1.61) et (1.65), nous pouvons alors écrire le coefficient de diffusion sous la forme suivante :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt. \quad (1.68)$$

Cette relation montre qu'il existe deux voies distinctes pour estimer le coefficient de diffusion d'un liquide par dynamique moléculaire.

1.7 Conclusion

Nous avons présenté succinctement dans ce chapitre les deux modes de description des systèmes physiques : l'approche macroscopique et l'approche microscopique qui considère le niveau atomique de la matière. Puisque ce travail est principalement dévolu à l'étude de la transition liquide-solide, il n'a été rappelé que les éléments de thermodynamique classique essentiels à une bonne compréhension des transitions de phases du premier ordre. Quant à la description microscopique, qui est basée sur un formalisme mathématique bien établi, elle relève de la mécanique statistique. Il a été montré que la fonction de partition d'un système macroscopique contient toutes les informations nécessaires au calcul des grandeurs thermodynamiques. Mais cette démarche n'est pas unique puisque la description des fluides peut également être faite en terme de fonctions de distribution. Il est en effet possible de concevoir une approche théorique à partir de fonctions de distribution contenant un nombre réduit de variables. Parmi les fonctions de distribution spatiales, la fonction de corrélation de paire $g(r)$ est particulièrement intéressante car sa connaissance est suffisante pour décrire les propriétés thermodynamiques et structurales d'un système désordonné lorsqu'on peut admettre que les particules interagissent par paire. Elle l'est également parce qu'elle est accessible au moyen d'expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons.

Mais pour calculer les grandeurs thermodynamiques, les grandeurs structurales et même les propriétés dynamiques on peut faire appel à la simulation numérique ce qui permet d'éliminer les approximations de la théorie propre aux liquides et d'éviter des calculs analytiques compliqués. La simulation numérique est un outil informatique très puissant qui, en dépit de son extrême élégance, requiert une certaine expérience afin d'exploiter correctement la nombre considérable de valeurs numériques qu'elle génère. Ainsi, même si c'est une méthode numérique intensive, fondée sur la résolution brutale par différences finis des équations du mouvement, l'analogie des données et la détection des phénomènes relèvent plutôt d'une démarche expérimentale. Cependant, elle a un avantage par rapport à cette dernière, puisqu'il est possible d'étudier sans

plus de difficultés des états hors d'atteinte de l'expérience. Il faut toutefois toujours garder à l'esprit que les interactions utilisées en simulation ne seront jamais que des modèles.

Les méthodes de simulation numérique sont de ce fait de véritables "expériences" par le calcul, dans le sens où elles permettent de s'affranchir des approximations utilisées pour traiter analytiquement un problème (s'il peut l'être). Ces dernières années, l'emploi croissant de la simulation numérique a transformé la façon de traiter le problème classique des interactions à plusieurs corps. Cet éloignement par rapport aux méthodes purement analytiques a eu un double impact. Premièrement, les résultats inédits que la simulation a produit ont conduit à des avancées sans précédent dans des domaines comme celui de la théorie des liquides qui relevaient traditionnellement de la mécanique statistique classique. Deuxièmement, en conjonction avec les développements spectaculaires qui sont survenus dans la technologie des ordinateurs, l'emploi de la simulation a prolongé la gamme de problèmes auxquels les méthodes de mécanique statistique peuvent utilement être appliquées. Dans le chapitre suivant nous allons présenter les éléments de dynamique moléculaire et les difficultés rencontrées pour réaliser les calculs des propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques susceptibles de décrire la transition liquide-solide.

Chapitre 2

DYNAMIQUE MOLECULAIRE

2.1 Introduction

Lorsqu'elle est apparue, au début des années quarante, la simulation numérique a suscité beaucoup de scepticisme dans la communauté des physiciens. Elle s'est imposée depuis comme une technique à part entière dans le schéma théorético-expérimental traditionnel, profitant avantageusement des cultures expérimentales et théoriques. A l'heure actuelle, les simulations sont considérées comme de véritables expériences par le calcul qui peuvent être non seulement une référence pour les développements théoriques mais aussi un complément pour l'expérience puisqu'elles peuvent être menées, sans difficultés supplémentaires, dans des conditions hors de portée des techniques expérimentales. Par ailleurs, la simulation numérique reposant sur des calculs numériques intensifs, elle doit son essor aux développements fulgurants des moyens informatiques.

S'agissant de la matière condensée, il existe essentiellement deux catégories de méthodes de simulation : la méthode de Monte Carlo (MC) et la dynamique moléculaire (DM). La méthode MC est purement stochastique et les configurations, obtenues de façon aléatoire, sont acceptées ou rejetées en fonction de la valeur prise par l'énergie potentielle \mathcal{U}_N . La fraction de celles qui sont rejetées est de l'ordre de $[1 - \exp(-\mathcal{U}_N/k_B T)]$, en accord avec le facteur de Boltzmann. La DM, quant à elle, est une méthode purement déterministe qui consiste à construire une portion significative de la trajectoire de phases du système en intégrant les équations du mouvement de façon itérative. La force agissant sur chaque particule est déduite du gradient de \mathcal{U}_N . Dès lors les propriétés microscopiques et macroscopiques, comme la fonction de corrélation de paire, l'énergie, la pression, la chaleur spécifique, etc., peuvent être calculées comme des moyennes sur le temps prises le long de la trajectoire de phases. Nous avons opté pour la DM car le suivi de la trajectoire de toutes les molécules permet d'accéder aux propriétés dynamiques du fluide, ce qui n'est pas le cas pour la méthode MC.

La dynamique moléculaire¹ consiste à simuler un échantillon de la matière constitué de N particules (atomes ou molécules) assimilées à autant de masses ponctuelles, inertes chimique-

¹La dynamique moléculaire *ab initio* du type Car-Parrinello, qui consiste à considérer également les degrés de liberté électroniques, n'est pas l'objet du présent exposé. Il s'agit ici de la DM classique dans laquelle des lois de forces empiriques sont introduites.

ment, et confinées dans une boîte de volume V . Ces particules interagissent selon un modèle donné et obéissent aux équations classiques du mouvement. Leur intégration itérative permet la construction d'une partie de la trajectoire du système dans son espace des phases. Des conditions aux limites périodiques sont imposées à la boîte de simulation afin de pouvoir considérer l'échantillon comme infini. La simplicité apparente de cette définition cache une quantité de calcul prohibitive puisqu'à chaque pas d'intégration, il est nécessaire d'évaluer les forces appliquées à chacune des N particules provenant en principe des $(N - 1)$ autres. C'est la raison pour laquelle les développements algorithmiques de la DM de ces vingt dernières années se sont concentrés, d'une part, vers un calcul des interactions [6] le plus efficace possible, et d'autre part, vers la conception de codes spécifiques [84] permettant de profiter de la puissance croissante et des spécificités des calculateurs (architecture vectorielle ou parallèle, etc.). Malgré tout, dans l'état actuel de l'art, il est à peine possible d'explorer en matière condensée le domaine de la nanoseconde pour des systèmes submicroniques.

Après avoir brossé un bref historique permettant de situer son évolution, nous exposons les algorithmes de base les plus performants de la dynamique moléculaire. Ensuite, nous présentons les techniques des listes de Verlet et des cellules liées, indispensable pour un calcul efficace des interactions. Nous examinons également la façon d'inclure le calcul des forces à trois corps pour différents types de potentiels dans ce schéma algorithmique. Nous détaillons alors l'algorithme élaboré pour machines parallèles que nous utilisons. La dernière partie, de ce chapitre, est consacrée à la description des caractéristiques principales et du déroulement des simulations que nous avons mis en œuvre dans nos études.

2.2 Bref historique

Les premières simulations numériques datent du début des années quarante, période à laquelle sont apparus les ordinateurs à lampe (l'ENIAC et le MANIAC au laboratoire national de Los Alamos). Dans le domaine de l'astronomie et l'astrophysique, une simulation de la dynamique des galaxies a été réalisée par Holmberg [49] dès 1941. En physique statistique, la première expérience par le calcul a été faite par Fermi, Pasta et Ulam [34] en 1955, permettant de simuler la dynamique d'une chaîne anharmonique linéaire, censée représenter un modèle de solide. Les premières simulations de dynamique moléculaire, telles qu'on les connaît à l'heure actuelle, ont été réalisées par Alder et Wainwright [5] en 1957. Leurs calculs ont mis en évidence la transition liquide-solide dans un système de 256 sphères dures. Ce résultat surprenant, car on pensait alors qu'une partie attractive du potentiel d'interaction était nécessaire pour reproduire une telle transition de phases, a permis de considérer définitivement la DM comme un outil d'investigation à part entière et complémentaire aux approches théoriques et expérimentales traditionnelles.

Une nouvelle étape a été franchie dans les années soixante avec l'introduction de potentiels réalistes dans les simulations. Rahman [87] a réalisé les premières simulations de DM, en 1964, pour un système de 864 particules interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel de Lennard-Jones. Les résultats de la fonction de corrélation de paire et de la constante de diffusion au

voisinage du point triple de l'argon se sont révélés être en bon accord avec l'expérience. Trois ans plus tard, Verlet [112] en a déterminé le diagramme de phases. Ce travail systématique et fastidieux a été grandement facilité par l'introduction des listes des particules voisines pour optimiser le calcul des forces, appelées depuis listes de Verlet. Ces simulations pionnières ont profité d'un progrès technique important car elles ont été réalisées sur des ordinateurs du type UNIVAC et IBM704 avec l'ASSEMBLEUR comme langage de programmation. Ceci semble dérisoire aujourd'hui puisque les performances des ordinateurs et les compilateurs FORTRAN actuels ont rendu ces calculs relativement faciles et rapides à faire. Il existe même des algorithmes écrits sur tableur Microsoft EXCEL [39] permettant d'introduire la dynamique moléculaire dans l'enseignement.

Au début des années quatre-vingt, les développements algorithmiques se sont plutôt tournés vers la possibilité d'effectuer des simulations dans des ensembles thermodynamiques autres que l'ensemble micro-canonique (isochore-isobare, isochore-isotherme, ...), avec éventuellement un changement de taille et de géométrie de la boîte de simulation en cours d'exécution. Les principaux protagonistes de ces évolutions sont Andersen [7], Parrinello et Rahman [81, 82, 83], Nosé [78] et Hoover [50] et leurs méthodes sont exposées en détail dans plusieurs ouvrages [6, 26, 45] et articles de revue comme celui de Nosé [79]. Durant la même période, l'apparition des premières machines vectorielles, telles que Cyber205, Cray1 et IBM3090, a incité les chercheurs à construire des codes spécifiques pour ces machines [35, 36, 88, 96, 113]. Il est devenu dès lors possible de traiter des états hors équilibre de systèmes de grande taille. Par exemple, en 1984, Abraham *et al.* [2] ont pu étudier la séparation de phases et la décomposition spinodale de systèmes à deux dimensions, avec plus de 160000 particules. Parallèlement à cela, une nouvelle méthode de dynamique moléculaire, proposée par Car et Parrinello [24], a pris en compte les degrés de liberté électroniques de la matière condensée. Ce type de simulation *ab initio* est en plein essor actuellement même si les moyens ne permettent pas encore de traiter plus de 300 atomes.

La conception de machines à architecture parallèle à la fin des années quatre-vingt, mettant en œuvre simultanément plusieurs processeurs indépendants, a permis de réaliser des simulations par dynamique moléculaire de taille sans commune mesure avec les précédentes. Il a fallu, dans ce cas également, développer un algorithmique spécifique dépendant, non seulement de la machine, mais également du problème physique posé [32, 84]. Ainsi, dès 1990, Swope et Andersen [106] ont été les premiers à présenter des résultats de simulation avec plusieurs millions de particules, un nombre qui n'a cessé de croître [52, 89, 90, 91]. Ces simulations gigantesques ont contribué à la compréhension de nouveaux phénomènes complexes. Par exemple, une étude comparative de la cristallisation dans des systèmes à 10^4 et à 10^6 particules a permis de mettre en évidence l'existence de structures cristallines différentes en fonction de la taille des systèmes [106].

2.3 Principes de base de la dynamique moléculaire

2.3.1 Modélisation d'un système de petite taille

En dynamique moléculaire, il s'agit de construire une portion significative de la trajectoire de phases d'un système de petite taille, afin de reproduire le comportement d'un échantillon macroscopique de matière. Pour y parvenir, nous considérons N masses ponctuelles, censées représenter autant d'atomes ou de molécules à symétrie sphériques, confinées dans une boîte de simulation de volume V . Soumises à un potentiel d'interaction donné, ces particules évoluent au cours du temps en vertu du principe fondamental de la dynamique. Afin de considérer le système comme infini et de s'affranchir en grande partie des effets de bords dus à la surface de la boîte de simulation, des conditions aux limites périodiques sont imposées. L'intégration sous forme discrète des équations de Newton, dont les deux principales méthodes seront exposées dans la section suivante, permet de produire pas-à-pas la trajectoire de phases du système, en tenant compte des principes de conservation de l'énergie et du moment cinétique, ou des conditions externes imposées, comme la température ou la pression.

Equations du mouvement de N particules

La construction de la trajectoire du système passe par la résolution des équations du mouvement des N particules qui le constituent. La détermination des positions et des vitesses ($\mathbf{x}^N(t)$, $\mathbf{v}^N(t)$) à l'instant t devient ainsi possible connaissant les positions initiales $\mathbf{x}^N(0)$ et les vitesses initiales $\mathbf{v}^N(0)$. Il existe plusieurs formulations équivalentes des équations du mouvement issues des lois de la mécanique classique, qui gouvernent l'évolution du système dans le temps [41]. Tout d'abord, le principe fondamental de la dynamique s'exprime sous la forme de la seconde loi de Newton² :

$$\mathbf{F}_i = m \frac{d^2 \mathbf{x}_i(t)}{dt^2}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{x}_i(t)}{dt}, \quad (2.2)$$

où $\mathbf{x}_i(t)$ et $\mathbf{v}_i(t)$ sont la position et la vitesse de la particule i de masse m à l'instant t . Si l'on considère un système conservatif, les seules forces en présence sont celles issues des interactions entre particules. Ainsi la force \mathbf{F}_i agissant sur la particule i s'écrit de manière générale :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{F}_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k=1}^N \mathbf{F}_{i,jk} + \dots, \quad (2.3)$$

où \mathbf{F}_{ij} est la force d'interaction de paire qui agit sur la particule i provenant de j et $\mathbf{F}_{i,jk}$ est la force à trois corps qui agit sur i provenant de la paire (j, k) , etc. De plus le principe de l'action et de la réaction (troisième loi de Newton) stipule que :

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{F}_{i,jk} = -\mathbf{F}_{j,ik} - \mathbf{F}_{k,ij}. \quad (2.5)$$

²Dans cet exposé, toutes les particules sont supposées avoir la même masse. Ceci n'entâche pas la généralité de notre exposé et l'extention à des particules de masses différentes est aisée.

Le formalisme lagrangien est une autre approche des équations du mouvement. Elle est non vectorielle et repose sur la fonction de Lagrange \mathcal{L} , définie comme la différence des énergies cinétique et potentielle, soit :

$$\mathcal{L}(q^{3N}, \dot{q}^{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} m \dot{q}_k^2 - \mathcal{U}(q^{3N}). \quad (2.6)$$

Pour $k = 1, \dots, 3N$, la fonction de Lagrange \mathcal{L} est exprimée en coordonnées généralisées q_k et vitesses généralisées $\dot{q}_k = dq_k/dt$. Les équations du mouvement (2.1) et (2.2) peuvent être réécrites sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0. \quad (2.7)$$

La trajectoire suivie effectivement par le système dans l'espace des phases, parmi toutes celles qui satisfont ces dernières relations, minimise l'action $S = \int \mathcal{L}(q^{3N}, \dot{q}^{3N}) dt$.

Enfin, dans l'approche hamiltonienne, on considère les moments conjugués p_k des coordonnées généralisées q_k , qui sont définies à partir de \mathcal{L} par :

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k}. \quad (2.8)$$

Ils permettent de mettre les équations du mouvement sous la forme dite canonique, équivalente aux équations de Newton :

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}, \quad (2.9)$$

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}, \quad (2.10)$$

où

$$\mathcal{H} = \sum_k \dot{q}_k p_k - \mathcal{L}. \quad (2.11)$$

\mathcal{H} est la fonction de Hamilton du système. Cette formulation est très utile en dynamique moléculaire car toute grandeur mécanique du système peut s'exprimer en fonction de q_k et p_k pour $k = 1, \dots, 3N$. En particulier, pour un système isolé, \mathcal{H} donné par la formule (2.11) représente l'énergie totale :

$$\mathcal{H}(q^{3N}, p^{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{U}(q^{3N}) = E. \quad (2.12)$$

Dans ce cas, les moments conjugués s'identifient aux composantes des quantités de mouvement des particules de la boîte de simulation. L'intérêt essentiel de la formulation hamiltonienne réside dans la possibilité d'ajouter des degrés de liberté supplémentaires dans la fonction de Hamilton. Comme nous le verrons dans le paragraphe 2.5, pour contrôler les conditions thermodynamiques dans lesquelles se déroule une simulation de DM, la pression et la température seront de nouvelles variables dynamiques du système. Cependant, ce n'est plus l'énergie totale (2.12)

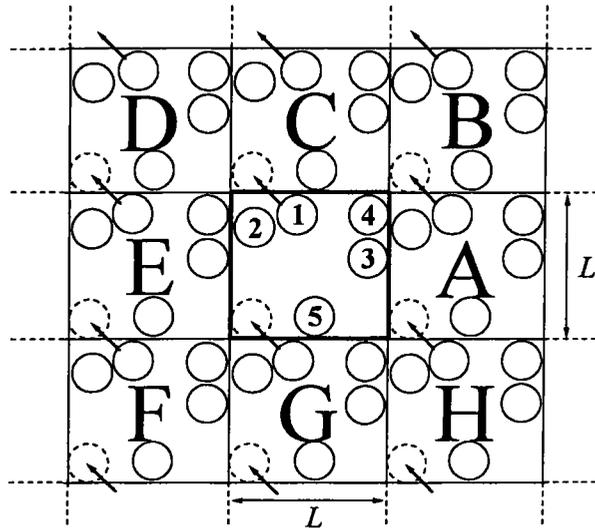


Figure 2.1: Boîte de simulation primitive (boîte centrale) en dimension 2, entourée de ses 8 répliques immédiates.

qui est la quantité conservée. Ceci illustre bien la différence entre les conceptions newtonienne et hamiltonienne. Les équations de Newton traduisent le fait que le mouvement est une réponse du système aux forces appliquées. En revanche, dans l'approche hamiltonienne, qui est plus générale, les équations (2.9) et (2.10) traduisent la conservation de la fonction \mathcal{H} .

Conditions aux limites périodiques

Les capacités actuelles des calculateurs ne permettent que la simulation des systèmes de taille très petite à l'échelle macroscopique, avec un nombre de particules très inférieur au nombre d'Avogadro. La simulation d'un système de 10^5 particules par exemple, aux densités caractéristiques du liquide, nécessite une boîte de simulation cubique d'un côté $L \simeq 47$ diamètres atomiques seulement, ce qui rend inévitable les effets de surface. Ces effets indésirables peuvent être éliminés en grande partie par l'application des conditions aux limites périodiques [20]. Ainsi, nous considérons une boîte de simulation dite *primitive*, contenant N particules, sur laquelle sont effectués tous les calculs. Elle est entourée de répliques fictives dans toutes les directions de l'espace appelées *boîtes images*. Les particules que contiennent ces dernières sont fictives elles aussi et représentent les images périodiques des particules de la boîte primitive. La figure 2.1 illustre cette situation en deux dimensions : la boîte primitive de côté L contenant cinq particules est entourée de huit répliques, notées A, B, C, \dots et H . En dimension 3, la boîte primitive est entourée de 26 répliques.

A tout mouvement d'une particule dans la boîte primitive correspond un mouvement identique fictif de toutes ses images périodiques, comme c'est indiqué sur la figure 2.1 pour la particule 1. D'un point de vue mathématique, plaçons nous dans le cas d'une boîte de simulation

cubique. Chaque particule i est repérée par ses coordonnées (x_i, y_i, z_i) dans un repère cartésien, dont l'origine est généralement l'un des coins du cube. Chaque fois qu'une particule i sort de la boîte primitive par une face, son image périodique y rentre immédiatement par la face opposée. Ses nouvelles coordonnées (x'_i, y'_i, z'_i) s'obtiennent en appliquant les conditions périodiques :

$$\begin{aligned} x'_i &= \begin{cases} x_i - L & \text{si } x_i > L, \\ x_i & \text{si } 0 \leq x_i \leq L, \\ x_i + L & \text{si } x_i < 0, \end{cases} \\ y'_i &= \begin{cases} y_i - L & \text{si } y_i > L, \\ y_i & \text{si } 0 \leq y_i \leq L, \\ y_i + L & \text{si } y_i < 0, \end{cases} \\ z'_i &= \begin{cases} z_i - L & \text{si } z_i > L, \\ z_i & \text{si } 0 \leq z_i \leq L, \\ z_i + L & \text{si } z_i < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.13)$$

De cette manière, le nombre de particules est conservé au cours de la simulation. La figure 2.1 montre l'effet des relations (2.13) sur la particule 1 : lorsqu'elle dépasse les limites de la boîte primitive pour passer dans la boîte image C , son image 1_C la remplace aussitôt par la face opposée. L'utilisation des boîtes cubiques est pleinement justifiée pour l'étude de la phase liquide, mais ce principe s'étend facilement aux boîtes de géométries différentes comme les octaèdres tronqués [3, 4] ou les dodécaèdres rhomboédriques [115].

Notons enfin que les conditions périodiques garantissent la conservation de la masse, de l'énergie et du moment cinétique [44]. En contrepartie, une périodicité artificielle est introduite, qui peut avoir des répercussions sur les propriétés physiques extraites de la simulation. Il s'avère que les propriétés structurales et thermodynamiques ne sont pratiquement pas affectées, en revanche, les propriétés dynamiques y sont plus sensibles. L'observation du système au cours de la simulation ne doit pas dépasser le temps caractéristique :

$$\tau_s = \frac{1}{v_s} \left(\frac{N}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (2.14)$$

pour un système de densité ρ et dont la vitesse de propagation du son est v_s . Ainsi, τ_s correspond au temps que met une onde acoustique pour traverser la boîte de simulation.

Image minimum et troncature du potentiel

L'application des conditions aux limites, telles quelles, n'empêche pas la possibilité qu'une particule puisse interagir avec ses propres images périodiques, ou alors avec d'autres particules et leurs images à la fois. Afin de supprimer cet effet qui fausserait le calcul des interactions, Metropolis *et al.* [75] ont introduit pour la première fois, en 1953, la convention de l'*image minimum*. Cette technique consiste à ne comptabiliser, pour chaque particule, que les forces provenant de ses voisines situées dans une zone fictive centrée sur elle et identique à la boîte de simulation. A titre d'illustration, la figure 2.2 montre cette zone délimitée en pointillés autour de la particule 1 qui est susceptible d'interagir uniquement avec cinq particules : la particule 2 et les images périodiques $3_E, 4_E$ et 5_C . En pratique, le calcul des forces sur une particule i

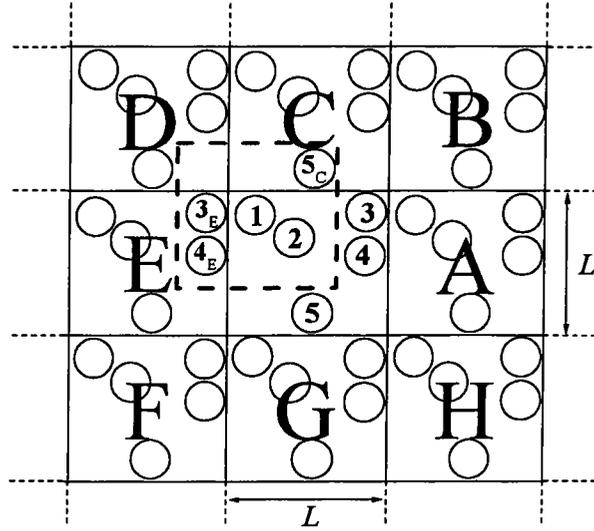


Figure 2.2: Convention de l'image minimum en dimension 2. La boîte de simulation centrale contient cinq particules. L'image minimum, en pointillés, construite autour de la particule 1, contient également cinq particules.

nécessite l'évaluation des distances $r_{ij} = \sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2}$ entre la particule i et toutes les autres particules $j \neq i$ de la boîte primitive (cf. section 2.3.3). L'application de la convention de l'image minimum consiste à redéfinir les composantes du vecteur \mathbf{r}_{ij} de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 x'_{ij} &= \begin{cases} x_{ij} - L & \text{si } x_{ij} > L/2, \\ x_{ij} & \text{si } 0 \leq x_{ij} \leq L/2, \\ x_{ij} + L & \text{si } x_{ij} < L/2, \end{cases} \\
 y'_{ij} &= \begin{cases} y_{ij} - L & \text{si } y_{ij} > L/2, \\ y_{ij} & \text{si } 0 \leq y_{ij} \leq L/2, \\ y_{ij} + L & \text{si } y_{ij} < L/2, \end{cases} \\
 z'_{ij} &= \begin{cases} z_{ij} - L & \text{si } z_{ij} > L/2, \\ z_{ij} & \text{si } 0 \leq z_{ij} \leq L/2, \\ z_{ij} + L & \text{si } z_{ij} < L/2. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Cette procédure peut être codée très efficacement dans un programme, comme l'ont proposé Hloucha *et al.* [46].

La convention de l'image minimum, qui est une conséquence directe des conditions aux limites périodiques, restreint en principe la méthode de dynamique moléculaire à l'utilisation d'interactions de courte portée³. Dans ce cas, la partie à longue distance du potentiel doit s'amortir au moins comme r_{ij}^{-d} , où d est la dimension de la boîte de simulation. Cette caractéristique permet de négliger les interactions au delà de quelques diamètres inter-particulaires et

³Pour traiter des potentiels de longue portée, comme les potentiels coulombiens, il faut introduire des méthodes particulières comme la sommation d'Ewald [6].

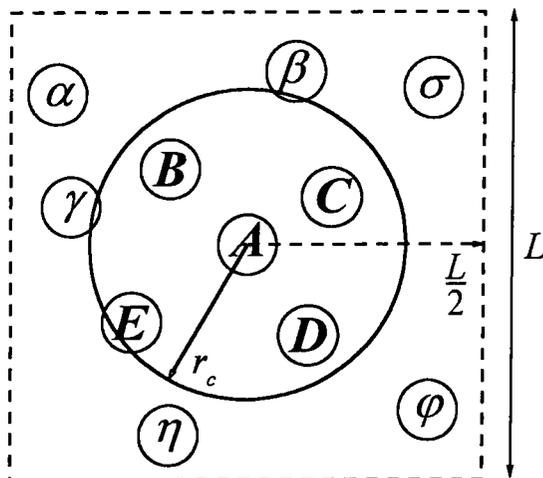


Figure 2.3: Matérialisation du rayon de coupure r_c en dimension 2. Le carré de côté L , en pointillés représentant l'image minimum, est centré sur la particule A qui n'interagit qu'avec les particules B, C, D et E . Les particules notées par des lettres grecques ne sont pas prises en compte dans le calcul des forces.

de définir un *rayon de coupure* r_c . La figure 2.3 matérialise le rayon d'action des interactions par un cercle de rayon r_c , centré sur la particule A : elle n'interagira qu'avec les particules B, C, D et E . En tout état de cause, r_c ne pourra pas dépasser la demi-longueur de boîte, soit $r_c \leq L/2$.

L'utilisation d'un rayon de coupure a au moins deux avantages. D'une part, le nombre de particules voisines à prendre en compte dans le calcul des forces est réduit d'un facteur $\frac{4}{3}\pi (r_c/L)^3$ environ, ce qui représente un gain substantiel en temps de calcul. D'autre part, il est un ingrédient essentiel de la parallélisation du programme de dynamique moléculaire, comme on le verra dans la section 2.4. Néanmoins, nous verrons dans la section 2.5 que certaines grandeurs thermodynamiques sont légèrement affectées par cette troncature et doivent être corrigées *a posteriori*.

2.3.2 Méthodes de différences finies

La résolution des équations du mouvement se fait habituellement de façon discrète en utilisant une méthode de différences finies. Le but de cette méthode est de déterminer la position et la vitesse de chaque particule à l'instant $t + \Delta t$ à partir de la position et de ses dérivées temporelles successives à l'instant t . La position \mathbf{r}_i de chaque particule i est développée en série de Taylor à l'instant t pour un accroissement Δt suffisamment petit :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \dots + \frac{d^n\mathbf{r}_i(t)}{dt^n} \frac{\Delta t^n}{n!} + \dots \quad (2.16)$$

La façon de tronquer et de recombinaer les termes de la série donne lieu à différentes méthodes. Le choix de telle ou telle méthode va dépendre des qualités que l'on attend de l'algorithme correspondant : il doit être rapide et demander peu de mémoire, il doit permettre l'utilisation d'un pas de temps relativement grand et être facile à programmer. Du point de vue de la physique, il doit également satisfaire aux principes de conservation et reproduire la trajectoire du système simulé de façon fidèle. Les méthodes de prédiction-correction et de Verlet sont les deux grandes classes des méthodes utilisées en dynamique moléculaire qui possèdent toutes ces qualités. Cependant, elles sont différentes d'un point de vue conceptuel puisque la méthode de prédiction-correction estime les positions aux instants futurs alors que les méthodes de Verlet utilisent un ou plusieurs pas précédents.

Le fait de devoir arrêter le calcul de la série à un certain rang entraîne inévitablement deux sources d'erreur distinctes : les erreurs de troncature et les erreurs d'arrondi. Les premières sont dominées par le premier terme de la série qui a été omis. Un algorithme sera qualifié d'ordre n si le terme en Δt^{n+1} a été négligé, ce qui permet d'identifier clairement cette erreur intrinsèque. Ainsi plus l'ordre de la méthode est élevé plus l'erreur de troncature sera faible. Les erreurs d'arrondi, incluent toutes les causes d'erreur dues à l'implémentation de l'algorithme sur machine, comme la mantisse avec laquelle les nombres sont représentés, l'ordre dans lequel sont effectués les calculs et comment le compilateur traite les opérations et les fonctions élaborées (exponentielles, logarithmes, racines carrées, etc.). La maîtrise de ces différentes sources d'erreurs, bien que difficile, est primordiale, puisque elles peuvent s'accumuler tout au long d'un calcul de dynamique moléculaire comportant parfois un nombre élevé de pas successifs. En définitive, la méthode de différences finies étant fixée, le problème essentiel réside dans le choix d'un pas Δt optimal. Un pas trop petit et le calcul est dominé par les erreurs d'arrondi alors que pour un pas trop grand il est dominé par les erreurs de troncature. Nous reviendrons sur le choix du pas de temps dans la section 2.5.

Algorithmes de prédiction-correction de Gear

Ce type d'algorithmes a été mis en oeuvre pour la première fois par Rahman [87], et les versions plus élaborées qui sont utilisées habituellement en dynamique moléculaire sont celles de Gear [40]. La démarche se décompose en trois étapes :

Etape 1 : A partir des valeurs initiales des positions et de leurs dérivées successives, on prédit les positions \mathbf{r}_i des particules et de leurs dérivées à l'instant $t + \Delta t$, en utilisant le dévelop-

pement en série de Taylor au cinquième ordre à l'instant t :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} \frac{\Delta t^4}{4!} \\ &\quad + \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5} \frac{\Delta t^5}{5!}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \Delta t + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} \frac{\Delta t^3}{3!} \\ &\quad + \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5} \frac{\Delta t^4}{4!}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} = \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \Delta t + \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5} \frac{\Delta t^3}{3!}, \quad (2.19)$$

$$\frac{d^3\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^3} = \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} \Delta t + \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5} \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.20)$$

$$\frac{d^4\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^4} = \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} + \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5} \Delta t, \quad (2.21)$$

$$\frac{d^5\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^5} = \frac{d^5\mathbf{r}_i(t)}{dt^5}. \quad (2.22)$$

Etape 2 : L'utilisation des positions et des vitesses prédites uniquement à l'aide des équations (2.17) à (2.22) ne donne pas la trajectoire réelle du système puisque les équations du mouvement n'ont pas été introduites. Il faut alors évaluer la force \mathbf{F}_i agissant sur chaque particule i à l'instant $t + \Delta t$ à l'aide des positions déjà prédites par (2.17).

Etape 3 : La connaissance des forces \mathbf{F}_i à l'instant $t + \Delta t$ permet de corriger les accélérations prédites par la relation (2.19) à l'étape 1. Le terme :

$$\Delta\gamma = \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} - \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m}, \quad (2.23)$$

vient corriger la prédiction des positions et de leurs dérivées successives de la manière suivante :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \alpha_0 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.24)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} \Delta t = \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} \Delta t + \alpha_1 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.25)$$

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} = \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \alpha_2 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.26)$$

$$\frac{d^3\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} = \frac{d^3\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \alpha_3 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.27)$$

$$\frac{d^4\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^4} \frac{\Delta t^4}{4!} = \frac{d^4\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^4} \frac{\Delta t^4}{4!} + \alpha_4 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}, \quad (2.28)$$

$$\frac{d^5\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^5} \frac{\Delta t^5}{5!} = \frac{d^5\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^5} \frac{\Delta t^5}{5!} + \alpha_5 \Delta\gamma \frac{\Delta t^2}{2!}. \quad (2.29)$$

Il est possible de réduire l'ordre q des développements de Taylor jusqu'à 3, en tronquant les relations (2.17) à (2.20) et en omettant les relations (2.21) et (2.22). Il existe donc trois algorithmes différents, appelés *Gear3*, *Gear4* et *Gear5*, suivant l'ordre q utilisé. Les valeurs des α_i pour ces trois variantes sont données dans le tableau 2.1.

	$q = 3$	$q = 4$	$q = 5$
α_0	1/6	19/120	3/16
α_1	5/6	3/4	251/360
α_2	1	1	1
α_3	1/3	1/2	11/18
α_4	—	1/12	1/6
α_5	—	—	1/60

Tableau 2.1: Valeurs des paramètres α_i , elles sont tirées du livre de Gear [40], sauf α_0 qui prend la valeur 3/16 pour $q = 5$ [44].

Algorithmes de Verlet

La méthode de résolution des équations du mouvement mise en oeuvre par Verlet [112] en 1967 consiste à utiliser le développement de Taylor des positions \mathbf{r}_i aux instants $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ à l'ordre 3 :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4), \quad (2.30)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2!} - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4), \quad (2.31)$$

dans lesquels les dérivées première et seconde de la position sont assimilées d'emblée à la vitesse et à l'accélération de la particule i à l'instant t :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m}\mathbf{F}_i(t), \quad (2.33)$$

contrairement aux algorithmes de Gear. En additionnant les deux relations (2.30) et (2.31), les positions à l'instant $t + \Delta t$ deviennent :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.34)$$

Il est à noter que cet algorithme ne fait pas intervenir les vitesses pour évaluer les pas successifs de la trajectoire. Cependant, elles sont nécessaires pour le calcul de l'énergie cinétique par exemple, et elles doivent être recalculées à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{1}{2\Delta t}(\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)). \quad (2.35)$$

L'erreur de troncature de cet algorithme est de l'ordre de Δt^4 pour les positions et de l'ordre Δt^2 pour les vitesses. Outre le problème des vitesses, l'inconvénient majeur de cette méthode est le démarrage de l'algorithme qui nécessite deux jeux de positions à des instants successifs.

Plusieurs améliorations à cette première formulation de Verlet ont été proposées. L'une d'entre elles, appelée *leap-frog* (saute-mouton) [47, 85], fait intervenir des demi-pas $\Delta t/2$ dans les vitesses de la façon suivante :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} \Delta t, \quad (2.36)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t - \frac{\Delta t}{2})}{dt} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \Delta t. \quad (2.37)$$

Les positions et les accélérations dans cet algorithme sont décalées de celle des vitesses d'un demi-pas à chaque fois, d'où le nom de saute-mouton. Encore une fois, dans cet algorithme il faut évaluer les vitesses à chaque pas en Δt en utilisant l'équation supplémentaire :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{1}{2} \left[\frac{d\mathbf{r}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} + \frac{d\mathbf{r}_i(t - \frac{\Delta t}{2})}{dt} \right], \quad (2.38)$$

afin de disposer des vitesses aux mêmes instants que les positions.

Une autre amélioration, appelée *algorithme de Verlet sous forme des vitesses* a été proposée par Swope *et al.* [105]. Le développement de Taylor des positions \mathbf{r}_i est réalisé aux instants $t + \Delta t$ et $t + 2\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (2.39)$$

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2}. \quad (2.40)$$

L'addition de ces deux relations donne :

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} \Delta t + \left[\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (2.41)$$

que nous pouvons réécrire comme :

$$\frac{\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \left[\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t}{2}, \quad (2.42)$$

et finalement

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \left[\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t}{2}. \quad (2.43)$$

Cette fois-ci, les vitesses à l'instant $t + \Delta t$ dépendent des accélérations à la fois à l'instant t et à l'instant $t + \Delta t$. L'algorithme peut se décomposer comme suit :

Etape 1 : Calcul des positions à l'instant $t + \Delta t$ à l'aide des relations (2.32), (2.33) et (2.39), soit :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \frac{\Delta t^2}{2}. \quad (2.44)$$

Etape 2 : Evaluation des vitesses partielles par la relation (2.43) privée du dernier terme :

$$\mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) \Delta t}{m} \frac{\Delta t}{2}. \quad (2.45)$$

Etape 3 : Calcul de la force $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ agissant sur chaque particule i à l'instant $t + \Delta t$ avec les nouvelles positions calculées à l'étape 1.

Etape 4 : Calcul des vitesses complètes à l'instant $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i^p(t + \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) \Delta t}{m} \frac{\Delta t}{2}. \quad (2.46)$$

La particularité de cet algorithme réside dans le calcul des vitesses en deux étapes. Dans la première, les vitesses sont évaluées en utilisant les accélérations à l'instant t déjà calculées au pas précédent, puis dans la seconde, les vitesses sont complétées après le calcul des forces à l'instant $t + \Delta t$. Les avantages et les inconvénients respectifs des algorithmes de Gear à l'ordre 5 et de Verlet sous forme des vitesses ont été discutés par Berendsen et van Gunsteren [17], nous avons néanmoins choisi l'algorithme de Verlet sous forme de vitesses pour les raisons suivantes, qui le rendent très attractif : (i) stabilité numérique pour des pas de temps assez grands, (ii) simplicité de programmation et (iii) besoins modestes en mémoire.

2.3.3 Calcul des forces

L'intégration des équations du mouvement nécessite le calcul de la résultante des forces appliquée à chacune des particules i de la boîte de simulation :

$$\mathbf{F}_i = -\text{grad}_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}_N = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}_N, \quad (2.47)$$

où \mathbf{r}_i désigne le vecteur position de i et \mathcal{U}_N l'énergie potentielle du système. En l'absence d'un champ externe, \mathcal{U}_N prend la forme (1.28) donnée dans le premier chapitre. Le terme prépondérant de \mathcal{U}_N est :

$$U_2 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N u_2(r_{ij}), \quad (2.48)$$

où u_2 est un potentiel de paire et $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. Le terme suivant :

$$U_3 = \frac{1}{6} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq j \neq i}^N u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}), \quad (2.49)$$

fait intervenir une somme de potentiels à trois corps, u_3 . Les termes d'ordres supérieurs ne seront pas pris en compte dans ce travail. Ainsi, dans nos calculs de dynamique moléculaire, l'énergie potentielle des N particules sera mise sous la forme :

$$\mathcal{U}_N = U_2 + U_3. \quad (2.50)$$

Dans le cas où l'énergie potentielle ne contient que la contribution à deux corps U_2 , la force \mathbf{F}_i se réduit à :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_2 = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (2.51)$$

où \mathbf{F}_{ij} est la force provenant uniquement de la particule j et dont l'expression est :

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{\partial u_2(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (2.52)$$

puisque $\partial r_{ij} / \partial \mathbf{r}_i = -\mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$ (cf. annexe A). En appliquant le principe de l'action et de la réaction (2.4), \mathbf{F}_{ji} est directement déduite de \mathbf{F}_{ij} . En conséquence, il n'y a qu'une force à évaluer pour chaque paire (i, j) .

Si l'énergie potentielle contient également la contribution à trois corps U_3 , la force \mathbf{F}_i prend la forme plus générale suivante :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \sum_{j \neq k \neq i}^N \mathbf{F}_{i,jk}, \quad (2.53)$$

où $\mathbf{F}_{i,jk}$ est la contribution à trois corps provenant de la paire de particules (j, k) qui s'écrit :

$$\mathbf{F}_{i,jk} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.54)$$

avec $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ comme précédemment, $r_{ik} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|$ et $r_{jk} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$. La force $\mathbf{F}_{i,jk}$ est déterminée à partir de la différentielle totale de u_3 , il vient alors :

$$\mathbf{F}_{i,jk} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{jk}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.55)$$

De même pour les forces $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ du même triplet (i, j, k) :

$$\mathbf{F}_{j,ik} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{jk}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad (2.56)$$

$$\mathbf{F}_{k,ij} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{jk}} \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_k}. \quad (2.57)$$

Le calcul des gradients des positions conduit aux vecteurs unitaires \mathbf{e}_{ij} , \mathbf{e}_{ik} et \mathbf{e}_{jk} portés par les côtés du triangle (i, j, k) , comme l'indique la figure 2.4. En effet, il est montré en annexe A que :

$$-\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \equiv \mathbf{e}_{ij}, \quad (2.58)$$

$$-\frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \equiv \mathbf{e}_{ik}, \quad (2.59)$$

$$-\frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \equiv \mathbf{e}_{jk}, \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{0}. \quad (2.61)$$

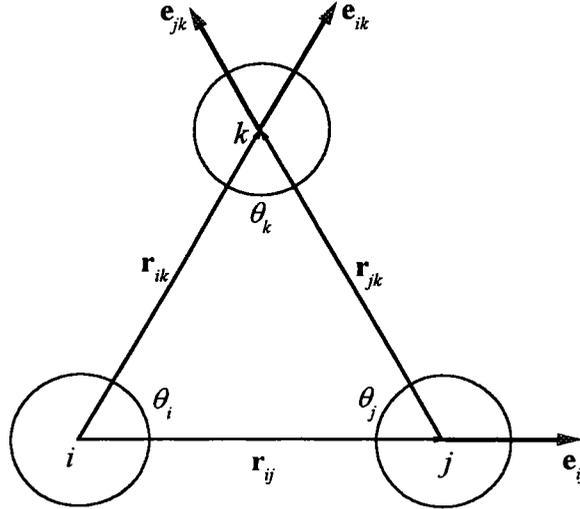


Figure 2.4: Vecteurs unitaires \mathbf{e}_{ij} , \mathbf{e}_{ik} et \mathbf{e}_{jk} dans un triangle formé par un triplet (i, j, k) de particules séparées par des distances r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} . θ_i , θ_j et θ_k sont les angles aux sommets i , j et k , respectivement.

Il apparaît que $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ peuvent se décomposer suivant deux directions uniquement :

$$\mathbf{F}_{i,jk} = \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ij}} \mathbf{e}_{ij} + \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ik}} \mathbf{e}_{ik}, \quad (2.62)$$

$$\mathbf{F}_{j,ik} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ij}} \mathbf{e}_{ij} + \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{jk}} \mathbf{e}_{jk}, \quad (2.63)$$

$$\mathbf{F}_{k,ij} = -\frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{ik}} \mathbf{e}_{ik} - \frac{\partial u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial r_{jk}} \mathbf{e}_{jk}. \quad (2.64)$$

En vertu de la relation (2.5), chacune des forces $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ du triplet (i, j, k) peut-être déduite directement des deux autres.

Les modèles d'Aziz-Slaman (AS), auquel on adjoint le potentiel d'Axilrod-Teller (AT), et de Stillinger-Weber (SW), qui ont été présentés dans le premier chapitre contiennent tous deux une contribution à trois corps. Leur inclusion dans un programme de dynamique moléculaire de façon optimisée a nécessité un calcul de forces spécifique, que nous allons exposer ci-dessous.

Modèle pour les gaz rares (AS+AT)

Rappelons ici que ce modèle est construit à partir du potentiel à deux corps proposé par Aziz et Slaman [13] :

$$u_2(r_{ij}) = A \exp(-\alpha r_{ij} + \beta r_{ij}^2) - G(r_{ij}) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{r_{ij}^{2j+6}}, \quad (2.65)$$

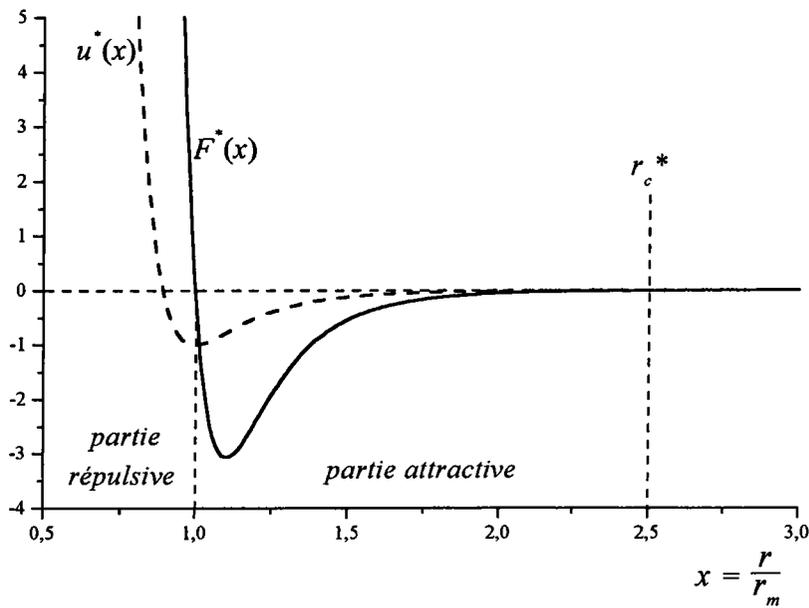


Figure 2.5: La force (trait plein) dérivée du potentiel AS (pointillés). $r_c = 2.5r_m$ est le rayon de coupure au-delà duquel la force $F^* = Fr_m/\varepsilon$ et le potentiel $u^* = u/\varepsilon$ sont négligeables. Le paramètre r_m correspond au minimum du potentiel.

avec

$$G(r_{ij}) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D}{r_{ij}} - 1 \right)^2 \right] & \text{si } r_{ij} < D, \\ 1 & \text{si } r_{ij} \geq D, \end{cases} \quad (2.66)$$

et du potentiel à trois corps d'Axilrod-Teller [12], qui rend compte des interactions triple-dipôle :

$$u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = \nu_3 \frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}, \quad (2.67)$$

où les angles θ_i , θ_j et θ_k sont les angles aux sommets du triangle (i, j, k) , comme l'indique la figure 2.4. Les valeurs des paramètres de u_2 et u_3 , définis dans le premier chapitre, sont donnés en annexe I. Dans l'expression (2.52), la dérivée du potentiel d'Aziz-Slaman s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} &= A \exp(-\alpha r_{ij} + \beta r_{ij}^2) (-\alpha + 2\beta r_{ij}) + G(r_{ij}) \sum_{j=0}^2 (2j+6) \frac{C_{2j+6}}{r_{ij}^{2j+7}} \\ &\quad - \frac{2D}{r_{ij}^2} \left(\frac{D}{r_{ij}} - 1 \right) G(r_{ij}) [1 - H(r_{ij} - D)] \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{r_{ij}^{2j+6}}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

où $H(r)$ représente la fonction de Heaviside.

La figure 2.5 montre l'allure du potentiel d'Aziz-Slaman et de la force obtenue par la relation précédente. Ce potentiel étant de courte portée, l'utilisation d'un rayon de coupure r_c se justifie

et n'altère pas les calculs de simulation de façon significative. En effet, pour $r_c = 2.5r_m$, le potentiel ($u_2(r_c) \simeq -0.004\varepsilon$) et la force ($F(r_c) \simeq -0.011\varepsilon/r_m$) prennent des valeurs négligeables. Le paramètre r_m correspond au minimum du potentiel.

Pour obtenir les forces à trois corps $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ d'un triplet (i, j, k) , déduites du potentiel d'Axilrod-Teller, calculons en premier lieu toutes les dérivées partielles de $u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$:

$$\frac{\partial u_3}{\partial r_{ij}} = \frac{-3}{r_{ij}} u_3 - \left(u_3 - \frac{\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \right) \left[\frac{2}{r_{ij}} + \frac{r_{ij}}{r_{ik} r_{jk} \cos \theta_k} - \frac{1}{r_{ik} \cos \theta_i} - \frac{1}{r_{jk} \cos \theta_j} \right], \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial u_3}{\partial r_{ik}} = \frac{-3}{r_{ik}} u_3 - \left(u_3 - \frac{\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \right) \left[\frac{2}{r_{ik}} + \frac{r_{ik}}{r_{ij} r_{jk} \cos \theta_j} - \frac{1}{r_{jk} \cos \theta_k} - \frac{1}{r_{ij} \cos \theta_i} \right], \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial u_3}{\partial r_{jk}} = \frac{-3}{r_{jk}} u_3 - \left(u_3 - \frac{\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \right) \left[\frac{2}{r_{jk}} + \frac{r_{jk}}{r_{ij} r_{ik} \cos \theta_i} - \frac{1}{r_{ij} \cos \theta_j} - \frac{1}{r_{ik} \cos \theta_k} \right]. \quad (2.71)$$

Par suite, les forces $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ sont obtenues en remplaçant les expressions (2.69), (2.70) et (2.71) dans les relations (2.62), (2.63) et (2.64). Le potentiel u_3 s'écrit en fonction des distances entre les particules et des angles θ_i , θ_j et θ_k du triangle (i, j, k) . En dynamique moléculaire, il n'est pas judicieux de calculer directement les fonctions trigonométriques, trop coûteuses en temps de calcul. Il est préférable de les exprimer en fonction des distances en utilisant les relations usuelles dans le triangle :

$$\cos \theta_i = \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ik}}, \quad (2.72)$$

$$\cos \theta_j = \frac{r_{ij}^2 - r_{ik}^2 + r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{jk}}, \quad (2.73)$$

$$\cos \theta_k = \frac{-r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ik}r_{jk}}. \quad (2.74)$$

Ainsi, le potentiel u_3 et les forces qui en découlent s'expriment exclusivement en fonction de r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} et leurs expressions développées se trouvent en annexe D.1. Le potentiel AT, qui s'amortit en r_{ij}^{-9} , prend des valeurs très faibles en $2.5r_m$. Ceci nous permet d'utiliser un rayon de coupure unique pour les potentiels AS et AT.

Modèle de Stillinger-Weber pour le silicium et le germanium

Ce modèle est composé d'un potentiel à deux corps :

$$u_2(r_{ij}) = \begin{cases} A \left(B r_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q} \right) \exp \left[(r_{ij} - a)^{-1} \right] & \text{si } r_{ij} < a, \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq a, \end{cases} \quad (2.75)$$

et d'un potentiel à trois corps :

$$u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k), \quad (2.76)$$

où

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) = \lambda \exp \left[\gamma (r_{ij} - a)^{-1} + \gamma (r_{ik} - a)^{-1} \right] \times \left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i \right)^2. \quad (2.77)$$

La force à deux corps du potentiel de Stillinger-Weber se calcule également par (2.52) et elle s'exprime comme suit :

$$\frac{du_2(r_{ij})}{dr_{ij}} = \left[A \left(-pB r_{ij}^{-p-1} + q r_{ij}^{-q-1} \right) \exp \left[(r_{ij} - a)^{-1} \right] - u_2(r_{ij}) (r_{ij} - a)^{-2} \right] \mathbf{e}_{ij}. \quad (2.78)$$

La force à trois corps du potentiel de Stillinger-Weber nécessite aussi l'évaluation des trois dérivées partielles de u_3 . Comme u_3 est la somme de trois fonctions h avec des variables différentes dans chacune d'elles, le calcul est fastidieux. En effet, il faut transformer u_3 à l'aide des équations de passage (2.72), (2.73) et (2.74) avant d'effectuer les dérivations. Une méthode plus astucieuse et élégante consiste à conserver les variables initiales des fonctions h , ainsi :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{i,jk} &= -\frac{\partial u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &= -\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial h(r_{ik}, r_{kj}, \theta_k)}{\partial \mathbf{r}_i}, \end{aligned} \quad (2.79)$$

avec

$$\begin{aligned} -\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial r_{ik}} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &\quad - \frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \cos \theta_i} \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Il est montré en annexe C que :

$$-\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial r_j} + \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial r_k}, \quad (2.81)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial r_j} = \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{e}_{ik} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \mathbf{e}_{ij}, \quad (2.82)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial r_k} = \frac{1}{r_{ik}} \mathbf{e}_{ij} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \mathbf{e}_{ik}. \quad (2.83)$$

A l'aide des relations (2.58) et (2.59) :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left[\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \cos \theta_i} \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \right) \right] \mathbf{e}_{ij} \\ &\quad + \left[\frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial r_{ik}} + \frac{\partial h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\partial \cos \theta_i} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right) \right] \mathbf{e}_{ik}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Le deuxième terme et le troisième terme de (2.79) s'écrivent de façon similaire :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left[\frac{\partial h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \cos \theta_j}{\partial \cos \theta_j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \mathbf{e}_{ij} \\ &\quad - \frac{\partial h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\partial \cos \theta_j} \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{e}_{jk}, \end{aligned} \quad (2.85)$$

et

$$\begin{aligned} -\frac{\partial h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k)}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left[\frac{\partial h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k)}{\partial r_{ik}} - \frac{\partial h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \cos \theta_k}{\partial \cos \theta_k} \frac{1}{r_{ik}} \right] \mathbf{e}_{ik} \\ &\quad + \frac{\partial h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k)}{\partial \cos \theta_k} \frac{1}{r_{ik}} \mathbf{e}_{jk}. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Le regroupement des expressions (2.84), (2.85) et (2.86) et le calcul explicite des dérivées partielles des trois fonctions h donne $\mathbf{F}_{i,jk}$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{i,jk} = & \left[\frac{-\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right)} \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \right) \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ij} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right)} \frac{\cos \theta_j}{r_{ij}} \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{-\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right)} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right) \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right)} \frac{\cos \theta_k}{r_{ik}} \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[\frac{h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right) r_{ij}} - \frac{h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right) r_{ik}} \right] \mathbf{e}_{jk}. \tag{2.87}
\end{aligned}$$

Les deux autres forces $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ du triangle (i, j, k) s'obtiennent par la même démarche et ont les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{j,ik} = & \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} - \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right)} \left(\frac{1}{r_{jk}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{ij}} \right) \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right)} \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ij} \\
& - \left[\frac{h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right) r_{ij}} - \frac{h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right) r_{jk}} \right] \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} - \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right)} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \right) \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{jk} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right)} \frac{\cos \theta_k}{r_{jk}} \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{jk}, \tag{2.88}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{k,ij} = & - \left[\frac{h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right) r_{ik}} - \frac{h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) 2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right) r_{jk}} \right] \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} - \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right)} \left(\frac{1}{r_{jk}} - \frac{\cos \theta_k}{r_{ik}} \right) \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{ik} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_i\right)} \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ik} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} - \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_k\right)} \left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_k}{r_{jk}} \right) \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{jk} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} + \frac{2}{\left(\frac{1}{3} + \cos \theta_j\right)} \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{jk}. \tag{2.89}
\end{aligned}$$

Dans le programme de dynamique moléculaire, les cosinus sont transformés en utilisant les relations (2.72), (2.73) et (2.74). Les expressions développées de ces forces peuvent être consultées en annexe D.2. Le modèle SW ne pose pas le problème du choix du rayon de coupure puisque u_2 et u_3 s'annulent en $a = 1.8r_m$.

2.3.4 Méthodes d'ordre N

A ce stade, tous les ingrédients nécessaires à l'exécution d'un programme de base de dynamique moléculaire sont rassemblés. Il apparaît clairement que l'évaluation des forces représente la part essentielle du calcul d'un pas de simulation (90 à 99% du temps). En effet, chacune des N particules de la boîte de simulation interagit *a priori* avec les $(N - 1)$ autres, ce qui nécessite de comptabiliser $N(N - 1)$ paires pour un potentiel à deux corps et $N(N - 1)(N - 2)$ triplets pour un potentiel à trois corps. Finalement le temps de calcul évolue respectivement en $O(N^2)$ et $O(N^3)$ à mesure que le nombre N de particules croît. La troisième loi de Newton, qui se traduit par les relations (2.4) et (2.5), réduit de moitié, environ, le nombre de termes de forces à calculer. De même, l'utilisation d'un rayon de coupure r_c permet de le réduire encore d'avantage, comme nous l'avons vu dans la section précédente. Toutefois, cela ne change rien à la complexité de l'algorithme de dynamique moléculaire, qui devient rapidement impraticable si l'on désire augmenter N . Les méthodes des *listes de Verlet* et les *cellules liées* sont les deux techniques principales qui permettent de rendre linéaire ($O(N)$) la complexité de l'algorithme. Nous exposons ici les versions que nous avons utilisées dans nos codes, bien qu'il existe de nombreuses variantes dont certaines combinent les deux techniques [76].

Méthode des listes de Verlet

Cette méthode, proposée par Verlet [112], part du principe que l'environnement d'une particule ne change pas à chaque pas de temps de la simulation, et qu'elle va de ce fait interagir avec les mêmes particules durant une certaine période. Il s'agit alors de construire et de mettre à jour régulièrement une liste de voisines. En pratique, on sauvegarde dans un tableau les numéros des particules situées dans une sphère de rayon r_L légèrement supérieur au rayon de coupure r_c , centrée sur chaque particule. Par exemple, la figure 2.6 montre que la liste de la particule i est constituée des particules $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \lambda_i, \eta_i$ et μ_i . Le calcul de la force se fait à partir de cette liste : les particules à prendre en compte sont α_i, β_i et γ_i , qui sont séparées de la particule i de distances inférieures au rayon de coupure r_c . Les listes sont renouvelées automatiquement chaque fois qu'une particule sort de la sphère de rayon r_L ou qu'une nouvelle y entre. Sur l'ensemble d'une simulation ces remises à jour se font en moyenne tous les 10 pas de simulation et coûtent environ 30% du temps total.

Le rayon r_L est un paramètre qu'il faut choisir judicieusement. En principe, il peut prendre des valeurs allant du rayon de coupure r_c à la demi-longueur de boîte $L/2$. Thompson [108] a montré qu'une valeur optimale est comprise entre $r_c + 0.3r_m$ et $r_c + 0.5r_m$. Une valeur plus petite conduit à un renouvellement trop fréquent des listes de Verlet, tandis qu'une valeur plus grande diminue nettement l'efficacité de la méthode, chaque particule étant entourée d'un nombre trop

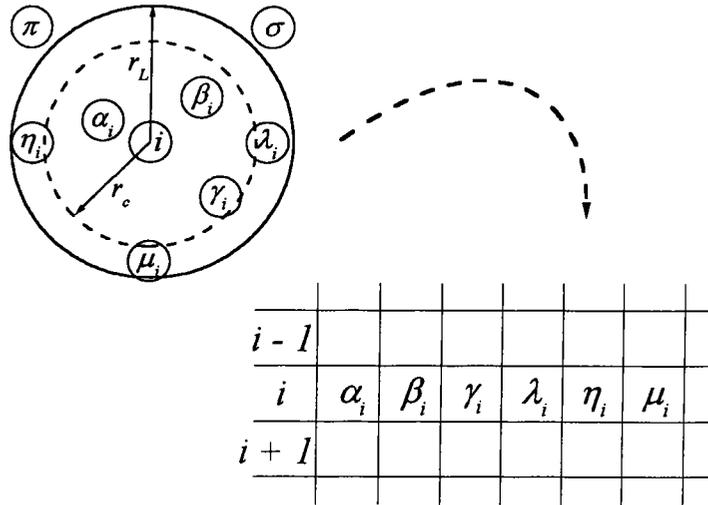


Figure 2.6: Liste de Verlet pour la particule i . Elle contient les particules $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \lambda_i, \eta_i$ et μ_i , dont les distances par rapport à la particule i sont inférieures au rayon r_L . En revanche, les particules π et σ n'y sont pas. Seules les particules α_i, β_i et γ_i de la liste vont interagir avec la particule i car leurs distances par rapport à i sont inférieures au rayon de coupure r_c .

élevé de voisins dans sa liste qui n'interagissent pas. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la taille des tableaux qui croît proportionnellement à N et qui peut atteindre au total 10^5 entiers quand $N = 1000$ aux densités caractéristiques du liquide.

L'extension des listes de Verlet aux potentiels à trois corps se fait sans difficulté. On procède à la construction d'une nouvelle liste pour chaque paire de particules (i, j) . Cette liste contient les numéros des voisins susceptibles de former un triplet à prendre en compte dans le calcul des forces. Elles sont contenues dans un volume qui est la réunion des deux sphères de rayon r_L centrées sur i et j , respectivement. Nous avons mis en œuvre cette méthode dans les versions séquentielles de nos programmes de dynamique moléculaire. Nous n'avons pas connaissance de son exposé explicite dans la littérature, mais nous sommes convaincus qu'elle est pratiquée couramment.

Méthode des cellules liées (linked cells)

Cette méthode, décrite par Quentrec et Brot [86] et par Hockney et Eastwood [48], est élégante et évite l'inconvénient de la taille prohibitive des listes dans la méthode de Verlet. De plus, elle se prête naturellement à la parallélisation de l'algorithme de dynamique moléculaire exposée dans la section 2.4. Elle consiste à décomposer la boîte de simulation de côté L en un nombre entier de cellules cubiques de côté D . La longueur D doit être légèrement supérieur au rayon r_c , soit :

$$D = r_c + \delta, \quad (2.90)$$

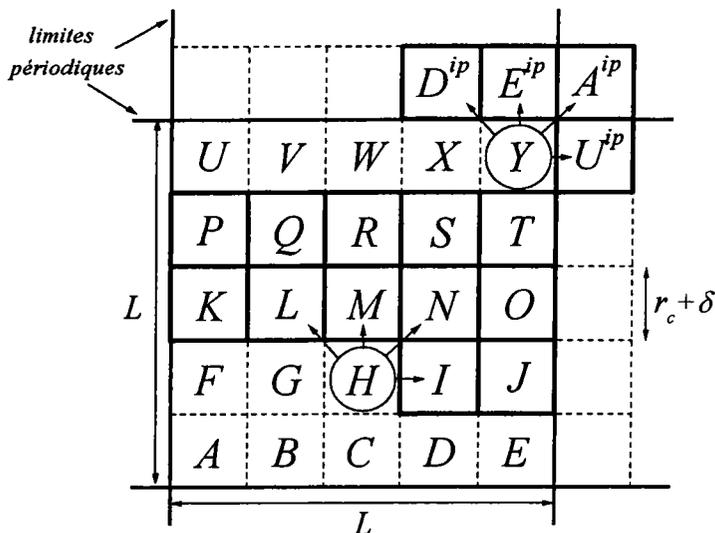


Figure 2.7: Représentation, en deux dimensions, de la décomposition d'une boîte de simulation cubique de côté L en des cellules cubiques. Les bords périodiques sont présentés en trait gras. La cellule notée A^{ip} est l'image périodique de la cellule A .

avec $\delta \ll r_c$. Avant le démarrage de la simulation, chaque cellule est numérotée et une liste définitive de cellules voisines est établie pour effectuer le calcul des forces, compte tenu de la troisième loi de Newton.

La figure 2.7 illustre cette décomposition et la construction des listes de cellules voisines. La boîte de simulation, représentée en deux dimensions, est décomposée en 25 cellules notées de A à Y . Chaque cellule est entourée de 8 voisines, sachant qu'il y a des conditions périodiques aux limites. En principe, les particules de cette cellule interagissent entre elles et également avec celles des 8 cellules voisines, puisque ces dernières ont une taille légèrement supérieure à r_c . L'application du principe de l'action et de la réaction réduit le nombre de cellules voisines à 4. Par exemple, la liste de cellules liées à H est constituée de I, L, M et N , tandis que celle de la cellule Y est constituée des images périodiques de A, D, E et U . En dimension 3, la liste de chaque cellule en contient 13.

A chaque pas de simulation, les particules sont affectées à une nouvelle cellule A, B, C , etc., en fonction de leur position dans la boîte de simulation (cette opération est très rapide). Le calcul des interactions se fait ensuite au moyen d'une boucle générale sur toutes les cellules (de A à Y). La force qui s'exerce sur une particule située dans H provient de toutes les autres de H , d'une part, et de celles de I, L, M et N , d'autre part. On comprend bien, sur cet exemple, qu'il n'est pas nécessaire de comptabiliser les forces provenant des particules de B , par exemple. En effet, elles ont déjà été calculées, H étant dans la liste des cellules liées à B .

La prise en compte des interactions à trois corps dans cette méthode nécessite la construction d'une liste de cellules liées supplémentaire à chacune d'elles. La figure 2.7 montre que la nouvelle

liste pour H est constituée des 12 cellules $I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S$ et T . En dimension 3, le nombre des cellules de cette liste est 62. Le principe du calcul des forces est similaire à celui des deux corps, avec une double boucle sur les cellules de cette liste. Par exemple, si une particule i se trouve dans H , tous les triplets (i, j, k) candidats au calcul des forces correspondent aux situations suivantes :

1. les deux particules j et k sont dans H ,
2. les deux particules j et k sont dans I, N, M ou L ,
3. les particules j et k sont dans deux cellules différentes parmi I, N, M et L ,
4. la particule j est dans I, L, M ou N , et k est dans J, K, O, P, Q, R, S ou T .

En définitive, les triplets sélectionnés sont ceux dont deux des trois distances r_{ij} , r_{jk} , et r_{ik} sont inférieures au rayon de coupure r_c .

La méthode des cellules liées est plus avantageuse que celle des listes de Verlet : elle est peu gourmande en mémoire et coûte moins de 1% du temps total de la simulation. De plus, le concept de décomposition de domaine sur lequel elle repose est aussi celui de l'algorithme parallèle de notre programme de DM.

2.4 Algorithmes parallèles de la dynamique moléculaire

2.4.1 Remarques préliminaires

Nous avons vu dans la section précédente que la complexité d'un algorithme de dynamique moléculaire est en $O(N)$. Néanmoins, le temps de calcul reste encore trop important lorsque les simulations avec plusieurs milliers de particules sont exécutées sur un nombre de pas de temps approchant le million. Pour réaliser des études systématiques sur une boîte de simulation, relativement, de grande taille, il est nécessaire de réduire davantage le temps de calcul. Les années quatre-vingt-dix ont vu l'avènement d'une nouvelle génération d'ordinateurs dits à *mémoires distribuées*, comme l'IBM SP, qui mettent en œuvre plusieurs processeurs, comme le montre la figure 2.8. Ces derniers ont chacun une mémoire propre et exécutent simultanément des séquences d'instructions. Pour profiter de cette technologie, il faut décomposer les algorithmes de calcul séquentiels en tâches indépendantes qui seront allouées aux différents processeurs de la machine. Il en résulte un nouveau type d'algorithmes appelés *algorithmes parallèles* dont l'implémentation nécessite l'utilisation d'interfaces de programmation spécialisées comme PVM (Parallel Virtual Machine), MPI (Message Passing Interface) ou OpenMP (Open Multi Processing).

Il existe plusieurs modèles de construction d'algorithmes parallèles. L'un des plus courants est le modèle *maître-esclave* dans lequel deux codes sont élaborés, le premier est exécuté sur un processeur appelé *maître*, et le second sur tous les autres processeurs appelés *esclaves*. Le maître a pour rôle de gérer l'exécution globale de l'algorithme. Il lance les processus esclaves puis centralise et répercute les résultats en cours d'exécution. En effet, les résultats des tâches

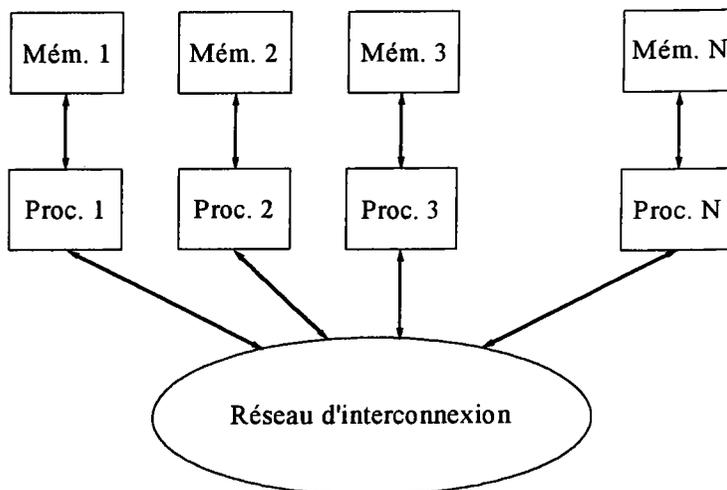


Figure 2.8: Schéma d'une machine à mémoire distribuée.

distribuées sur les différents processeurs doivent être communiqués à des moments précis de l'algorithme, soit pour échanger des informations utiles à tout ou à une partie des autres processeurs, soit pour reconstituer le calcul global. Le modèle qui nous intéresse pour la dynamique moléculaire est une variante du précédent, appelé *SPMD* (Single Program Multiple Data). Il consiste à construire un code unique pour tous les processeurs, mais il agit de manière différente selon qu'il est exécuté par le processeur maître ou par un processeur esclave. En fait, durant la plus grande partie de l'exécution du programme parallèle, le maître effectue les mêmes tâches que les esclaves.

Deux éléments décisifs entrent dans la construction d'un programme parallèle performant : les communications et le partage efficace du calcul entre les différents processeurs. Un nombre de communications trop important ainsi qu'un mauvais équilibrage de la charge de calcul peuvent parfois réduire de façon importante l'efficacité du programme. Pour un algorithme parallèle, mettant en œuvre un nombre P de processeurs, l'efficacité R est le rapport entre le temps d'exécution t_1 de l'algorithme séquentiel dont il est issu et P fois le temps d'exécution t_P en parallèle, soit :

$$R = \frac{t_1}{Pt_P}. \quad (2.91)$$

Le gain idéal vers lequel on essaie de tendre en parallélisant un programme, et qui correspond à $R = 1$, est de diviser le temps de calcul séquentiel par le nombre de processeurs soit t_1/P . En fait, les temps de communication n'étant jamais nuls, ce gain idéal ne peut être atteint. Il est alors facile de voir que la complexité d'un algorithme parallèle est en $O(N/P)$ si la version séquentielle est en $O(N)$.

2.4.2 Méthode de décomposition spatiale et schémas de communication

Rappelons les caractéristiques principales, de notre algorithme de DM, présentées au cours de ce chapitre. Il est fondé sur l'utilisation d'un rayon de coupure, qui limite l'emploi de cet algorithme aux systèmes dont les interactions sont de courte portée. Le calcul des forces à deux ou à trois corps fait appel à une décomposition spatiale de la boîte de simulation en cellules liées. Par ailleurs, l'utilisation de conditions périodiques aux limites autorise un déplacement important des particules lors de la simulation. Enfin, il ne nécessite pas une quantité de mémoire importante même lorsque le nombre N de particules devient grand, car il ne requiert que le stockage des positions, des vitesses et des forces de chaque particule à un instant t . Les structures de données annexes nécessaires au fonctionnement du programme sont de petite taille en rapport.

Il existe de nombreuses variantes d'algorithmes parallèles pour la dynamique moléculaire, mais elles sont souvent spécifiques aux machines utilisées. Toutefois, toutes peuvent être rangées dans trois catégories : la décomposition atomique, la décomposition des forces et la décomposition spatiale. Leurs mérites respectifs ont été examinés par Plimpton [84]. A l'heure actuelle, la décomposition spatiale est la méthode la plus communément utilisée [23, 88, 89, 90, 91].

Afin de choisir une méthode de décomposition adaptée aux problèmes physiques qui nous occupent dans ce mémoire, deux paramètres sont déterminants : la taille et la durée de la simulation. Notons que ces paramètres doivent satisfaire en premier lieu à nos exigences de précision sur les propriétés calculées, comme on le verra dans la section 2.5. La taille du système à simuler est directement reliée au nombre N de particules et donc au volume $V = L^3$. Comme le rayon de coupure des interactions définit la taille des cellules liées par la relation (2.90), le volume V est subdivisé en un certain nombre de cellules qui conditionne le nombre P de processeurs à utiliser. En général, pour les fluides denses une valeur de N de l'ordre de 10^4 est suffisante. Le rayon de coupure des interactions habituellement utilisé ne dépassant pas 2.5 diamètres atomiques, nous estimons que 8 processeurs suffisent pour la grande majorité de nos simulations.

Le deuxième paramètre est la durée de la simulation qui est directement relié au temps caractéristique du système $\tau = r_m(m/\varepsilon)^{1/2}$. Compte tenu du pas de temps Δt défini dans la méthode de différence finie, cette durée d'observation du système conditionne le nombre de pas à effectuer. Pour les liquides, les particules peuvent parfois traverser des distances correspondant à plusieurs fois le côté L de la boîte de simulation puisque les atomes ou les molécules diffusent linéairement avec le temps. En conséquence, au bout d'un temps relativement bref, deux particules initialement voisines peuvent être séparées par une distance supérieure au rayon de coupure r_c , et n'interagiront plus. Il n'est donc pas judicieux d'affecter définitivement des particules à un processeur donné, comme dans la méthode de décomposition atomique. Le même argument vaut pour la méthode de décomposition des forces, dans laquelle un certain nombre de forces \mathbf{F}_{ij} et $\mathbf{F}_{i,jk}$ est affecté une fois pour toutes à un processeur donné. Pour ces raisons, l'algorithme fondé sur la méthode de décomposition spatiale s'impose.

La méthode de décomposition spatiale est intimement reliée à celle des cellules liées. Elle consiste à attribuer judicieusement des domaines contenant plusieurs cellules contiguës aux proces-

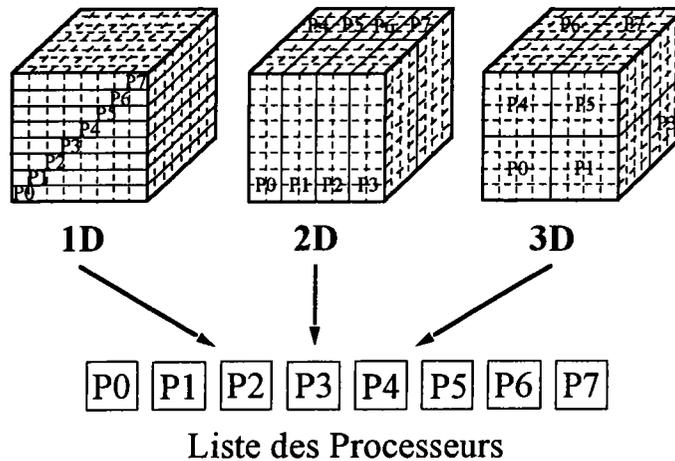


Figure 2.9: Représentation de la décomposition d'une boîte de simulation en une dimension **1D** (en plateaux), en deux dimensions **2D** (en Parallélépipèdes rectangles) et en trois dimensions **3D** (en cubes) pris en charge par des processeurs portant les mêmes indices.

seurs. La figure 2.9 illustre, pour 8 processeurs, les trois modèles généraux de décomposition spatiale, c'est-à-dire **1D**, **2D** et **3D**, qui correspondent à une subdivision de la boîte de simulation en domaines suivant une, deux ou trois directions de l'espace, respectivement. Les cellules liées sont matérialisées en pointillés. La figure 2.9 montre également comment les domaines sont affectés aux processeurs constituant une liste à une dimension. Le modèle **1D** est particulièrement bien adapté pour un petit nombre de processeurs tandis que le **3D** est très efficace pour un grand nombre de processeurs, c'est-à-dire pour des simulations à très grands nombres de particules. Le modèle **2D**, qui représente une situation intermédiaire, est réservé à certains cas particuliers et est très peu utilisé.

Le choix de la décomposition dépend non seulement du nombre de processeurs mis en œuvre, mais aussi des communications qu'il implique. Jakse et Charpentier [25] ont testé les modèles **1D** et **3D**, avec 8 processeurs dans le cas des liquides simples soumis ou non à des contributions à trois corps. Ils ont montré que l'efficacité (2.91) du modèle **1D** est toujours supérieure à celle du modèle **3D**. Du fait de la construction des listes de cellules liés, le calcul des forces implique des communications avec les processeurs voisins. Dans le modèle **1D**, chaque processeur ne communique qu'avec un ou deux voisins, ce qui implique l'utilisation d'un schéma de communication torique montré dans la figure 2.10–(a). En **3D**, chaque processeur est voisin de tous les autres et communique suivant le schéma dit *all-to-all* décrit dans la figure 2.10–(b). Un avantage supplémentaire du **1D** par rapport au **3D** réside dans le fait qu'il est possible d'utiliser moins de 8 processeurs alors que le **3D** est limité à 8 au minimum. Dans nos travaux, nous utilisons la version **1D** du programme.

Etape	Action	Type d'action	Type de communication
1	Calcul des positions	locale	-
3	Calcul des vitesses partielles	locale	-
3	Test de la périodicité et affectation des particules aux cellules	locale	avec les voisins
4	Calcul des forces	locale au voisinage	avec les voisins
5	Calcul de l'énergie cinétique	globale	all-to-all
6	Calcul et normalisation des vitesses	locale	-
7	Calcul des quantités physiques instantanées	globale	all-to-all

Tableau 2.2: Algorithme pour un pas de simulation

2.4.3 Algorithme parallèle

Dans l'algorithme parallèle 1D que nous avons utilisé, le même programme est lancé sur tous les processeurs, conformément au modèle *SPMD* (Simple Program Multiple Data). Les quatre étapes de l'algorithme de Verlet sous forme des vitesses sont reprises et complétées dans le tableau 2.2 en indiquant, pour chacune, le type de communication à effectuer en fonction de l'action. On distingue alors dans l'algorithme trois types d'actions :

1. les *actions locales*, réalisées par chaque processeur indépendamment des autres. C'est le cas des étapes 1, 2, 3 et 6,
2. les *actions locales au voisinage*, réalisées indépendamment par chaque processeur à condition de connaître les positions des particules des processeurs voisins. Ce type d'action concerne seulement le calcul des forces à l'étape 4. La notion de voisinage apparaît avec l'existence d'un rayon de coupure des interactions, et il est inutile de communiquer les positions des particules les plus éloignées.
3. les *actions globales*, nécessitant la connaissance des positions, des vitesses et éventuellement des forces de toutes les particules de la boîte de simulation. Ces actions sont indispensables pour le calcul des quantités physiques du système simulé qui apparaissent aux étapes 5 et 7.

Le déroulement d'un pas de simulation est le suivant :

Etape 1 chaque processeur calcule les nouvelles positions des particules situées dans les cellules qui lui sont allouées. Cette action locale ne nécessite pas de communication.

Etape 2 chaque processeur calcule les vitesses partielles des particules situées dans les cellules qui lui sont allouées. Cette action locale ne nécessite pas de communication non plus.

Etape 3 les particules ont subi un déplacement à l'étape 1 et peuvent donc changer de cellule, compte-tenu éventuellement des conditions périodiques aux limites. C'est une action locale où chaque processeur affecte les particules à leurs nouvelles cellules et prépare un message de communication pour ses voisins immédiats contenant les positions et les vitesses des

particules se trouvant dans une cellule qui ne lui est plus allouée. Ce message contient également les positions de ses propres particules en vue du calcul des forces effectués par les voisins. Chaque processeur envoie les positions et les vitesses des particules et en reçoit également de leur part.

Etape 4 chaque processeur calcule les forces agissant sur ses particules, puisqu'il dispose des positions des particules de ses voisins. Il prépare un message pour ses voisins immédiats contenant les forces de réaction. Il leur communique les forces de réaction et en reçoit également. Il complète le calcul des forces pour ses particules (cf. méthode de cellules liées au paragraphe 2.3.4).

Etape 5 chaque processeur complète le calcul des vitesses de ses particules. Il calcule l'énergie cinétique locale et il prépare un message à tous les autres processeurs contenant cette information. Il envoie ces messages et en reçoit de la part de tous les autres. C'est un message *all-to-all*.

Etape 6 chaque processeur calcule l'énergie cinétique globale et corrige les vitesses partielles de ses particules afin de contrôler la température du système. Cette action locale ne nécessite pas de communication.

Etape 7 chaque processeur prépare un message à tous les autres processeurs contenant la position et la vitesse de ses particules. Il les envoie et en reçoit de leur part. C'est le deuxième message *all-to-all*. Il peut ainsi calculer une fonction de corrélation de paire $g(r)$, partielle. Le processeur P0 calcule toutes les grandeurs physiques (énergie, pression, etc.).

En décomposition **1D**, chaque processeur contient une ou plusieurs couches de cellules. Dans le premier cas, chaque processeur possède respectivement un voisin pour des potentiels de paire et deux voisins lorsque des forces à trois corps sont prises en compte. C'est une situation inhérente à la construction des cellules liées montrée dans la figure 2.7. Dans le second cas, chaque processeur possède uniquement un voisin. Ce faible nombre de voisins rend l'algorithme **1D** très efficace. En revanche en décomposition **3D**, tous les processeurs sont voisins les uns des autres et tous les messages deviennent *all-to-all*.

Le calcul des grandeurs physiques à l'étape 7 ne nécessite pas en principe de message *all-to-all*, et il suffirait d'un message de regroupement sur le processeur P0 pour le faire. Néanmoins, la détermination de $g(r)$ est un calcul global dont la complexité en $O(N^2)$ ne peut pas être linéarisée. Lorsque le nombre de particules excède 3000 environ, le calcul de $g(r)$ devient plus coûteux que celui des forces à trois corps parallélisé. Pour un grand nombre de particules, la parallélisation du calcul de $g(r)$ est nécessaire et a été proposée par Jakse et Charpentier [55].

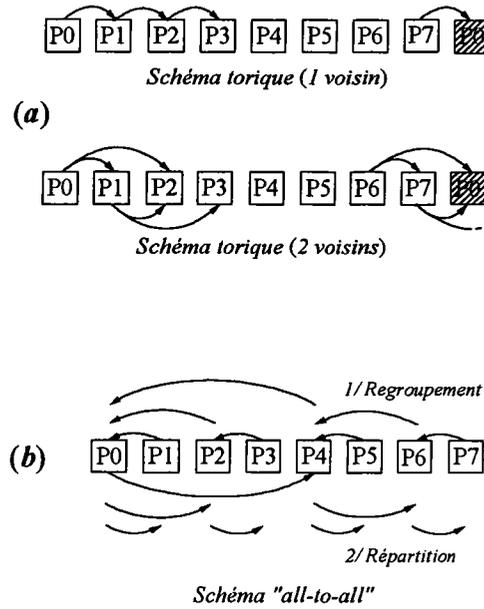


Figure 2.10: Schémas de communication (a) torique à un ou deux voisins et (b) *all-to-all*.

2.5 Méthodologie de la dynamique moléculaire

2.5.1 La dynamique moléculaire dans différents ensembles thermodynamiques

Les simulations de dynamique moléculaire les plus courantes sont réalisées dans l'ensemble micro-canonique. C'est la situation la plus simple en simulation où le système est isolé et l'énergie est une constante de mouvement. Néanmoins, il est parfois intéressant de faire des calculs en se plaçant dans d'autres ensembles thermodynamiques comme l'ensemble canonique, l'ensemble isobare-isoenthalpique ou l'ensemble isotherme-isobare. Les paramètres du système qui restent constants sont le volume et la température dans le premier cas, la pression et l'enthalpie dans le deuxième, et la pression et la température dans le dernier. En particulier, l'ensemble isotherme-isobare correspond à des conditions thermodynamiques rencontrées dans la majorité des expériences réelles. Par ailleurs, chaque ensemble donne accès à des grandeurs physiques spécifiques : il est par exemple possible de calculer directement la chaleur spécifique, C_v , à volume constant dans les ensembles micro-canonique et canonique et la chaleur spécifique, C_p , à pression constante dans l'ensemble isotherme-isobare. A la limite thermodynamique, ces différents ensembles doivent être équivalents, et Brown et Clarke [22] ont pu le vérifier pour la DM, en simulant des systèmes de 256 particules soumises au potentiel de Lennard-Jones.

L'ensemble micro-canonique NVE

C'est un ensemble dans lequel le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E sont constants. La densité de probabilité de l'ensemble NVE s'écrit :

$$\delta [\mathcal{H}(\mathbf{x}^N(t), \mathbf{v}^N(t)) - E], \quad (2.92)$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système. La fonction delta, δ , de Dirac sélectionne les états du système qui ont l'énergie E . En DM, l'intégration des équations du mouvement de Newton (2.1 et 2.2) fait évoluer le système directement dans cet ensemble, à condition qu'il ne soit pas soumis à des forces externes. D'un point de vue pratique, si l'état initial du système possède une énergie E_i , elle sera conservée tout au long de la simulation, aux erreurs numériques près. Cependant, la valeur prise par la température est incontrôlable et ne correspond pas, en général, à la valeur souhaitée. Nous verrons dans la suite comment s'affranchir de cette difficulté dans ce type de simulation.

L'ensemble canonique NVT

Dans cet ensemble, le nombre de particules N , le volume V et la température T sont constants. La densité de probabilité d'un ensemble NVT est proportionnelle à :

$$\exp [-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}^N(t), \mathbf{v}^N(t))]. \quad (2.93)$$

La température est contrôlée en mettant le système en contact avec un thermostat de sorte que les échanges de chaleur avec le milieu extérieur soient possibles. L'une des méthodes les plus répandues pour réaliser cet ensemble en dynamique moléculaire est d'ajouter une variable dynamique supplémentaire associée à la température, notée s et dont le moment conjugué est p_s . Cette méthode, qui a été décrite par Nosé [78], consiste à formuler le lagrangien (2.6) d'un système à N particules de la manière suivante :

$$\mathcal{L}_{Nosé} = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 s^2 - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{M_{eff}}{2} \dot{s}^2 - k_B T f \ln s, \quad (2.94)$$

où $f (= 3N - 3)$ est le nombre de degrés de liberté, et M_{eff} un paramètre associée à s , censé représenter l'inertie thermique du thermostat de température T . Le choix de M_{eff} est empirique et dépend des caractéristiques intrinsèques des systèmes étudiés. Dans l'écriture (2.94), on considère que la vitesse réelle de chaque particule est $\mathbf{v}_i = s \dot{\mathbf{r}}_i$, $\dot{\mathbf{r}}_i$ étant sa vitesse réduite utilisée au cours de la simulation. Par définition, les moments conjugués des positions \mathbf{r}_i et de s sont respectivement :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nosé}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m \dot{\mathbf{r}}_i s^2, \quad (2.95)$$

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nosé}}{\partial \dot{s}} = M_{eff} \dot{s}. \quad (2.96)$$

L'hamiltonien étendu, qui est la quantité conservée au cours du temps, devient :

$$\mathcal{H}_{Nosé} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\mathbf{p}}_i^2}{s^2} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2M_{eff}} + k_B T f \ln s. \quad (2.97)$$

En revanche, l'énergie totale du système de N particules n'est plus conservée et fluctue avec une distribution canonique. Les équations du mouvement à introduire dans l'algorithme de dynamique moléculaire sont les suivantes :

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{ms^2}, \quad (2.98)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\mathbf{F}_i}{ms^2} - \frac{2}{s} \frac{ds}{dt} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (2.99)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{M_{eff}}, \quad (2.100)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left[\frac{1}{m} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{s^2} - k_B T f \right]. \quad (2.101)$$

où \mathbf{F}_i est la force totale exercée sur la particule i par les autres particules. Il apparaît clairement que s est une variable dynamique du système au même titre que les positions et les vitesses.

Hoover [50] a déduit de l'analyse de Nosé un autre système d'équations qui permet de s'affranchir de la variable s et qui génère aussi une distribution canonique :

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad (2.102)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{p}_i. \quad (2.103)$$

ξ est également une variable dynamique dont l'équation du mouvement est :

$$\xi \frac{d\xi}{dt} = \frac{f}{M_{eff}} \left(\frac{1}{m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 - k_B T \right), \quad (2.104)$$

et qui s'apparente à une friction que subissent les particules du système. Cette méthode du thermostat de Nosé-Hoover, qui a été introduite dans certaines versions séquentielles du programme de dynamique moléculaire au laboratoire, n'a pas été utilisée dans ce travail. Néanmoins, nous verrons dans le paragraphe suivant qu'il est possible de mimer l'ensemble canonique avec une méthode relativement grossière.

L'ensemble isobare-isoenthalpique NPH

La densité de probabilité de cet ensemble est proportionnelle à :

$$\delta \{ \mathcal{H}(\mathbf{x}^N(t), \mathbf{v}^N(t)) + P_{ext}V - H \}, \quad (2.105)$$

où P_{ext} est la pression externe appliquée sur le système. C'est une extension de l'ensemble micro-canonique dans laquelle ce n'est plus le volume qui est un paramètre fixé à l'avance mais la pression. Le système évolue alors sur une trajectoire dans l'espace des phases à enthalpie constante (NPH).

Pour réaliser des simulations dans cet ensemble thermodynamique, Andersen [7] a proposé une méthode dans laquelle le volume V , paramètre conjugué de la pression, est une nouvelle variable dynamique. La variation du volume au cours de la simulation permet de réaliser l'équilibre

mécanique du système, à la pression extérieure P_{ext} souhaitée. Le lagrangien (2.6) du système de N particules est étendu à cette nouvelle variable et s'écrit :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}mL^2 \sum_{i=1}^N \dot{\rho}_i^2 - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{1}{2}M\dot{V}^2 - P_{ext}V, \quad (2.106)$$

où la quantité M peut être assimilée à la masse d'un piston qui agirait sur la boîte de simulation pour maintenir P_{ext} . C'est également un paramètre empirique à ajuster pour chaque système étudié. La variation du volume impose la variation du côté L de la boîte de simulation cubique, et il est utile de travailler en coordonnées réduites :

$$\rho_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L}, \quad (2.107)$$

et avec des vitesses réduites :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = L\dot{\rho}_i + \dot{L}\rho_i. \quad (2.108)$$

En admettant qu'à l'équilibre, les variations du volume sont très petites, les moments conjugués s'expriment par la relation :

$$\mathbf{p}_i = mL\dot{\rho}_i, \quad (2.109)$$

et l'hamiltonien de ce système étendu devient :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}mL^2 \sum_{i=1}^N \dot{\rho}_i^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{1}{2}M\dot{V}^2 + P_{ext}V. \quad (2.110)$$

On en déduit les équations du mouvement :

$$\frac{d^2 \rho_i}{dt^2} = \frac{1}{mL} \mathbf{F}_i - \frac{2}{3} \frac{d\rho_i}{dt} \left(\frac{\dot{V}}{V} \right), \quad (2.111)$$

$$\frac{d^2 V}{dt^2} = \frac{P - P_{ext}}{M}, \quad (2.112)$$

où P est la pression instantanée du système. Cette méthode a été implémentée dans notre algorithme parallèle de dynamique moléculaire en suivant la démarche proposée par Heermann [45]. Dans cet ensemble, il n'est pas possible de contrôler la température du système, comme dans l'ensemble micro-canonique.

La combinaison des méthodes étendues de Nosé-Hoover pour la température et d'Andersen pour la pression, dans le même programme, conduit à réaliser des simulations dans un ensemble isotherme-isobare (NPT). C'est un projet d'extension du programme parallèle qui pourrait être mené sans trop de difficultés, moyennant quelques adaptations au niveau des variables réduites de position et de vitesse.

2.5.2 Une expérience de dynamique moléculaire

Un calcul de dynamique moléculaire est très analogue à une démarche expérimentale. En effet, une expérience réelle consiste à préparer un échantillon du matériau à analyser, le connecter à un appareil de mesure (thermomètre, manomètre, etc.), en vue d'une acquisition des propriétés voulues durant un intervalle de temps. Puisque les mesures sont sujettes à des bruits (fluctuations), il faut recourir à un traitement statistique conduisant à des calculs de moyennes et d'incertitudes. En dynamique moléculaire, la préparation de l'échantillon consiste à considérer N particules dont les interactions sont gouvernées par une loi de force modélisée, les placer dans une boîte de simulation avec une géométrie particulière et leur affecter des positions initiales. La trajectoire du système dans son espace de phases est construite par intégration des équations du mouvement, en contrôlant les conditions thermodynamiques. Lorsque le système est à l'équilibre, les propriétés macroscopiques fluctuent autour de leurs valeurs moyennes entachées d'erreurs proportionnelles à $1/\sqrt{N}$, comme le prévoit la physique statistique. Les problèmes qui surviennent lors d'un calcul de dynamique moléculaire sont également de même nature que ceux qui se produisent pendant une expérience réelle. Une préparation incorrecte de l'échantillon, des mesures trop brèves ou trop longues, un changement irréversible vers un état non souhaité, etc., sont autant de difficultés qui peuvent être rencontrées dans une simulation.

Déroulement d'un calcul de dynamique moléculaire

Pour mener un calcul de dynamique moléculaire, il faut choisir le pas de discrétisation du temps Δt , paramètre crucial à la fois pour la méthode de différences finies et pour l'échantillonnage de l'espace des phases. Pour un nombre de pas de temps qui fixe la durée de la simulation, un pas de temps trop petit risque de ne pas donner accès à une portion suffisante de l'espace des phases pour réaliser un échantillonnage correct, alors qu'un pas trop grand perturbe la stabilité numérique de l'algorithme, et aux fluctuations physiques vont s'ajouter des erreurs numériques systématiques. La valeur de Δt doit être inférieure au temps de relaxation du système :

$$\tau = \sigma \left(\frac{m}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (2.113)$$

qui est typiquement compris entre 10^{-13} et 10^{-12} s. On sera donc conduit à prendre dans la grande majorité des cas des valeurs de Δt comprises entre 10^{-15} et 10^{-14} s, qui satisfont également aux critères de stabilité de l'algorithme de Verlet sous forme des vitesses. Le pas de temps réduit $h = \Delta t/\tau$, qui est utilisé dans les simulations, prend des valeurs de l'ordre du centième.

Une simulation par dynamique moléculaire se fait alors en trois étapes :

Initialisation Pour démarrer l'algorithme de différences finies, il faut affecter des positions et des vitesses initiales à toutes les particules du système. L'idéal serait que les positions initiales soient relativement proches de l'équilibre et compatibles avec la structure attendue du système. Le plus souvent, les N particules sont disposées dans une structure cristalline comme le montre la figure 2.11–(a), de cette manière on ne risque pas de voir des particules trop proches les

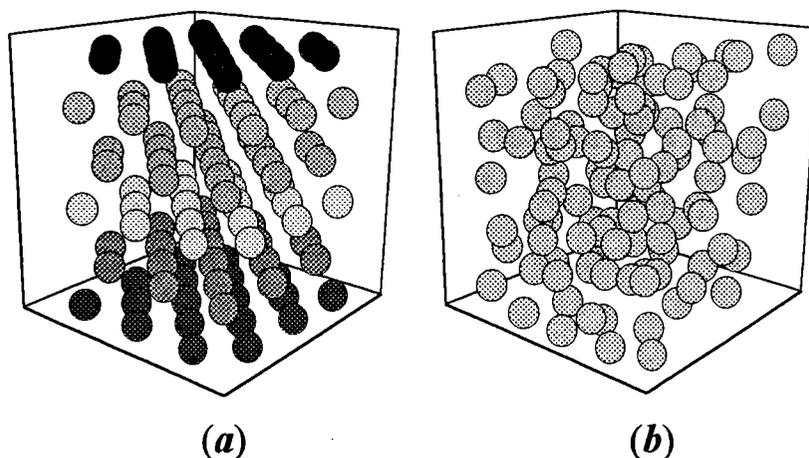


Figure 2.11: Configuration initiale des particules dans une boîte de simulation avec une structure cristalline *c.f.c.* (a) et aléatoire (b).

unes des autres, ce qui pourrait poser des problèmes au démarrage. Parfois, lorsque l'on veut simuler un liquide au voisinage du point de fusion, il est nécessaire de les disposer aléatoirement (figure 2.11–(b)), si l'on ne veut pas piéger le système dans un état solide surchauffé. Par ailleurs, les vitesses initiales sont choisies pour satisfaire à la distribution de Maxwell-Boltzmann dont la moyenne correspond à la température désirée. Les paramètres du potentiel sont utilisés comme unités pour exprimer toutes les grandeurs physiques, ainsi, ε sert d'unité d'énergie, le noeud σ ou la distance du minimum du potentiel r_m servent d'unités de distance et la quantité τ donnée par la relation (2.113) sert d'unité de temps (cf. annexe E).

Thermalisation Bien sûr, le système configuré à l'étape d'initialisation n'est pas un état d'équilibre. Il faut procéder à une période dite de thermalisation, pendant laquelle un certain nombre de pas de simulation sont effectués jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre, ce qui représente en général 10 à 20% du nombre de pas total. Comme nous réalisons nos expériences de DM essentiellement dans l'ensemble micro-canonique et isobarique-isoenthalpique, il n'est *a priori* pas possible de contrôler la température. Pour s'affranchir de ce problème, on retire ou on ajoute périodiquement de l'énergie au système pendant la thermalisation pour atteindre la température désirée T_{ref} . Le seul moyen que nous avons de modifier l'énergie du système dans ce type de simulation est de changer les vitesses des particules. Woodcock [122] a proposé de

renormaliser toutes les vitesses à intervalles réguliers par le même facteur :

$$\beta = \left(\frac{1}{(3N-3)} \frac{1}{k_B T_{ref}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \right)^{1/2}. \quad (2.114)$$

La figure 2.12–(a) montre l'évolution des différents termes de l'énergie au cours d'une simulation de 30000 pas de 10^{-14} s dans l'ensemble micro-canonique, avec $N = 256$ particules soumises à un potentiel de Lennard-Jones. Pendant la phase de thermalisation, qui représente les 8000 premiers pas, l'énergie cinétique subit une renormalisation à la valeur $E_c^{ref} = \frac{3}{2} N k_B T_{ref}$ tous les 20 pas et les énergies totale et potentielle tendent vers leurs valeurs d'équilibre. Après la thermalisation, la contrainte sur l'énergie cinétique est relâchée, et le système évolue à énergie totale constante tout au long de la simulation avec une erreur numérique de l'ordre de 0.01%. Les contributions de l'énergie fluctuent autour de leurs valeurs moyennes avec une amplitude proportionnelle à $1/\sqrt{N}$. L'énergie cinétique donne alors une mesure de la température à laquelle se déroule l'expérience. Une façon grossière de réaliser des simulations dans un ensemble NVT est de renormaliser les vitesses à chaque pas de la simulation par le facteur β . La figure 2.12–(b) montre l'évolution des différents termes de l'énergie pour la même simulation, mais en NVT . Cette fois-ci, l'énergie cinétique reste strictement constante tout au long des 30000 pas. Les énergies totale et potentielle relaxent vers leurs valeurs d'équilibre en un peu moins de 4000 pas.

Production Quand on estime que le système est à l'équilibre, l'étape de production est déclenchée. Toutes les grandeurs physiques instantanées, calculées au cours de la simulation, sont stockées dans des fichiers informatiques, en vue d'un échantillonnage statistique postérieur à la simulation. Lorsque cela est nécessaire, une configuration de la trajectoire de phases du système est également sauvegardée environ tous les $10\Delta t$. Cette phase se déroule sur un nombre de pas de temps qui représente 80% à 90% de la durée totale du calcul.

2.5.3 Analyse des propriétés physiques

Après avoir produit certaines grandeurs physiques instantanées et la trajectoire dans l'espace des phases au cours de la simulation, il s'agit à présent de les analyser pour en déduire les propriétés physiques du système simulé. Nous nous sommes intéressés à trois types de propriétés dans nos travaux : (i) la structure statique, (ii) les propriétés thermodynamiques et (iii) les propriétés dynamiques.

Structure statique

La structure statique est représentée essentiellement par la fonction de corrélation de paire $g(r)$, déjà défini dans le chapitre 1 et dans la section 1.4. Son expression, donnée par la relation (1.45) contient la fonction :

$$n(r, \Delta r) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \sum_i^N \sum_{j<1}^N \delta[r - r_{ij}] = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r), \quad (2.115)$$

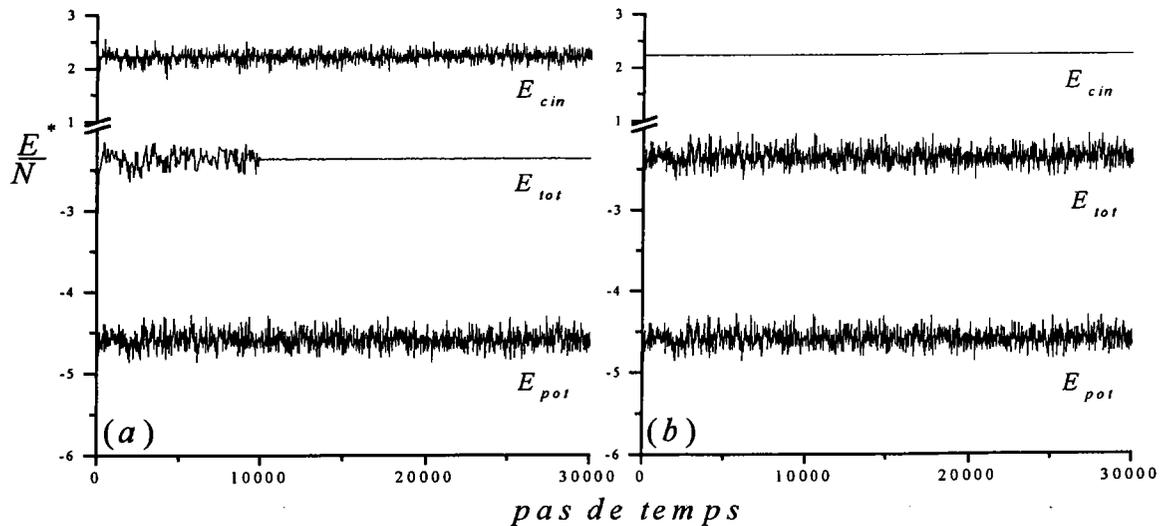


Figure 2.12: Evolution des énergies cinétique, potentielle et totale en fonction du temps dans les ensembles NVE – (a) et NVT – (b), au cours d’une simulation de 30000 pas de 10^{-14} s avec 256 particules de Lennard-Jones.

qui représente le nombre moyen de particules situées dans une couronne sphérique de rayon r et d’épaisseur Δr , centrée sur une particule prise comme origine. La moyenne est effectuée sur un nombre M de configurations indépendantes. L’expression de $g(r)$, incorporée dans notre programme de dynamique moléculaire, prend la forme suivante :

$$g(r) = \frac{V}{NM} \frac{1}{4\pi r^2 dr} \sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r), \quad (2.116)$$

où $N_k(r, \Delta r)$ est le nombre de particules⁴ qui se trouvent dans une couronne sphérique de rayon r et d’épaisseur Δr pour la configuration k .

Propriétés thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques calculées dans ce travail sont les énergies cinétique et potentielle, la pression et la chaleur spécifique. L’énergie cinétique est calculée par dynamique moléculaire par la formule suivante :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2M} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N m_i v_i^2(k\Delta t), \quad (2.117)$$

où m_i et v_i sont, respectivement, la masse et la vitesse de la particule i , et M le nombre de configurations indépendantes échantionnées pendant la phase de production. La température

⁴Notons que N_k est déjà une moyenne puisque les N particules sont prises successivement comme origine dans le comptage, pour une configuration donnée.

moyenne du système pourra en être déduite par la relation :

$$\langle T \rangle = \frac{2}{3(N-1)k_B} \langle E_c \rangle. \quad (2.118)$$

L'énergie potentielle (1.28) est calculée par :

$$\begin{aligned} \langle E_p \rangle &= \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \sum_i \sum_{j>i} u(\mathbf{r}_{ij}(k\Delta t)) \\ &+ \frac{1}{M} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u(\mathbf{r}_{ij}(k\Delta t), \mathbf{r}_{ik}(k\Delta t), \mathbf{r}_{jk}(k\Delta t)). \end{aligned} \quad (2.119)$$

La pression se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3V} \langle E_c \rangle \\ &+ \frac{1}{3VM} \sum_{l=1}^M \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij}(k\Delta t) \cdot \mathbf{F}_{ij}(k\Delta t) \\ &+ \frac{1}{9VM} \sum_{l=1}^M \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} [f_{i,jk}(k\Delta t) + f_{j,ik}(k\Delta t) + f_{k,ij}(k\Delta t)], \end{aligned} \quad (2.120)$$

avec

$$\begin{aligned} f_{i,jk}(k\Delta t) &= \mathbf{r}_i(k\Delta t) \cdot \mathbf{F}_{i,jk}(k\Delta t) \\ f_{j,ik}(k\Delta t) &= \mathbf{r}_j(k\Delta t) \cdot \mathbf{F}_{j,ik}(k\Delta t) \\ f_{k,ij}(k\Delta t) &= \mathbf{r}_k(k\Delta t) \cdot \mathbf{F}_{k,ij}(k\Delta t) \end{aligned}$$

où \mathbf{F}_{ij} et $\mathbf{F}_{i,jk}$ sont respectivement les forces à deux et à trois corps définies dans la section 2.3.3. Il est utile de préciser que les positions utilisées pour le calcul de l'énergie potentielle et de la pression sont celles qui subissent les conditions périodiques aux limites au cours de la simulation.

La chaleur spécifique à volume constant C_v est une grandeur thermodynamique qui représente la réponse de l'énergie à une variation de température à volume constant dont l'expression est donnée par la relation (1.59). Néanmoins, le calcul de cette quantité en dynamique moléculaire se fait au moyen des fluctuations d'énergie en utilisant la relation suivante :

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta E)^2 \rangle. \quad (2.121)$$

$\delta E (= E - \langle E \rangle)$ représente la fluctuation de l'énergie totale autour de sa valeur moyenne $\langle E \rangle$ et $\langle (\delta E)^2 \rangle$ son écart quadratique moyen, à un instant donné. Comme l'énergie totale est conservée dans l'ensemble micro-canonique, nous disposons de deux expressions équivalentes pour la chaleur spécifique (voir annexes F), l'une en fonction de l'énergie cinétique :

$$C_v^{*R} = \frac{-\left(\frac{3}{2}N - 1\right) \left[1 - \frac{3}{2}NT^* \langle E_c^{*-1} \rangle\right]}{N \left[1 - \left(\frac{3}{2}N - 1\right) T^* \langle E_c^{*-1} \rangle\right]}, \quad (2.122)$$

et l'autre en fonction de l'énergie potentielle :

$$C_v^{*R} = \frac{\langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}{NT^*2 - \frac{2}{3} \langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}. \quad (2.123)$$

C_v^{*R} est la partie résiduelle de la chaleur spécifique par particule, exprimée en unité k_B , dans laquelle la contribution constante du gaz idéal a été enlevée :

$$C_v^{*R} = \frac{C_v}{Nk_B} - \frac{3}{2}. \quad (2.124)$$

Dans la pratique, nous verrons dans le prochain chapitre que la relation (2.123), qui dépend des fluctuations, est celle qui donne des résultats précis et fiables.

Propriétés de transport atomique

Les atomes d'un fluide diffusent linéairement au cours du temps et parcourent des distances plusieurs fois supérieures à la taille de la boîte de simulation au cours d'un calcul de DM. Pour caractériser ce phénomène de transport atomique, le coefficient de diffusion D , défini dans le premier chapitre par (1.61) et (1.68) sera évalué à partir du déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$ et de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ donnés par les relations (1.60) et (1.66). Le calcul de ces quantités nécessite la connaissance des positions \mathbf{r}_i , qui ne subissent pas les conditions périodiques aux limites, et des vitesses \mathbf{v}_i de toutes les N particules du système à intervalles de temps réguliers $\Delta\tau$. Dans le programme nous utilisons les expressions :

$$\sigma(t) = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_k) - \mathbf{r}_i(t_k + t)]^2, \quad (2.125)$$

et

$$\psi(t) = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_k) \mathbf{v}_i(t_k + t). \quad (2.126)$$

La moyenne est effectuée en prenant plusieurs origines du temps $t_k = k\Delta\tau$. Si les fonctions sont calculées sur une extension $\tau_{max} = K\Delta\tau$, la précision statistique sera variable car M , désignant le nombre total des origines du temps disponibles, change avec t comme :

$$M = K - \frac{t}{\Delta t}. \quad (2.127)$$

Fluctuations

Soit $\mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N)$ une grandeur physique stationnaire au cours du temps, la moyenne de $\mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N)$ sur un intervalle de temps τ_o significatif est :

$$A = \langle \mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_o} \int_0^{\tau_o} \mathcal{A}(\mathbf{x}^N(t), \mathbf{v}^N(t)) dt. \quad (2.128)$$

Cette moyenne est calculée sous forme discrète dans un programme de dynamique moléculaire par :

$$A = \langle \mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \mathcal{A}(\mathbf{x}^N(k\Delta t), \mathbf{v}^N(k\Delta t)), \quad (2.129)$$

avec $M \lesssim \tau_o/\Delta t$ le nombre entier de mesures pendant un calcul de dynamique moléculaire dont la durée de production est τ_o . Ce nombre M doit être le plus grand possible pour permettre un bon échantillonnage de la trajectoire de l'espace des phases. Les grandeurs ont des fluctuations aléatoires autour de leurs valeurs moyennes durant le temps τ_o . Toutes les valeurs instantanées possibles de la grandeur $\mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N)$ sont distribuées suivant une loi gaussienne :

$$\mathcal{P}[A] dA = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (A - \langle A \rangle)^2\right] dA, \quad (2.130)$$

et la moyenne de $\mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N)$ est donnée par :

$$\langle \mathcal{A}(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N) \rangle = \int \mathcal{A} \mathcal{P}[A] dA, \quad (2.131)$$

avec $\mathcal{P}[A] dA$ la probabilité de trouver une valeur de cette grandeur physique dans un intervalle compris entre A et $A+dA$. Cette distribution $\mathcal{P}[A]$ est centrée autour de la valeur moyenne $\langle A \rangle$ avec une variance

$$\sigma^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle. \quad (2.132)$$

Sur la figure 2.13 on peut voir la distribution (2.130) des valeurs de l'énergie potentielle E_p , obtenues dans la simulation décrite précédemment et dont l'évolution au cours du temps est montrée sur la figure 2.12.

La taille finie des systèmes étudiés est une source d'erreurs à laquelle nous sommes confrontés en simulation. On peut se poser la question de savoir si les propriétés thermodynamiques que l'on extrait sont représentatives des systèmes infinis. Une estimation de l'erreur statistique engendrée par le nombre limité des particules peut être obtenue en comparant les résultats de plusieurs calculs effectués dans les mêmes conditions [45], mais avec des nombres de particules différents. Cette erreur $\Delta \mathcal{A}_L$ suit une loi :

$$\Delta \mathcal{A}_L = \langle \mathcal{A}^2 \rangle_L - \langle \mathcal{A} \rangle_L^2 \propto L^{-x}, \quad (2.133)$$

où x est un paramètre de lissage qui prend des valeurs comprises entre 0 et d , d étant la dimension de la boîte de simulation.

Finalement, le fait que les valeurs des grandeurs physiques fluctuent au cours d'une simulation, comme nous venons de le voir, implique automatiquement une incertitude de nature statistique que nous savons estimer au moyen de la variance (2.132). Ces incertitudes se propagent évidemment aux autres propriétés physiques dont elles dépendent directement, de sorte que si une grandeur $B = B(\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_n)$ dépend d'un nombre n de grandeurs extraites d'une

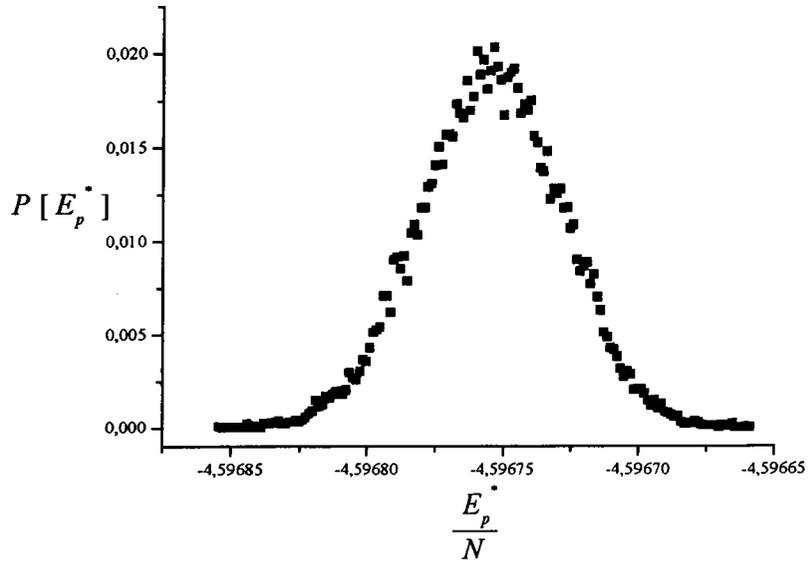


Figure 2.13: Distribution des valeurs instantanées de l'énergie potentielle.

simulation, qui ont chacune une incertitude $\Delta\mathcal{A}_i > 0$, l'incertitude sur \mathcal{B} pourra être estimée par la relation :

$$\Delta\mathcal{B} = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial\mathcal{B}}{\partial\mathcal{A}_i} \Delta\mathcal{A}_i \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.134)$$

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons fait une synthèse des concepts de la physique statistique nécessaires à la compréhension des systèmes désordonnés, puis nous avons présenté les potentiels interatomiques adaptés aux états surfondus et amorphes des fluides denses dans le but d'étudier leurs transitions de phases. Dans le chapitre 2, nous avons ensuite exposés les fondements de la dynamique moléculaire qui est l'outil de travail principal de cette étude. Dans le même chapitre, il a également été question de la dynamique moléculaire parallèle en vue de simuler des systèmes contenant un nombre important de particules durant des temps de calcul raisonnables. Comme cela a été dit, la dynamique moléculaire permet d'extraire les propriétés macroscopiques et de prédire le comportement d'un système. Pour cela on doit modéliser les interactions inter-particules, puis intégrer numériquement les équations du mouvement. C'est l'itération de l'algorithme de calcul un grand nombre de fois qui permet la construction de la trajectoire de phase du système et le calcul des propriétés thermodynamiques et structurales à partir de moyennes sur le temps, prises le long de la trajectoire de phase.

La détermination des propriétés structurales et thermodynamiques des gaz rares à l'état liquide peut se faire de manière à peu près satisfaisante avec des potentiels de paire. Ainsi les potentiels de Lennard-Jones (LJ) [67] et d'Aziz-Slaman (AS) [13] donnent des résultats en accord raisonnable avec l'expérience. Néanmoins, il a été montré au sein de notre laboratoire [19, 56] qu'une description précise nécessite l'emploi de contributions à trois corps modélisées par un potentiel d'Axilrod-Teller (AT) [12]. Il est bien connu que les interactions jouent un rôle fondamental sur les propriétés physiques des liquides surfondus et des verres et Angell [10] a proposé de classer les verres à l'aide d'un critère de "fragilité"¹. Le rôle des particularités des interactions sur la nature des verres et la transition vitreuse est une question intéressante qui a été abordée dans des travaux très récents [15, 60]. C'est pourquoi, nous nous proposons d'examiner le rôle des effets à trois corps sur les propriétés des états surfondus et amorphes de l'argon, du krypton et du xénon.

¹Un verre sera qualifié de fort lorsque ses propriétés suivent une loi d'Arrhenius et les interactions sont généralement covalentes comme la silice. En revanche il sera dit fragile si ses propriétés ne suivent pas une loi d'Arrhenius et, dans ce cas, les interactions sont plutôt du type van der Waals.

Nous nous intéresserons également aux éléments semi-conducteurs (silicium et germanium) qui cristallisent dans un réseau diamant, en calculant leur structure et en étudiant l'influence des paramètres les plus marquants sur la structure atomique et la thermodynamique. Ainsi nous verrons le rôle joué par la densité dans les états surfondus et amorphes du silicium. Ces éléments sont modélisés par le potentiel de Stillinger-Weber (SW). Néanmoins, contrairement aux gaz rares, c'est un potentiel dans lequel il n'est pas possible de dissocier la contribution à deux corps de celle à trois corps, puisque cette dernière contribution est inhérente à la structure électronique des atomes conduisant à une structure atomique tétracoordonnée dans le solide.

Ce chapitre est constitué de trois parties.

Dans la section 3.2, nous mettons en oeuvre l'outil informatique relatif à la dynamique moléculaire parallèle, dans le but d'étudier la sensibilité des grandeurs structurales et thermodynamiques à la variation du nombre de particules et de la durée des simulations. Pour ce faire, nous avons choisi l'ensemble NVE et le potentiel effectif LJ qui sert souvent de banc d'essai en DM. Les systèmes contiennent de 108 à 364500 particules et les durées s'échelonnent de 15×10^3 à 500×10^3 pas de temps. L'incidence de la variation de ces paramètres sera relevée sur la fonction de corrélation de paire $g(r)$, sur l'énergie potentielle E_p et sur la chaleur spécifique C_v à volume constant.

Dans la section 3.3, l'investigation des effets à trois corps est menée sur la structure et la thermodynamique des gaz rares. Les propriétés structurales thermodynamiques et dynamiques obtenues avec le potentiel de LJ, puis avec le potentiel de paire de AS seul, sont comparées avec celles obtenues avec le potentiel de AS combiné au potentiel à trois corps de AT. Nos calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés sur l'argon, le krypton et le xénon dans les états liquides, surfondus et amorphes.

Enfin la section 3.4 est consacrée à l'étude du silicium et du germanium avec le potentiel de SW. Les calculs ont été faits sur des états liquides, surfondus et amorphes, et nos résultats ont été comparés à ceux d'expériences récentes et à ceux de calculs plus anciens.

3.2 Mise en oeuvre du programme parallèle

3.2.1 Préparation du système

Les calculs ont été effectués à l'aide de programme de dynamique moléculaire parallèle en mode MPI décrit dans la chapitre précédent. Toutes les simulations ont débuté à partir d'une configuration initiale *c.f.c.* et l'étape de production a duré pendant 500000 pas de temps² de $\Delta t^* = 0.032$. Pour tester le programme, nous avons utilisé le potentiel de Lennard-Jones comme modèle d'interaction :

$$\frac{u(r^*)}{\varepsilon} = 4 \left[\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right], \quad (3.1)$$

avec $r^* = r/\sigma$. L'état thermodynamique correspond au point situé dans le liquide de densité réduite $\rho^* = 0.7$ et température réduite $T^* = 1.5$. Le potentiel de Lennard-Jones a été tronqué

²Ce pas de temps correspond à 10^{-14} s pour l'argon.

à $r_c^* = 2.5$ et les corrections dues à ces troncatures ont été apportées dans le calcul de l'énergie et de la pression au moyen des expressions suivantes :

$$\begin{aligned} E_{pot}^* &= \frac{E_{pot}}{\varepsilon}, \\ &= 2\pi N\rho \left[\int_0^{r_c} g(r) u(r) r^2 dr + \int_{r_c}^{\infty} g(r) u(r) r^2 dr \right], \\ &= 2\pi N\rho \int_0^{r_c} g(r) u(r) r^2 dr + E_{cld}^*, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} p^* &= \frac{p\sigma^3}{\varepsilon}, \\ &= \rho\sigma^3 - \frac{2\pi}{3}\rho^2\sigma^3 \left[\int_0^{r_c} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr + \int_{r_c}^{\infty} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr \right], \\ &= \rho\sigma^3 - \frac{2\pi}{3}\rho^2\sigma^3 \int_0^{r_c} g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr + p_{cld}^*, \end{aligned} \quad (3.3)$$

où E_{cld}^* et p_{cld}^* sont les corrections à longues distances apportées à l'énergie potentielle et la pression. Puisqu'aux longues distances la fonction de corrélation de paire $g(r)$ tend vers 1 nous pouvons calculer E_{cld}^* et p_{cld}^* analytiquement de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{cld}^* &= 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} u(r) r^2 dr \\ &= \frac{8}{9}\pi N\rho^* \left[\frac{1}{r_c^{*9}} - \frac{3}{r_c^{*3}} \right], \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} p_{cld}^* &= -\frac{2\pi}{3}\rho^2\sigma^3 \int_{r_c}^{\infty} \frac{du(r)}{dr} r^3 dr \\ &= \frac{32}{9}\pi N\rho^* \left[\frac{1}{r_c^{*9}} - \frac{3}{2r_c^{*3}} \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

on trouvera en annexe G le calcul détaillé des corrections à longue distance pour le potentiel AS et le potentiel à trois corps AT. Notons dès à présent qu'aucune correction n'est à apporter pour le potentiel SW car il s'annule au rayon de coupure.

Au début de chaque calcul, les particules du système sont disposées dans une boîte cubique de côté L^* qui est relié à la densité du système par la relation :

$$L^* = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^*}}, \quad (3.6)$$

la boîte de simulation est décomposée en plateaux dont le nombre est obtenu par la formule suivante :

$$N_{plat} = Entier \left[\frac{L^*}{r_c^*} \right], \quad (3.7)$$

puis le nombre de processeurs est choisi de telle manière qu'on affecte au moins un plateau à chaque processeur sans se préoccuper de la taille du système. Sur le tableau 3.1 nous donnons quelques exemples significatifs pour la densité réduite $\rho^* = 0.7$. Le programme ayant été écrit

Nombre de particules N	Côté de la boîte L^*	Nombre de plateaux N_{plat}	Nombre de processeurs N_{proc}	Nombre de plateaux par processeur N_{plat}/N_{proc}
108	5.363	2	2	1
256	7.151	2	2	1
1372	12.514	5	5	1
6912	21.453	8	8	1
32000	35.756	14	7	2
48668	41.119	16	8	2
70304	46.482	18	6	3
157216	60.785	24	8	3
364500	80.451	32	8	4

Tableau 3.1: Tableau montrant pour la densité réduite $\rho^* = 0.7$, le côté de la boîte de simulation, le nombre de plateaux en lequel la boîte de simulation est décomposée, le nombre de processeurs requis et le rapport du nombre de plateaux par processeur en fonction du nombre N de particules.

pour tourner sur 8 processeurs au maximum, le tableau 3.1 montre pour quelques états le nombre de plateaux N_{plat} contenus dans la boîte de simulation, le nombre de processeurs N_{proc} mis en jeu dans le calcul et le nombre de plateaux par processeur.

Durant la phase de production, le programme de dynamique moléculaire construit 500000 configurations. Or pour calculer des propriétés thermodynamiques avec les moyennes d'ensemble, il est primordial que les configurations soient indépendantes. C'est pourquoi, pour échantillonner des configurations indépendantes nous utilisons la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ qui permet de mesurer le niveau de corrélations des vitesses d'une configuration avec celles de la configuration qui la précède. La figure 3.1 montre la fonction d'auto-corrélation des vitesses (normée) pour l'état qui nous intéresse et indique que les configurations sont indépendantes au bout de 10 pas de temps. Ceci est valable dans le liquide (à haute température au-dessus du point de fusion), en effet, la temps de relaxation du système augmente lorsque la température diminue, ce qui ne se voit pas forcément sur $\psi(t)$.

3.2.2 Influence du nombre de particules et de la durée de la simulation sur la structure et la thermodynamique

L'idéal serait de mener des calculs avec le plus grand nombre de particules et la plus longue durée possibles. Ceci permettrait d'obtenir des résultats précis pour les propriétés thermodynamiques, dans la mesure où les effets de bords seraient réduits et le nombre de configurations indépendantes maximal. Etant généralement limités par la capacité des ordinateurs et par le capital temps qui nous est attribué, nous devons cependant opérer un compromis raisonnable dans le choix des paramètres pour réaliser des simulations satisfaisantes. L'étude présentée ici étend celle effectuée sur un fluide bi-dimensionnel constitué de 16000 particules de Lennard-Jones [14].

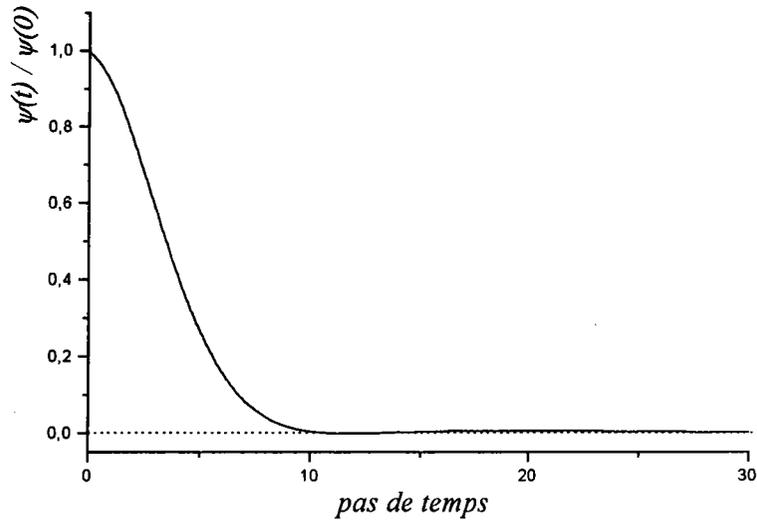


Figure 3.1: Fonction d'auto-corrélation des vitesses pour un liquide de Lennard-Jones pour la densité réduite $\rho^* = 0.7$ et la température réduite $T^* = 1.5$.

Structure

Afin de trouver les valeurs optimales des paramètres, nous avons calculé la fonction de corrélation de paire $g(r)$ correspondant à l'état ($\rho^* = 0.7$, $T^* = 1.5$), pour 45 valeurs différentes du nombre de particules allant de $N = 108$ à $N = 364500$. C'est l'intérêt de prendre un grand nombre de particules car, $g(r)$ étant calculé sur une portée maximum de $L^*/2$, sa définition exacte ne peut pas excéder la limite $r^* = 2.68$ pour un système ne contenant que $N = 108$ particules, soit la position du second pic. La figure 3.2 indique que, outre son extension, l'allure de $g(r)$ varie peu en fonction de la taille du système pour des valeurs de N supérieures à 4000.

Par ailleurs, le système étant cloisonné dans une boîte de simulation qui n'est, de toute façon, jamais assez grande, les effets de bords font que la fonction de corrélation de paire $g(r)$

N	$\lim_{r^* \rightarrow \infty} g(r)$	$[valeurs\ de\ r^*]_{nombre\ de\ valeurs}$
2916	$0.99994607 \pm 2.0934 \cdot 10^{-4}$	$[6.03, 8.05]_{203}$
4000	$0.99997633 \pm 1.01137 \cdot 10^{-4}$	$[6.69, 8.94]_{226}$
62500	$0.99999734 \pm 5.29131 \cdot 10^{-5}$	$[16.74, 22.35]_{562}$
70304	$0.99999749 \pm 4.14608 \cdot 10^{-5}$	$[17.43, 23.24]_{582}$
256000	$0.99999797 \pm 2.66795 \cdot 10^{-5}$	$[26.82, 35.76]_{895}$
364500	$0.99999864 \pm 2.28609 \cdot 10^{-5}$	$[30.15, 40.23]_{1009}$

Tableau 3.2: Tableau montrant pour quelques valeurs de N et pour l'état ($\rho^* = 0.7$, $T^* = 1.5$), la moyenne de $g(r)$ sur le dernier quart des valeurs de r^* . La troisième colonne montre l'intervalle de r^* ainsi que le nombre de valeurs de r^* sur lesquelles la moyenne a été calculée.

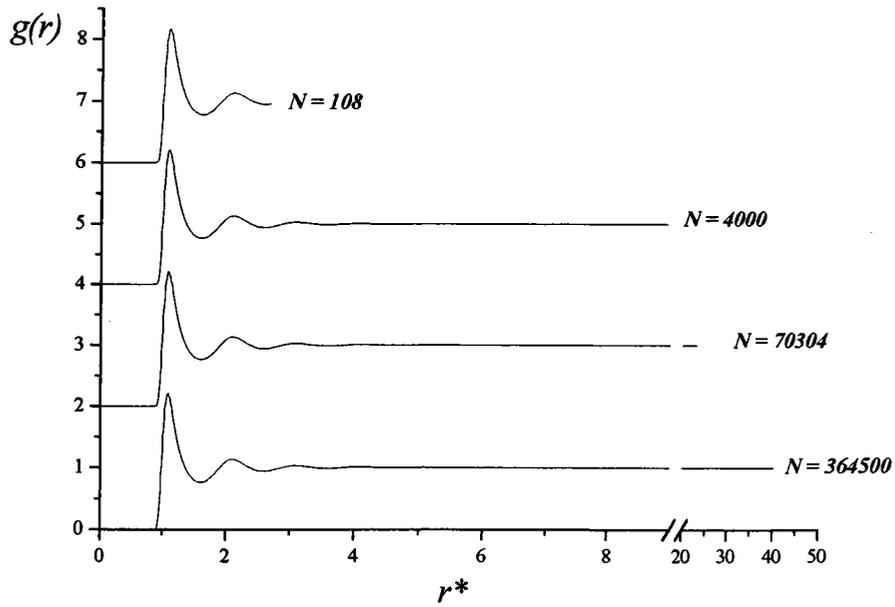


Figure 3.2: Quelques exemples de $g(r)$ pour le même état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5$) et pour différents nombres de particules. Nous remarquons l'envergure de $g(r)$ qui passe de $r_{\max}^* = 2.68$ pour $N = 108$ à $r_{\max}^* = 40.23$ pour $N = 364500$.

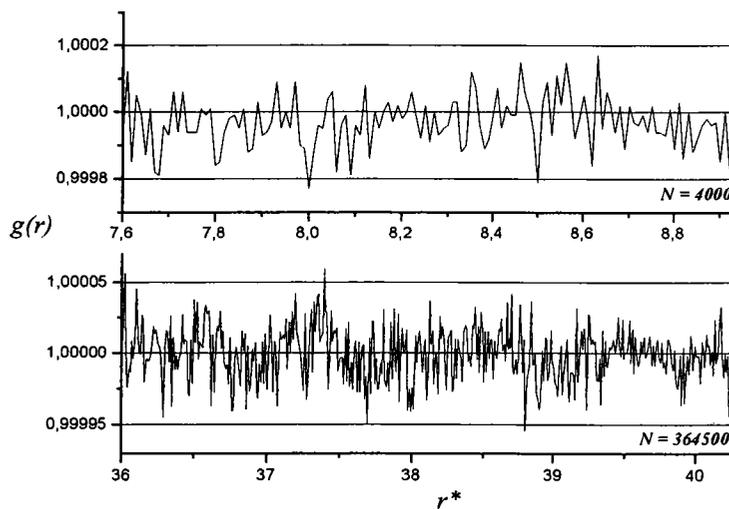


Figure 3.3: Fluctuations de $g(r)$ aux grandes valeurs de r^* pour un même état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5$) et pour $N = 4000$ et $N = 364500$. $g(r)$ oscille autour de 0.99999864 pour $N = 364500$ et autour de 0.99997633 pour $N = 4000$.

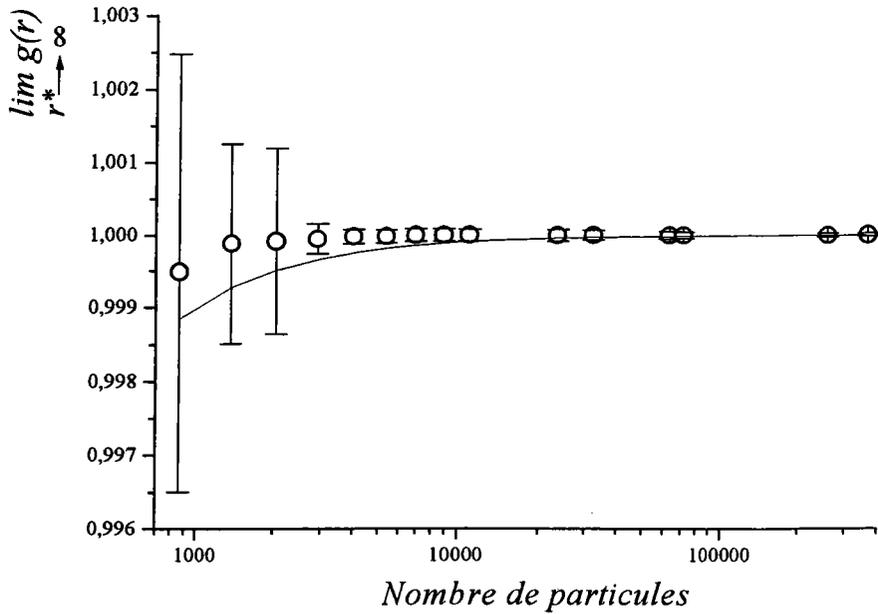


Figure 3.4: Représentation en échelle semi-log de la moyenne des valeurs de $g(r)$ (en cercles) calculée sur le dernier quart des valeurs de r^* ainsi que les barres d'erreurs pour des valeurs de N allant de 864 à 364500 et pour l'état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5$). En trait plein la suite $(1 - 1/N)$.

ne tend pas tout à fait vers 1 aux grandes distances. La figure 3.3 montre, pour deux valeurs de N (4000 et 364500), la variation de $g(r)$ aux grandes valeurs de r^* . Nous pouvons noter que pour $N = 364500$, $g(r)$ oscille autour de 0.99999864, alors que pour $N = 4000$, $g(r)$ oscille autour de 0.99997633. Pour mieux illustrer cet effet, nous avons calculé la moyenne de $g(r)$ sur le dernier quart des valeurs de r^* , pour quelques valeurs du nombre de particules. Le tableau 3.2 et la figure 3.4 montrent que $g(r)$ se rapproche de 1 au fur et à mesure que la taille du système augmente.

La figure 3.4 représente la limite de $g(r)$, pour les grandes valeurs de r^* , en fonction de N ainsi que les barres d'erreurs associées. Nous n'avons pas montré cette limite pour les systèmes contenant moins de 864 particules car aux grandes valeurs de r^* les amplitudes des oscillations sont encore importantes. En augmentant la taille du système, les barres d'erreurs se réduisent en même temps que $g(r)$ se rapproche de l'unité. Nous pouvons noter que la limite de $g(r)$ ne suit la limite théorique $(1 - 1/N)$, prévue par la physique statistique, que pour les très grandes valeurs de N . En fait, l'écart observé entre la limite de $g(r)$ et $(1 - 1/N)$ s'explique par le fait que les particules ne sont pas toutes prises en compte. En effet, le calcul de $g(r)$ est réalisé en ne considérant que les particules contenues dans une sphère d'un rayon de $L^*/2$, de sorte que celles qui sont situées dans la partie de la boîte de simulation de volume $(1 - \pi/6) L^3 = (1 - \pi/6) N/\rho^*$ sont purement et simplement ignorées dans notre algorithme.

N	$\Delta [g(r)_{ref} - g(r)_N]$
108	0.0106684 ± 0.0134912
864	0.00135941 ± 0.0016492
2916	$0.00108288 \pm 0.00131285$
5324	$7.74527 \cdot 10^{-4} \pm 9.52318 \cdot 10^{-4}$
70304	$1.57965 \cdot 10^{-4} \pm 1.94386 \cdot 10^{-4}$
256000	$8.11144 \cdot 10^{-5} \pm 9.94185 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3.3: Tableau montrant pour quelques valeurs de N la moyenne $\Delta [g(r)_{ref} - g(r)_N]$ au niveau des deux premiers pics de $g(r)$.

Après avoir étudié l'influence de la taille du système sur $g(r)$ aux grandes valeurs de r^* , nous nous intéressons maintenant à ce qui se passe dans le domaine des petites valeurs de r^* qui englobe grosso modo les deux premiers pics de $g(r)$. Par la même occasion nous examinons l'influence du nombre de particules sur l'amélioration de la statistique. Puisque $g(r)$ est calculé comme une double moyenne sur le nombre de particules et sur le nombre de configurations, la statistique sera d'autant plus satisfaisante que les nombres de particules et de configurations sont importants. Nous le vérifions numériquement en comparant successivement les deux premiers pics des fonctions de corrélation de paire pour différentes valeurs de N . Dans la présentation des figures 3.5 et 3.6 qui montrent la quantité :

$$[g(r)_{ref} - g(r)_N] = \frac{g(r)_{ref} - g(r)_N}{g(r)_{ref}} \times 100, \quad (3.8)$$

nous avons pris comme fonction de corrélation de paire de référence, $g(r)_{ref}$, celle calculée avec $N = 364500$. Il est clair que les différences entre $g(r)_{ref}$ et $g(r)_{N=108}$ sont beaucoup plus prononcées que celles observées entre $g(r)_{ref}$ et $g(r)_{N=256000}$. D'ailleurs, pour mieux apprécier les différences entre $g(r)_{ref}$ et $g(r)_N$ nous avons également calculé la quantité suivante :

$$\Delta [g(r)_{ref} - g(r)_N] = \Delta r^* \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [g(r_i)_{ref} - g(r_i)_N]^2}, \quad (3.9)$$

avec $n = 268$ et $\Delta r^* = 10^{-2}$, de telle manière que la distance pour laquelle $g(r)$ couvre les deux premiers pics est $n\Delta r^* = 2.68$. La figure 3.7 montre l'évolution de $\Delta [g(r)_{ref} - g(r)_N]$ pour N variant de 108 à 256000, et le tableau 3.3 reproduit quelques valeurs numériques de cet écart. Nous constatons que l'augmentation du nombre de particules améliore la statistique et la différence $\Delta [g(r)_{ref} - g(r)_N]$ devient très faible déjà pour des valeurs de N supérieures à 864.

Etant donné que la comparaison avec l'expérience se fait essentiellement par l'intermédiaire du facteur de structure ($S(q) - 1 = \rho.TF[g(r) - 1]$), il est intéressant de savoir à partir de quelle valeur de N , la courbe de $S(q)$ peut être extraite de $g(r)$ avec une bonne précision. Il se trouve que le calcul précis de la transformée de Fourier de $g(r)$, en vue d'extraire $S(q)$ sur tout le domaine des vecteurs d'ondes, nécessite un nombre de particules N au moins égal à 2048. Le facteur de structure calculé pour $N = 364500$ est présenté sur la figure 3.8. Nous pouvons noter

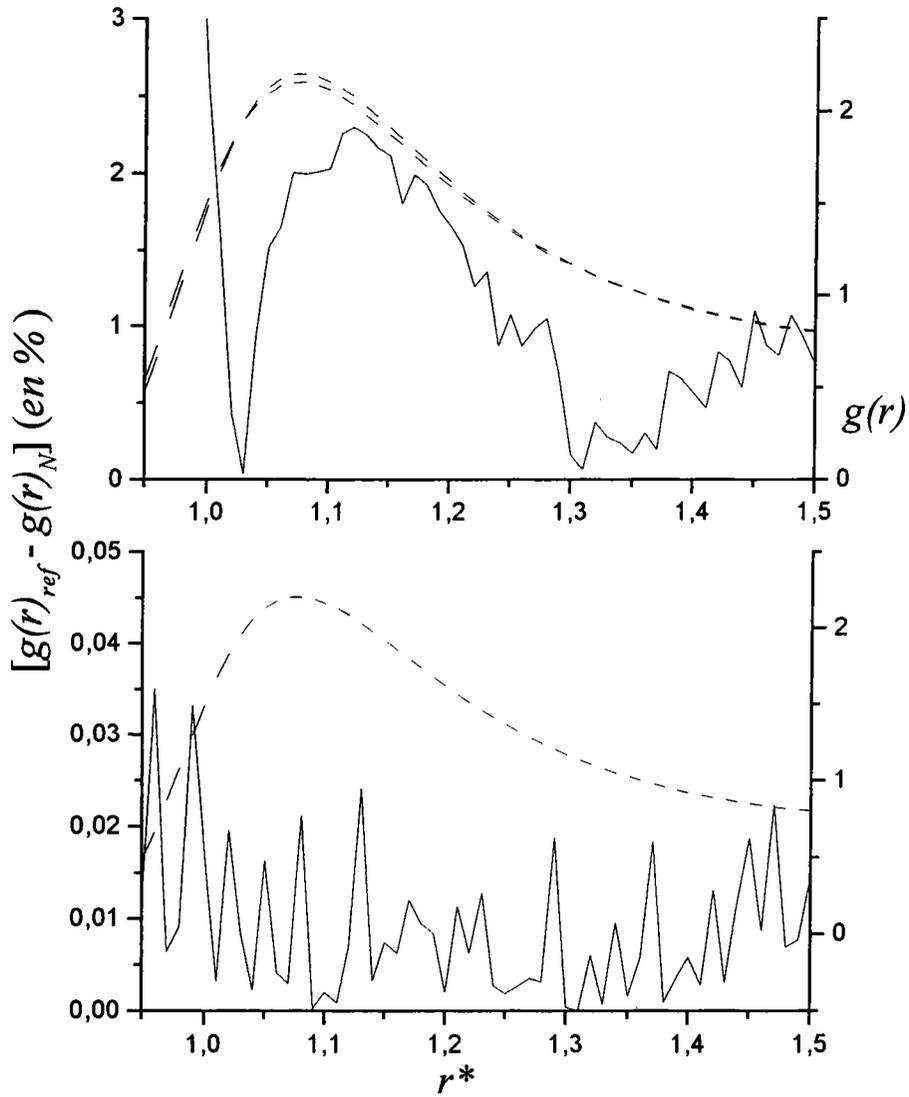


Figure 3.5: Comparaison de $g(r)_{ref}$ avec $g(r)_{N=108}$ (courbes du haut) et avec $g(r)_{N=256000}$ (courbes du bas) au niveau du premier pic. En pointillés les $g(r)$ et en trait plein les courbes de différences. $g(r)_{ref}$ correspond à celle qui est calculée avec $N = 364500$.

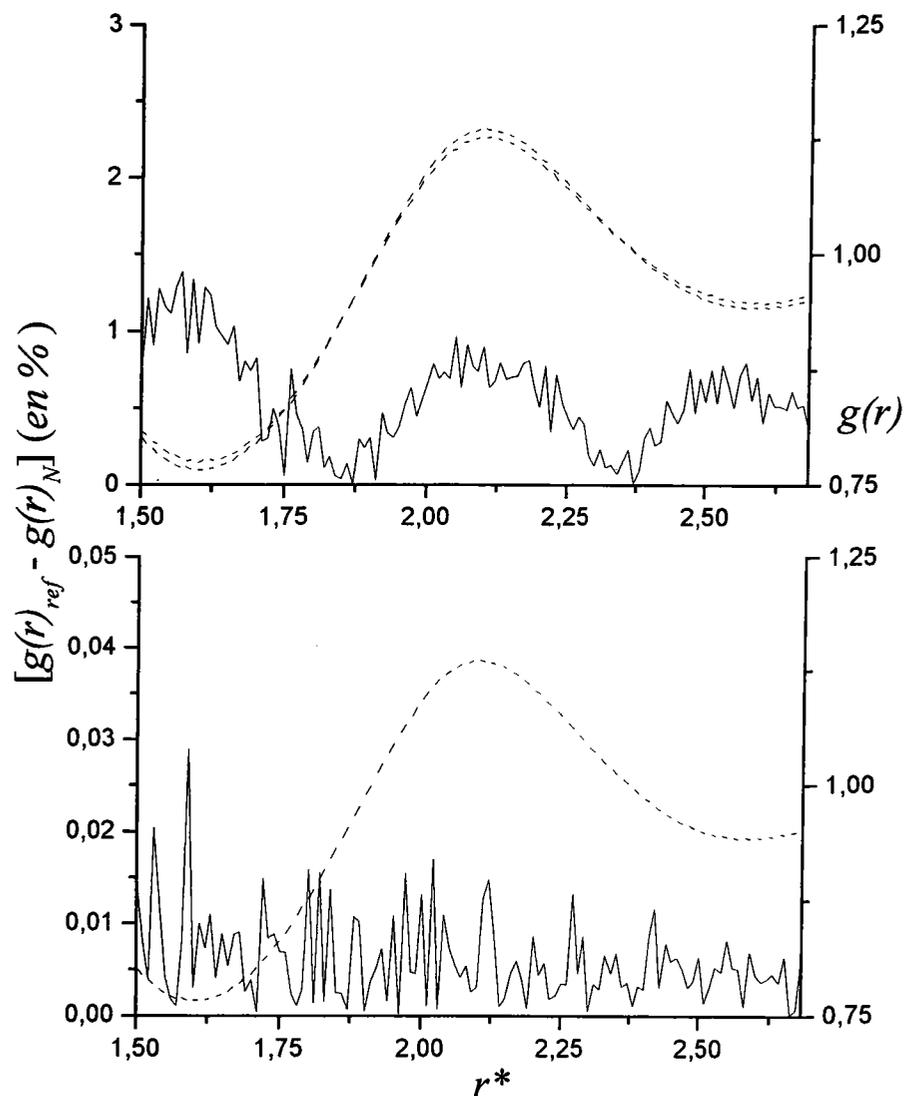


Figure 3.6: Comparaison de $g(r)_{ref}$ avec $g(r)_{N=108}$ (courbes du haut) et avec $g(r)_{N=256000}$ (courbes du bas) au niveau du deuxième pic. En pointillés les $g(r)$ et en trait plein les courbes de différences. $g(r)_{ref}$ correspond à celle qui est calculée avec $N = 364500$.

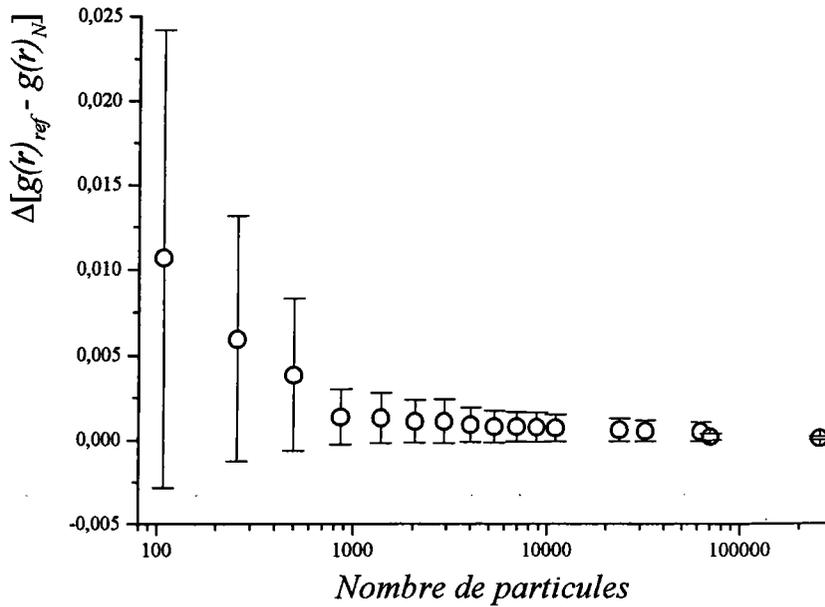


Figure 3.7: Représentation en échelle semi-log de l'expression (3.9) (en cercles) avec les barres d'erreurs, pour des systèmes contenant un nombre de particules N allant de 108 à 256000.

que la courbe de $S(q)$ ne commence pas à $q^* = 0$ mais à $q^* = 2\pi/r_{\max}^*$, en conformité avec le théorème d'échantillonnage, où r_{\max}^* la longueur de $g(r)$. Dans le cas où $N = 108$ nous avons $r_{\max}^* = 2.68$, alors que pour $N = 364500$, $r_{\max}^* = 40.23$.

La comparaison entre les facteurs de structure obtenus avec différentes valeurs de N ne donne pas lieu à des remarques particulières lorsque $N \geq 2048$. Ils ne diffèrent entre eux que par le pas Δq^* qui devient d'autant plus petit que le nombre de particules est grand, alors que pour $N < 2048$ une dispersion importante des valeurs apparaît dans le domaine des faibles vecteurs d'ondes. Ce défaut de $S(q)$ localisé aux petites valeurs de q^* résulte du manque d'information sur $g(r)$ aux grandes distances (dû à la petitesse du système) et à une limite de $g(r)$ qui s'écarte de 1 de façon significative pour les grandes valeurs de r . Pour illustrer ces remarques, nous avons présenté sur la figure 3.9 les facteurs de structure aux petites valeurs de q incluant le pic principal, pour $N = 256$, $N = 864$ et $N = 364500$.

Enfin, pour observer l'influence du temps de calcul sur la statistique, nous avons tracé la fonction de corrélation de paire calculée pour deux durées de simulation différentes. La figure 3.10 montre $g(r)$ calculé sur 500 configurations et sur 50000 configurations. Comme on devait s'y attendre, la simulation la plus longue améliore la statistique et se traduit par une meilleure qualité de la fonction de corrélation de paire $g(r)$.

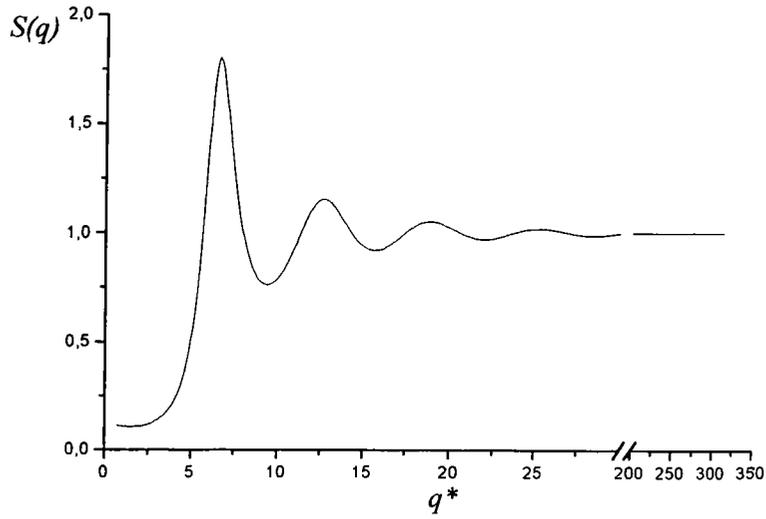


Figure 3.8: Facteur de structure $S(q)$ pour l'état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5$) et pour un nombre de particules $N = 364500$.

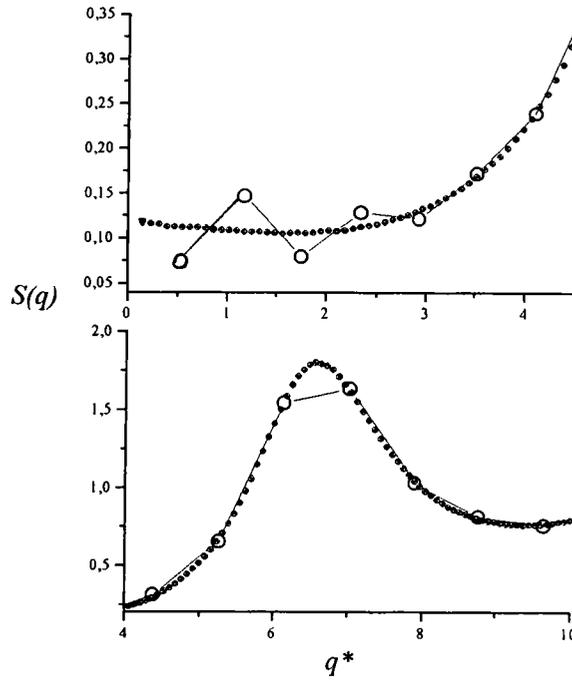


Figure 3.9: $S(q)$ pour l'état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5$), les cercles pleins pour $N = 364500$ et les cercles vides pour $N = 864$ dans la figure du haut et pour $N = 256$ dans la figure du bas.

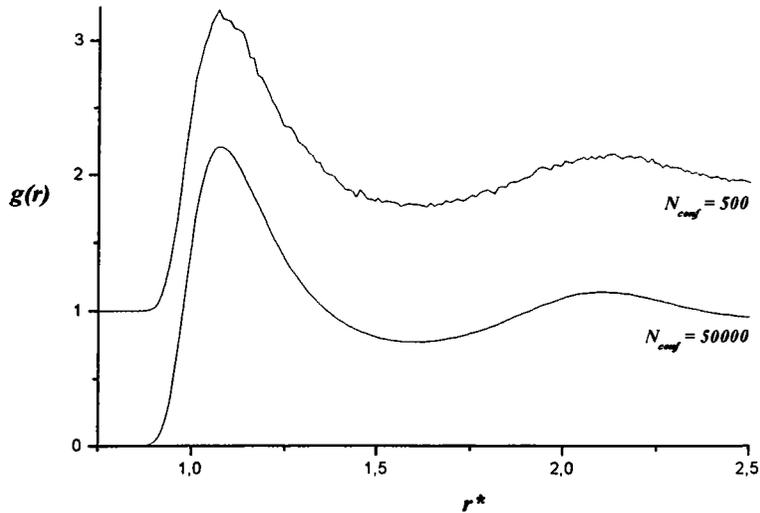


Figure 3.10: $g(r)$ pour le même état ($\rho^* = 0.7, T^* = 1.5, N = 256$) calculé sur deux durées différents, $N_{conf} = 500$ configurations et $N_{conf} = 50000$ configurations.

Thermodynamique

Après avoir vu l'influence de la taille du système et de la durée de simulation sur la structure, nous allons maintenant examiner leurs effets sur la thermodynamique.

Nous avons tout d'abord tracé sur la figure 3.11 la distribution des valeurs instantanées de l'énergie potentielle E_p au cours d'une simulation, pour quatre valeurs du nombre de particules ($N = 108, N = 256, N = 1372$ et $N = 2048$). Elles ont une allure gaussienne qui indique le caractère aléatoire de la variable E_p et sont garanties ainsi du bon déroulement des simulations. On peut noter la réduction de la dispersion des valeurs de l'énergie potentielle lorsque le nombre de particules augmente, conformément à la théorie des fluctuations de la physique statistique [65]. Les amplitudes des fluctuations sont proportionnelles à $1/\sqrt{N}$ ce qui induit une diminution de l'erreur statistique. Notons, également, qu'il est normal que quand N augmente il y a un shift de l'énergie potentielle vers les grandes valeurs. Ces quatre simulations, qui ont été réalisées indépendamment, conduisent naturellement à des valeurs moyennes de l'énergie potentielle légèrement différentes.

Pour déterminer la température moyenne du système, nous avons mesuré l'énergie cinétique E_c (relation (2.117)) au bout de 20000, puis de 30000, de 40000 et de 50000 configurations indépendantes. La distribution des valeurs instantanées de la température au cours d'une simulation, a été tracée sur la figure 3.12 pour quatre durées différentes. Cette figure confirme qu'un nombre important de configurations indépendantes permet d'améliorer la statistique.

Une grandeur thermodynamique particulièrement intéressante à tester est la chaleur spécifique C_v à volume constant, puisqu'elle correspond à la réponse de l'énergie totale à un changement isométrique de la température suivant un processus isochore, et donc beaucoup plus sensible

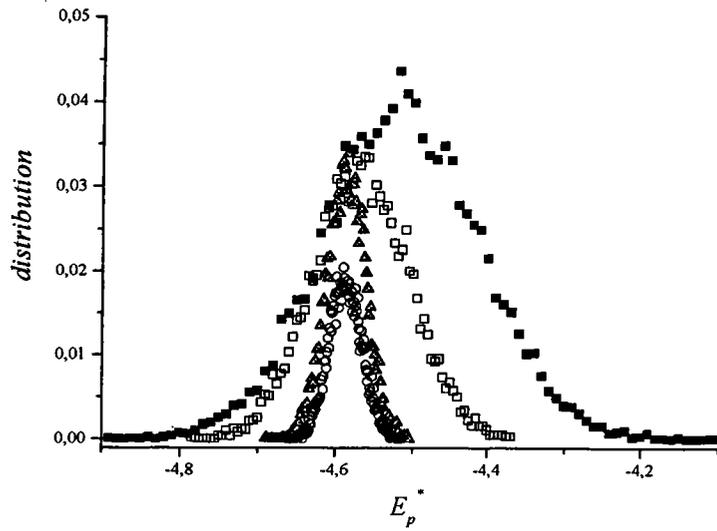


Figure 3.11: Distribution des valeurs instantanées de l'énergie potentielle E_p^* pour le même état ($\rho^* = 0.7$ et $T^* = 1.5$) et pour quatre nombres de particules $N = 108$ (carré plein) $N = 256$ (carré vide), $N = 1372$ (triangle) et $N = 2048$ (cercle).

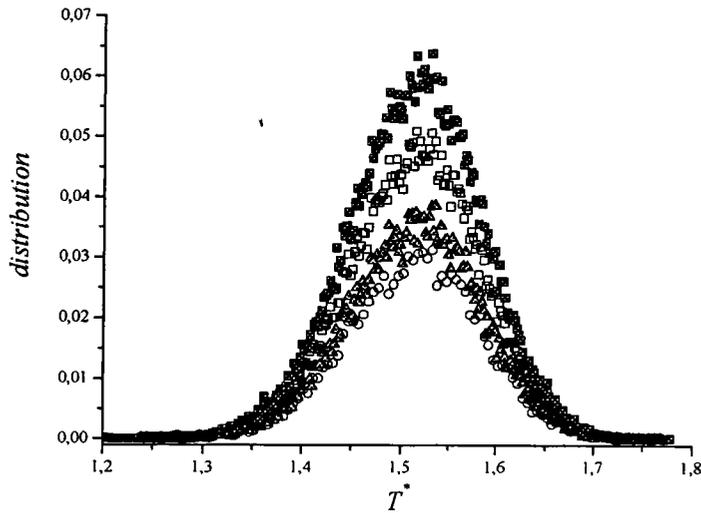


Figure 3.12: Distribution des valeurs instantanées de la température T^* pour le même état ($N = 256$, $\rho^* = 0.7$ et $T^* = 1.5$) et pour quatre durées 20000 (cercle), 30000 (triangle), 40000 (carré vide) et 50000 configurations indépendantes (carré plein).

aux conditions de déroulement des simulations. Nous avons calculé C_v par la formule (2.123) puis tracé respectivement sur les figures 3.13 et 3.14 la chaleur spécifique C_v^{*R} obtenue par la formule (2.123) et la température T^* en fonction du nombre de particules. Ces grandeurs sont des moyennes calculées sur toutes les configurations indépendantes produites durant la simulation.

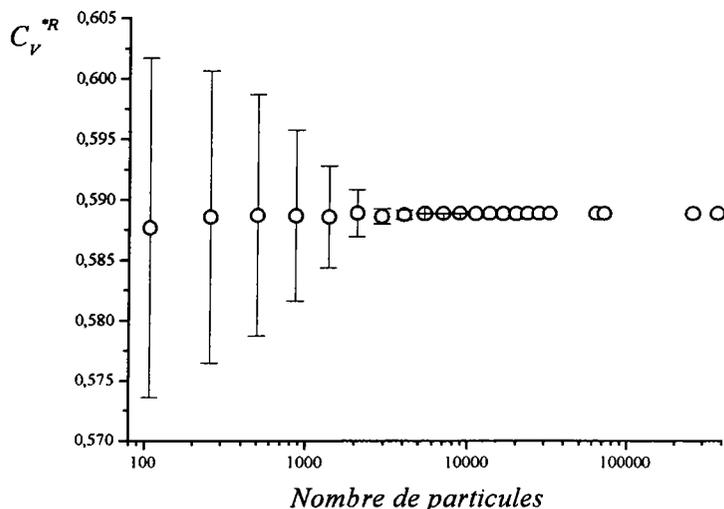


Figure 3.13: Représentation en échelle semi-log de la chaleur spécifique C_v^{*R} en fonction du nombre de particules ($N = 108 - 364500$) pour l'état ($\rho^* = 0.7$ et $T^* = 1.5$). Les barres d'erreurs représentent les écarts par rapport aux moyennes calculées sur 10 calculs indépendants.

Pour améliorer la statistique nous avons effectué 10 calculs indépendants pour chaque valeur de N . Les barres d'erreurs représentent les écarts par rapport aux moyennes déterminées avec les 10 résultats indépendants dans une gamme de nombre de particules allant de 108 à 8788. Au delà de $N = 8788$ où $C_v^{*R} = 0.58886411 \pm 1.86784 \times 10^{-6}$ et $T^* = 1.5 \pm 9.42809 \times 10^{-7}$, nous avons estimé le niveau d'incertitude satisfaisant et nous nous sommes contentés d'un seul calcul pour chaque valeur de N . Le but était de mettre en évidence la réduction de l'incertitude avec l'augmentation du nombre de particules.

Nous avons également calculé l'incertitude sur la chaleur spécifique C_v^{*R} au moyen des fluctuations de l'énergie potentielle, par la formule (2.123). L'erreur théorique sur C_v^{*R} due aux incertitudes sur la mesure de la température, à partir de (2.123), s'écrit :

$$\Delta C_v^{*R} = \left| \frac{\partial \Delta C_v^{*R}}{\partial T^*} \right| \Delta T^*, \quad (3.10)$$

avec

$$\frac{\partial \Delta C_v^{*R}}{\partial T^*} = \frac{-2NT^*}{\langle (\Delta E_p^*)^2 \rangle} (C_v^{*R})^2. \quad (3.11)$$

L'erreur ΔC_v^{*R} sur la chaleur spécifique a été tracée en fonction du nombre de particules sur la figure 3.15, et en fonction de l'erreur sur la température ΔT^* sur la figure 3.16. A titre de

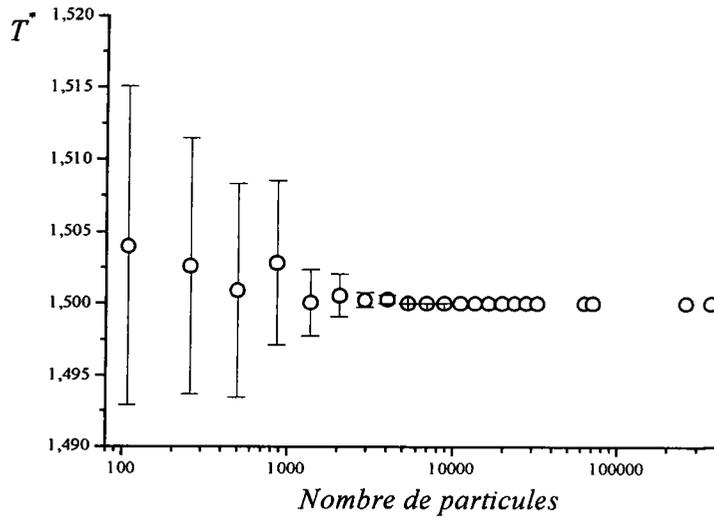


Figure 3.14: Représentation en échelle semi-log de la température T^* en fonction du nombre de particules ($N = 108 - 364500$), les barres d'erreurs représentent les écarts par rapport aux moyennes calculées sur 10 calculs indépendants

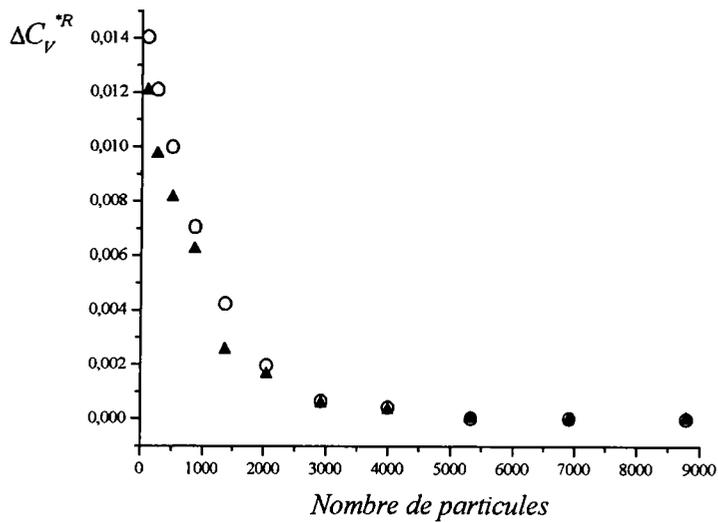


Figure 3.15: ΔC_v^{*R} en fonction du nombre de particules, en triangle les valeurs théoriques calculées par (3.10) et en cercle les valeurs extraites directement de la dynamique moléculaire.

comparaison, nous avons adjoint à ces courbes celles de l'erreur théorique ΔC_v^{*R} calculée par l'expression (3.10). On trouve un accord remarquable entre le calcul corrélativement théorique et le calcul par dynamique moléculaire de ΔC_v^{*R} aux grandes valeurs de N et aux faibles valeurs de ΔT^* . En revanche, pour les petites valeurs de N et les grandes valeurs de ΔT^* un léger écart systématique apparaît, les incertitudes issues directement de la simulation étant plus importantes que les théoriques. Ceci est probablement la mise en évidence d'un effet de taille finie.

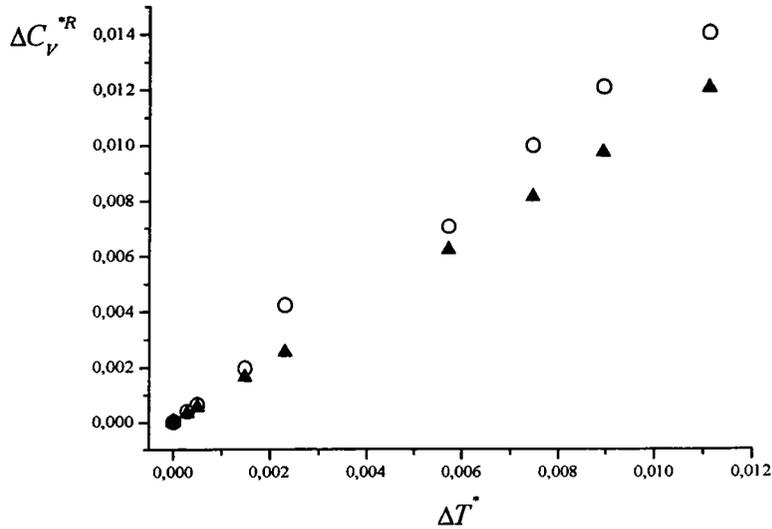


Figure 3.16: ΔC_v^{*R} en fonction de ΔT^* , en triangle les valeurs théoriques calculées par (3.10) et en cercle les valeurs extraites de la dynamique moléculaire.

3.2.3 Application au fluide modèle de Lennard-Jones

Pour terminer la mise au point du programme de dynamique moléculaire parallèle, nous avons décidé d'effectuer des calculs des propriétés thermodynamiques du système modélisé par le potentiel de Lennard-Jones en divers points du diagramme de phase. Ces calculs classiques et améliorés régulièrement depuis une trentaine d'années, ne sont pas triviaux comme en témoigne le tableau 3.4 sur lequel nous avons répertoriés les travaux antérieurs équivalents. Le but de notre travail n'était pas de réaliser une investigation systématique du diagramme de phase, comme cela a été souvent fait dans des travaux précédents, mais uniquement de comparer nos résultats aux meilleurs de ceux qui ont été obtenus jusqu'à présent. Ayant estimé que les résultats les plus récents de Johnson *et al.* [58] sont les plus précis, ce sont eux que nous avons utilisés comme référence. Nous avons reportés sur la figure 3.17 les états thermodynamiques que nous avons étudiés en regard de ceux de Johnson *et al.* A notre connaissance notre travail est le premier effectué avec un aussi grand nombre de particules, ce qui lui confère une certaine originalité.

Auteurs, années	Méthode	Durées de calculs		N	r_c^*	Les états	
		Therm.	Prod.			T^*	ρ^*
Wood et Parker, 57	MC	—	$\sim 10^5$	32, 108	0.9 - 3.8	1.06 - 100	0.05 - 3
Verlet, 67	DM NVE	300	1200	864	2.5	0.591 - 4.625	0.35 - 0.88
Levesque et Verlet, 69	MC	—	4×10^4	864	2.5	1.35, 2.74	0.3 - 0.95
Levesque et Verlet, 69	DM NVE	300	1200	864	2.5	0.76 - 3.67	0.35 - 0.85
Hansen et Verlet, 69	MC	—	$\sim 10^6$	864	2.5	0.75, 1.15	0.02 - 0.92
Hansen, 70	MC	10^5	5×10^5	864	—	2.74 - 100	0.4 - 1.77
McDonald et Singer, 72	MC	—	5×10^4	108, 256	~ 2.5	0.551 - 1.237	0.65 - 0.96
Adams, 75	MC	—	10^6	20 - 200	—	2.0, 4.0	0.02 - 0.85
Adams, 76	MC	—	10^6	~ 200	—	1.0 - 1.2	0.62 - 0.82
Adams, 79	MC	—	$10^6 - 6 \times 10^6$	~ 6000	2.62	1.15 - 1.35	0.04 - 0.675
Nicolas et al., 79	DM NVE	$2\sigma(t)^{(a)}$	5000	256	2.5	0.48 - 6.01	0.35 - 1.2
Nakanishi, 86	DM NVE	10^4	5000	108, 256	—	0.71	0.5 - 1.5
Adachi et al., 88	DM NVE	500	3500	108, 256	—	0.7 - 2.94	0.05 - 1.1
Shaw, 88	MC	densités	d'états	122	$L^*/2^{(b)}$	1.157 - 6.197	0.6 - 1.2
Saager et Fischer, 90	DM NVT	6×10^4	1.5×10^5	256	$L^*/2^{(b)}$	0.567 - 4.002	0.215 - 1.1
Lotfi et al., 92	DM NPT	5000	55000	1372	$L^*/2^{(b)}$	0.7 - 1.3	0.06 - 0.84
Miyano, 92	MC	10^6	1.5×10^6	256	$L^*/2^{(b)}$	0.45 - 100	0.2 - 1.1
Johnson et al., 93	DM NVT	$3\sigma(t)^{(a)}$	2×10^4	864	4.0	0.7 - 6.0	0.005 - 1.25
Johnson et al., 93	MC	2.5×10^6	1.5×10^7	500	≥ 4.0	1.0 - 5.0	0.05 - 0.9
Ce travail	DM NVE	5000	500000	8788	2.5	0.72 - 100	0.5 - 2.5

Tableau 3.4: Aperçu sur les travaux faits sur des fluides de Lennard-Jones, depuis 1957, d'après l'article de Johnson *et al.* [58]. Les durées des calculs (thermalisation+production) sont en pas de temps. ^(a)Le temps de thermalisation a été déduit du déplacement quadratique moyen. ^(b)Le rayon de coupure a été pris égal à la moitié de la longueur de la boîte de simulation.

Pour la gamme de densités considérée, nous avons choisi $N = 8788$ particules car c'est un nombre qui permet une exploitation optimum de notre programme informatique. En effet, à l'exception de quelques faibles densités, la boîte de simulation a été décomposée sur 8 processeurs tout en affectant à chaque processeur un seul plateau. Ce nombre a également été choisi pour le bon compromis qu'il offre entre une précision satisfaisante des résultats et un temps raisonnable de calcul. Les calculs ont été fait sur une durée de 500000 pas de temps $\Delta t^* = 0.032$, sauf pour les 5 simulations numérotées de 23 à 27 du tableau 3.5 qui n'ont duré que 250000 pas de temps $\Delta t^* = 0.001$. Ce tableau qui contient la température, l'énergie potentielle, la pression et la chaleur spécifique regroupe l'ensemble de nos résultats. Les différentes grandeurs ont été calculées par les méthodes décrites dans le paragraphe 2.5.3 du chapitre 2. En particulier, la chaleur spécifique ($C_v^{*R} + 3/2$) a été calculée par la formule (2.124). Tous nos résultats sont comparés à ceux issus des formules d'interpolation proposées récemment par Johnson *et al.* [58], fondées sur des calculs de dynamique moléculaire. Leur formule pour l'énergie interne d'excès s'écrit :

$$E_p^* = \frac{E^{ex}}{N\varepsilon} = \sum_{i=1}^8 \frac{c_i (\rho^*)^i}{i} + \sum_{i=1}^6 d_i G_i. \quad (3.12)$$

Elle dépend de 6 fonctions G_i et de 14 coefficients c_i et d_i qui sont fonctions de la température par l'intermédiaire de 32 paramètres, dont les expressions se trouvent dans l'annexe H. La formule pour l'équation d'état donnant la pression est :

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i (\rho^*)^{(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i (\rho^*)^{(2i+1)}, \quad (3.13)$$

qui dépend d'une fonction F et de 14 coefficients a_i et b_i dont les expressions en fonction de T^* sont également données en annexe H.

Nous avons déduit une expression de la chaleur spécifique C_v de l'équation (3.12) en utilisant la définition :

$$C_v^{*R} + \frac{3}{2} = \left(\frac{\partial E_p^*}{\partial T^*} \right)_v, \quad (3.14)$$

nous obtenons l'équation suivante :

$$C_v^{*R} + \frac{3}{2} = \sum_{i=1}^8 \frac{e_i (\rho^*)^i}{i} + \sum_{i=1}^6 f_i G_i, \quad (3.15)$$

avec,

$$e_i = \frac{\partial c_i}{\partial T^*}, \quad (3.16)$$

$$f_i = \frac{\partial d_i}{\partial T^*}. \quad (3.17)$$

Nous donnons les expressions des 14 nouveaux coefficients e_i et f_i en annexe H.

Pour des températures inférieures ou égales à $T^* = 5$ nous trouvons un excellent accord pour l'énergie et un bon accord pour la pression dans la très grande majorité des cas. Les valeurs de la

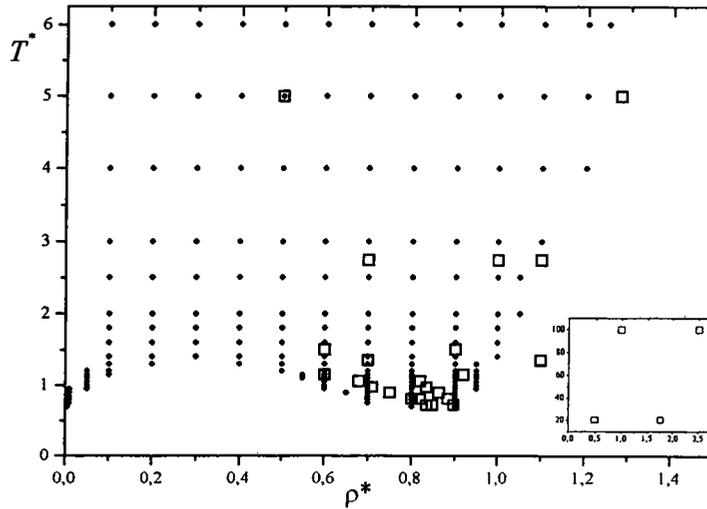


Figure 3.17: Projection des états de nos calculs de dynamique moléculaire (carrés) et de ceux de Johnson *et al.* [58] (points) sur le diagramme de phases (T^* , ρ^*).

chaleur spécifique C_v restent cohérentes. La pression et la chaleur spécifique ont une concordance moins bonne que pour l'énergie notamment aux basses températures et fortes densités. Dans le cas de C_v , les imperfections de l'équation (3.12) sont amplifiées par la dérivation par rapport à la température.

En revanche, pour $T^* \geq 20$ un désaccord flagrant apparaît sur les trois grandeurs. Ceci montre les limites de ces équations, qui ont été établies pour des valeurs de la température T^* inférieures ou égales à 6, et les dangers de leur extrapolation à des données hors limites.

3.3 Effets des trois corps sur les gaz rares.

Après avoir décrit puis testé le programme de dynamique moléculaire parallèle, nous étudions l'effet des interactions à trois corps sur les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques des gaz rares. Plus précisément, nous allons présenter et discuter les résultats de la fonction de corrélation de paire $g(r)$, la chaleur spécifique à volume constant C_v^{*R} , ainsi que le déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$ et la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ de l'argon (Ar), le krypton (Kr) et le xénon (Xe). Pour décrire les interactions entre des atomes des gaz rares, nous employons d'abord le potentiel d'Aziz-Slaman à deux corps seul (2.65), puis nous lui adjoignons le potentiel d'Axilrod-Teller (2.67) dans le but d'étudier l'influence des interactions à trois corps. Enfin nous effectuons des calculs avec le potentiel de Lennard-Jones (1.29) à titre de comparaison car il a été étudié abondamment [16].

Pour cela, les calculs sont fait par dynamique moléculaire parallèle dans l'ensemble microcanonique (NVE), avec $N = 1372$ particules. Nous avons choisi ce nombre de particules relative-

T^*	ρ^*	$\langle T^* \rangle \pm \Delta T^*$	$\langle E_p^* \rangle \pm \Delta E_p^*$	$\langle P^* \rangle \pm \Delta P^*$	$\langle C_v^* \rangle \pm \Delta C_v^*$
0.72	0.835	0.7231 ± 0.0041	-6.0315 ± 0.0062 (-6.0297)	0.0228 ± 0.0490 (0.0229)	2.6775 ± 0.1242 (2.0242)
0.72	0.848	0.7203 ± 0.0041	-6.1171 ± 0.0061 (-6.1125)	0.3114 ± 0.0480 (0.2053)	2.6455 ± 0.1226 (1.9497)
0.72	0.897	0.7205 ± 0.0043	-6.3955 ± 0.0064 (-6.3818)	1.1839 ± 0.0471 (1.1968)	2.8328 ± 0.1356 (1.6200)
0.81	0.8	0.8133 ± 0.0043	-5.7136 ± 0.0065 (-5.7159)	0.1026 ± 0.0476 (0.0890)	2.4388 ± 0.1102 (2.5771)
0.81	0.821	0.8104 ± 0.0045	-5.8513 ± 0.0068 (-5.8560)	0.4883 ± 0.0476 (0.3466)	2.5877 ± 0.1191 (2.6594)
0.81	0.884	0.8161 ± 0.0047	-6.2068 ± 0.0070 (-6.2215)	1.6182 ± 0.0457 (1.5692)	2.6851 ± 0.1244 (2.8841)
0.902	0.75	0.9054 ± 0.0046	-5.3015 ± 0.0069 (-5.2923)	0.0499 ± 0.0464 (0.0209)	2.2991 ± 0.1030 (2.3768)
0.902	0.864	0.8994 ± 0.0052	-6.0051 ± 0.0078 (-5.9981)	1.7184 ± 0.0458 (1.6659)	2.7159 ± 0.1280 (2.8177)
0.977	0.71	0.9787 ± 0.0047	-4.9768 ± 0.0072 (-4.9668)	-0.0058 ± 0.0463 (0.0067)	2.1967 ± 0.0984 (2.2243)
0.977	0.835	0.9821 ± 0.0054	-5.7619 ± 0.0082 (-5.7415)	1.5498 ± 0.0446 (1.5470)	2.5371 ± 0.1156 (2.5618)
1.06	0.679	1.0584 ± 0.0051	-4.7142 ± 0.0077 (-4.7062)	0.1074 ± 0.0430 (0.0867)	2.1764 ± 0.0982 (2.1279)
1.06	0.821	1.0498 ± 0.0057	-5.6181 ± 0.0086 (-5.5975)	1.6698 ± 0.0445 (1.6362)	2.4871 ± 0.1145 (2.4223)
1.15	0.6	1.1457 ± 0.0051	-4.1336 ± 0.0078 (-4.1313)	0.0399 ± 0.0424 (0.0326)	2.0672 ± 0.0944 (2.0540)
1.15	0.92	1.1565 ± 0.0067	-5.9496 ± 0.0102 (-5.9296)	4.9134 ± 0.0430 (5.0338)	2.7565 ± 0.1297 (2.6255)
1.35	0.7	1.3545 ± 0.0064	-4.6683 ± 0.0096 (-4.6697)	1.2105 ± 0.0408 (1.1505)	2.0398 ± 0.0966 (2.0670)
1.35	1.1	1.3459 ± 0.0086	-5.6958 ± 0.0129 (-5.7107)	12.5538 ± 0.0415 (17.9353)	3.2554 ± 0.1683 (3.2786)
1.5	0.6	1.5052 ± 0.0061	-3.9584 ± 0.0092 (-3.9579)	0.8009 ± 0.0356 (0.7791)	1.9226 ± 0.0908 (1.9450)
1.5	0.9	1.4939 ± 0.0084	-5.5195 ± 0.0127 (-5.5319)	6.1031 ± 0.0407 (6.3294)	2.6093 ± 0.1215 (2.4457)
2.74	0.7	2.7412 ± 0.0116	-3.9219 ± 0.0174 (-3.8921)	5.0677 ± 0.0317 (5.0219)	1.9688 ± 0.0919 (2.0264)
2.74	1	2.7248 ± 0.0155	-4.2378 ± 0.0234 (-4.2142)	17.3097 ± 0.0372 (19.8934)	2.6453 ± 0.1238 (2.6232)
2.74	1.1	2.7331 ± 0.0161	-3.6711 ± 0.0242 (-3.6770)	10.2154 ± 0.0370 (30.5396)	2.7852 ± 0.1327 (2.8602)
5	0.5	4.9849 ± 0.0155	-2.3649 ± 0.0234 (-2.3778)	4.6861 ± 0.0230 (4.6335)	1.7230 ± 0.0959 (1.7058)
5	1.279	4.9831 ± 0.0280	2.0148 ± 0.0419 (1.9565)	13.3424 ± 0.0329 (85.2043)	2.5652 ± 0.1191 (2.8358)
20	0.5	19.9899 ± 0.0566	0.6092 ± 0.0849 (-0.5093)	1.9486 ± 0.0173 (20.1543)	1.6774 ± 0.1005 (1.5876)
20	1.765	20.0013 ± 0.1153	52.7884 ± 0.1730 (46.3762)	16.6331 ± 0.0308 (651.1561)	2.6703 ± 0.1250 (2.0206)
100	1	99.6473 ± 0.3421	36.4547 ± 0.5137 (12.1747)	2.9815 ± 0.0185 (382.0219)	1.7765 ± 0.0932 (1.5765)
100	2.5	99.5504 ± 0.5608	333.7956 ± 0.8414 (248.0320)	16.4792 ± 0.0291 (5551.9416)	2.5791 ± 0.1199 (1.4701)

Tableau 3.5: Les résultats de nos calculs de dynamique moléculaire menés avec $N = 8788$ particules pour E_p^* , P^* et $C_v^* = C_v/Nk_B = C_v^{*R} + 3/2$. Entre parenthèses, les résultats obtenus par l'équation d'état de Johnson *et al.* [58].

ment faible, car le calcul des forces à trois corps conduit à un temps de simulation relativement grand pour cette étude systématique. Par ailleurs, ce nombre de particules garantit une précision suffisante des résultats. Compte tenu de la taille des systèmes, une décomposition spatiale de la boîte de simulation en 4 plateaux correspondants à 4 processeurs a été utilisée.

Des densités caractéristiques du liquide au voisinage du point triple ont été utilisées, ainsi : $\rho_{Ar} = 0.0382 \text{ mol cm}^{-3}$ pour Ar, $\rho_{Kr} = 0.0326 \text{ mol cm}^{-3}$ pour Kr et $\rho_{Xe} = 0.0219 \text{ mol cm}^{-3}$ pour Xe, aux températures correspondantes de 100 K, 130 K et 175 K. Pour les trois éléments considérés, les équations du mouvement sont intégrées avec des pas de temps $\Delta t = 2.176 \times 10^{-14} \text{ s}$ pour Ar, $2.824 \times 10^{-14} \text{ s}$ pour Kr et $1.386 \times 10^{-14} \text{ s}$ pour Xe. Ces valeurs du pas de temps sont relativement grandes et correspondent à la limite de stabilité de l'algorithme de Verlet.

La génération des états surfondus et amorphes à partir d'un état d'équilibre stable dans le liquide se fait essentiellement de trois manières différentes par simulation, comme l'a décrit Abraham [1]. Premièrement, le système simulé est trempé, c'est-à-dire refroidi très rapidement, à volume constant. C'est la méthode la plus couramment utilisée dans ce type d'études, et c'est celle que nous avons mise en oeuvre pour les gaz rares. Deuxièmement, le système peut-être compressé à température constante et le travail de Ullo et Yip [110] est un prototype du genre, dans lequel la densité du système est augmentée progressivement. Enfin, il est possible de combiner les deux méthodes précédentes pour obtenir une diminution conjointe de la température et du volume. Ceci se fait généralement par des simulations dans l'ensemble isobare comme dans les travaux de Fox et Andersen [37], de Broughton et Li [21] ou ceux qui ont été réalisés dans notre laboratoire [54]. Il est également possible de contrôler simultanément la température et le volume pour obtenir des valeurs désirées. C'est ce que nous avons fait dans notre travail sur le silicium surfondu exposé dans la troisième partie de ce chapitre.

Vu les échelles du temps rencontrées habituellement en simulation par dynamique moléculaire, les vitesses de trempes et de compressions sont bien plus grandes que celles qui peuvent être pratiquées expérimentalement. La question se pose alors de savoir si une série de simulations peut réellement représenter des états surfondus et amorphes ou un processus de transition vitreuse [37]. Angell *et al.* [8, 9] indiquent qu'une transition vitreuse obtenue par simulation n'a que peu de ressemblances avec les transitions réelles, les échelles de temps réduites ayant pour effet d'observer des transitions à des températures plus élevées. De plus, suivant les propriétés observées des températures de transition différentes apparaissent induisant un domaine de transitions étalé en température qui dépend de la vitesse de trempe, comme cela a été clairement mis en évidence dans des travaux récents [59, 114]. A la transition vitreuse le système est figé dans un état hors équilibre. Ainsi plus la trempe est rapide plus le système a de chances de se retrouver hors équilibre à plus haute température. Néanmoins, les simulations restent le seul moyen théorique d'investigation de ces états particuliers de la matière et peuvent aider à la compréhension des phénomènes qui les gouvernent.

Il est bien connu qu'un corps pur, modélisé par un potentiel de Lennard-Jones cristallise rapidement après avoir subi une transition vitreuse [37]. Le seul moyen d'obtenir un verre est de refroidir ce système très rapidement. Le mode opératoire de nos simulations est le suivant : A partir d'un état liquide à une température de 300 K ou 400 K suivant l'élément considéré,

le système est refroidi par pas successifs de 25 K environ. A chaque température le système est relaxé pendant 5000 pas de temps et les grandeurs physiques sont collectées pendant 10000 pas, ce qui représente un temps total de 320 ps pour Ar, de 420 ps pour Kr et de 200 ps pour Xe, avant de subir à nouveau une trempe de 25 K. En moyenne la vitesse de trempe est de l'ordre de 10^{11} K s^{-1} . Pour les plus basses températures, en deçà de la transition vitreuse, la cristallisation était parfois inévitable et la vitesse de trempe a dû être augmentée jusqu'à 10^{13} K s^{-1} en prenant des états initiaux de températures plus élevées.

3.3.1 Structure

La structure des gaz rares n'est examinée qu'à travers leur fonction de corrélation de paire $g(r)$, car c'est la grandeur qui semble comporter les particularités les plus significatives des états surfondus et amorphes. La comparaison de $g(r)$ calculée avec le potentiel à deux corps d'Aziz-Slaman (AS) et avec le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est effectuée pour Ar sur la figure 3.18. Les valeurs des paramètres des potentiels sont tirées des papiers originaux des auteurs et sont reportées dans l'annexe I. A l'état liquide ($T = 100 \text{ K}$) il n'y a quasiment aucune différence entre les deux courbes, alors qu'aux températures de 30 K et 5 K de faibles écarts apparaissent sur l'amplitude de la courbe. En particulier, le potentiel de LJ réduit sensiblement la hauteur du pic principal de $g(r)$.

Les deux potentiels de paire LJ et AS conduisent à des résultats très similaires et maintes fois observés dans la littérature. A mesure que la température diminue en dessous du point de fusion, le premier pic de $g(r)$ s'accroît fortement et devient plus étroit et, en même temps, le premier minimum des oscillations diminue. Le second pic de $g(r)$ s'étale progressivement jusqu'à présenter un plateau, vers 50 K pour le potentiel LJ et vers 75 K pour le potentiel AS, puis ce plateau se scinde en deux pics ce qui est une caractéristique des états amorphes. L'apparition du plateau constitue, selon Abraham [1], une première indication que la transition vitreuse a eu lieu. A l'aide des courbes dont nous disposons, nous situons cette température aux environs de $T_p = 70 \text{ K}$ pour l'argon, pour les deux potentiels.

Cette indication n'est pas très fiable, Wendt et Abraham [119] ont proposé de déterminer le ratio :

$$\mathcal{R} = \frac{g_{\min}}{g_{\max}}, \quad (3.18)$$

où g_{\min} représente le premier minimum des oscillations de $g(r)$ et g_{\max} la hauteur du premier pic. La variation de \mathcal{R} en fonction de la température montre deux régimes linéaires distincts l'un correspond aux états surfondus et l'autre aux états amorphes. L'intersection est une autre estimation de la transition vitreuse. La figure 3.19 montre la courbe de $\mathcal{R}(T)$ pour l'argon. Pour le potentiel LJ l'intersection se produit à $T_x = 55.84 \text{ K}$ avec $\mathcal{R} = 0.121$, tandis que pour le potentiel AS on a $T_x = 59.12 \text{ K}$ et $\mathcal{R} = 0.128$. Les valeurs de \mathcal{R} sont très proches de la valeur $\mathcal{R} = 0.14$ préconisée par Wendt et Abraham [119] pour la signature de la transition vitreuse. L'autre intérêt du ratio \mathcal{R} est l'estimation de la température de fusion du modèle, selon Raveché *et al.* [92], $\mathcal{R} = 0.2$ sur la courbe de fusion. Il est intéressant alors d'estimer

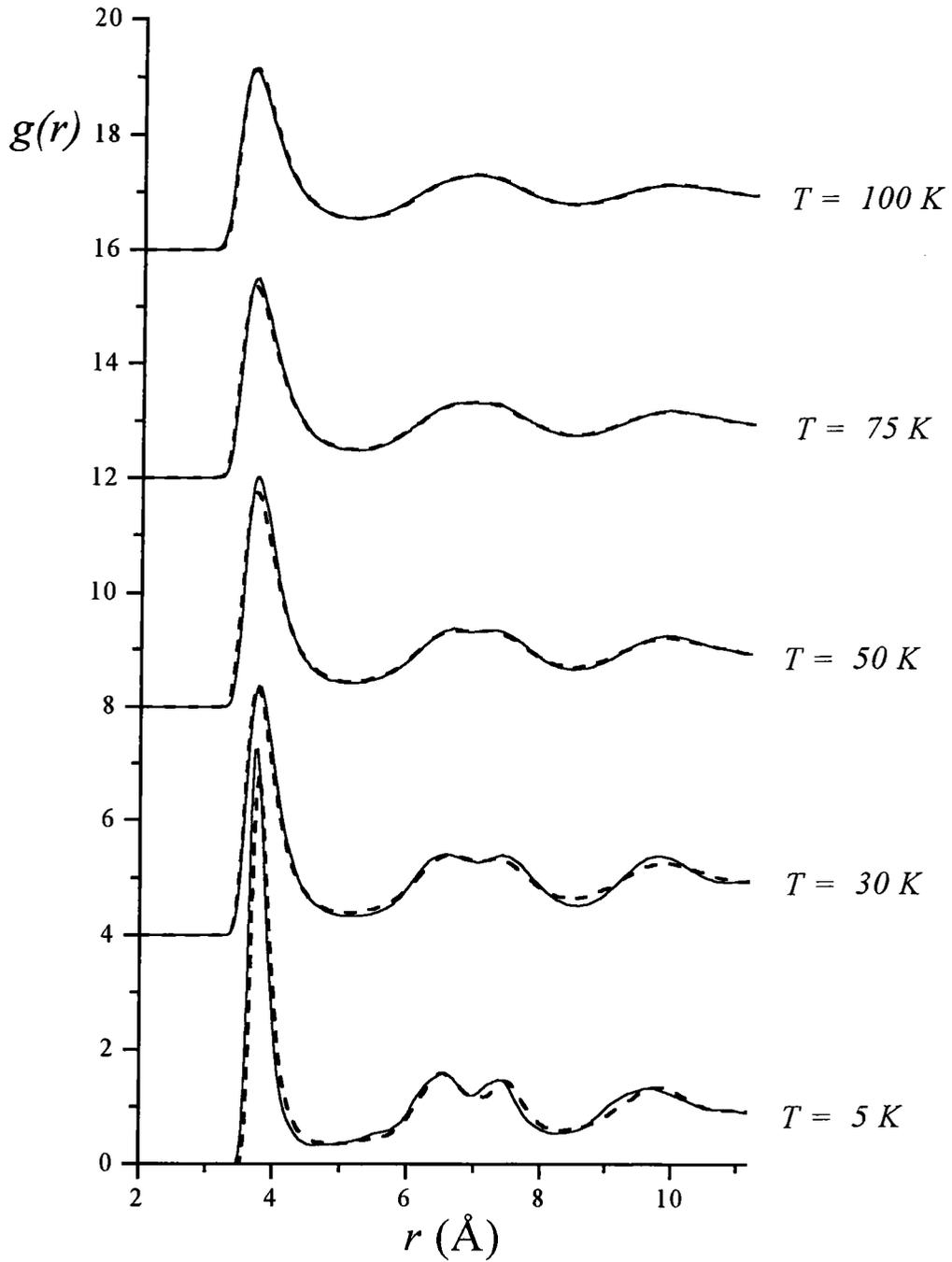


Figure 3.18: Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ pour les états liquide, surfondu et amorphe de Ar calculées par dynamique moléculaire avec $N = 1372$ particules, et les potentiels LJ (trait haché) et AS (trait plein).

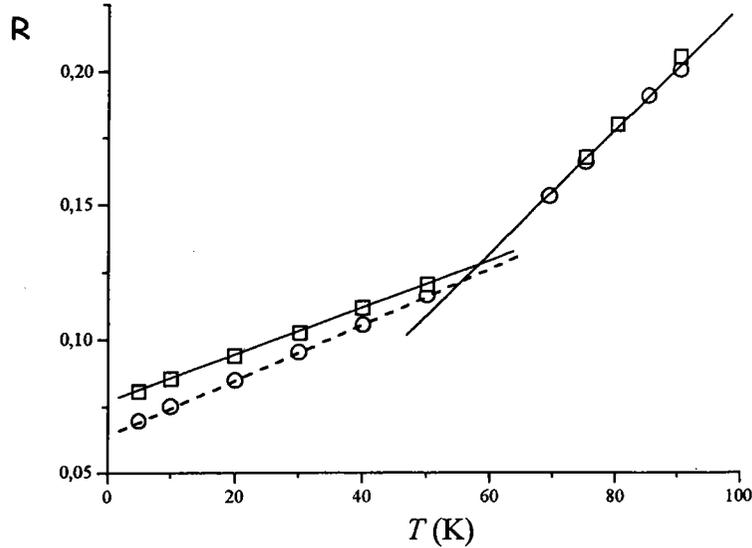


Figure 3.19: Le ratio $\mathcal{R} = g_{\min}/g_{\max}$ en fonction de la température pour Ar. Les cercles : le potentiel LJ et les carrés : le potentiel AS.

la température de fusion du modèle AS et nous trouvons $T_f = 87.64 \text{ K}$ pour une pression $P = 855 \text{ atm}$. Les deux valeurs de \mathcal{R} permettent en définitive de délimiter la zone de surfusion du système.

Les résultats pour le krypton et le xénon sont très similaires c'est pourquoi nous ne montrons pas de courbes. Les valeurs des températures de transition vitreuse et de fusion sont reportées dans le tableau 3.6 qui récapitule tous les résultats sur les gaz rares étudiés.

Plus intéressante est la comparaison entre les fonctions de corrélation de paire issues du potentiel de paire AS et du potentiel AS+AT puisqu'elles permettent de voir l'influence des interactions à trois corps [73, 93]. Nous pouvons voir sur la figure 3.20 nos résultats pour le xénon cette fois-ci, qui sont également représentatifs. Il apparaît que les effets à trois corps ne jouent qu'un rôle marginal dans l'état liquide. En revanche, ces effets commencent à se faire sentir en dessous de 100 K avec une augmentation de la hauteur du pic principal de $g(r)$, et une modification importante du second pic qui est une indication que les particularités respectives des potentiels ont une influence non négligeable pour ces états métastables et hors équilibre. Cette différence notable sur le second pic de $g(r)$ révèle l'existence de structures fondamentalement différentes si le potentiel à trois corps d'Axilrod-Teller est inclus.

Dès 1952, Franck [38] a montré que le système de Lennard-Jones a une propension à former des icosaèdres à basse température. Ceci a été confirmé par Steinhardt *et al.* [98] et Johnson et Andersen [57] à l'aide de calculs de simulation dans des états surfondus et amorphes. Au-dessus de la transition vitreuse, ils observent une croissance du nombre d'icosaèdres présents dans leur boîte de simulation. A la transition vitreuse le système se fige et ce processus est arrêté, le

	Ar			Kr			Xe		
	LJ	AS	AS+AT	LJ	AS	AS+AT	LJ	AS	AS+AT
T_p (K)	50	75	75	70	100	105	95	145	150
T_x (K)	55.84	59.12	63.13	80.63	82.91	87.43	103.01	115.25	123.92
T_E (K)	40.66	51.55	54.32	58.72	73.44	75.11	75.01	99.78	105.53
T_g (K)	40.14	50.12	53.36	57.96	71.15	74.91	74.19	85.13	95.54
T_D (K)	48.53	52.53	56.07	70.08	78.57	86.25	89.53	94.76	108.06
T_f (K)	88.93	87.64	85.70	128.42	124.35	119.55	164.05	162.59	159.15
T_f^{exp} (K)	83.81			115.78			161.36		

Tableau 3.6: Résumé des températures de transitions vitreuses (T_p , T_x , T_E , T_g et T_D) et de la température de fusion T_f des éléments Ar, Kr et Xe calculées par les trois potentiels LJ, AS et AS+AT. T_f^{exp} (K) est la température de fusion expérimentale.

système étant formé d'une agrégation d'icosaèdres. Nos résultats obtenus à l'aide des potentiels LJ et AS étant très similaires, nous pensons que le potentiel AS a le même comportement.

En revanche, lorsque les effets à trois corps sont inclus, nous observons une augmentation de la hauteur du pic de $g(r)$ situé à une distance $\sqrt{3}r_m$ indiquant une préférence à former une structure *c.f.c.* déformée. Il est toutefois important de noter qu'aucune variation de température n'a été détectée au cours des simulations qui pourrait laisser penser que le système a cristallisé [72]. Le potentiel d'Axilrod-Teller favorisant la formation de triangles de particules équilatéraux (avec des angles de 60°) engendrerait ainsi une structure proche de *c.f.c.*, dont les plans (1, 1, 1) notamment sont formés uniquement de triangles équilatéraux, plutôt qu'une structure icosaédrale. Bien entendu des calculs complémentaires doivent être effectués pour confirmer cette hypothèse.

La figure 3.21 montre l'évolution du ratio \mathcal{R} en fonction de la température. Lorsque le potentiel AT est inclus, il apparaît que la présence des interactions à trois corps a pour effet d'élever légèrement la température de transition de Xe de $T_x = 115.25$ K pour $\mathcal{R} = 0.132$ à $T_x = 123.92$ K pour $\mathcal{R} = 0.141$. Ces résultats ne sont pas spécifiques au xénon et des résultats similaires ont été obtenus pour l'argon et le krypton avec des températures de transition $T_x = 63.13$ K et $T_x = 87.43$ K respectivement. Sur la foi du critère $\mathcal{R} = 0.2$ donnant la température de fusion des modèles d'interaction, nous voyons que les trois types de potentiels considérés, LJ, AS et AS+AT, fournissent dans tous les cas des températures de fusion proches des valeurs expérimentales. Elles ne s'écartent pas plus de 15 K. On peut noter que le potentiel AS fournit une valeur plus proche que celle de LJ et l'inclusion du potentiel à trois corps améliore encore la situation.

3.3.2 Thermodynamique

Pour étudier l'influence des interactions à trois corps sur les grandeurs thermodynamiques, nous avons calculé l'énergie potentielle E_p et la pression avec le potentiel de LJ, le potentiel de paire AS et le potentiel AS+AT qui inclus les interactions à deux et à trois corps. Les résultats, pour Ar, Kr et Xe, sont reportés dans les trois tableaux 3.7, 3.8 et 3.9 pour des températures correspondants pour chaque élément à l'état liquide, l'état surfondu et l'état métastable. Il

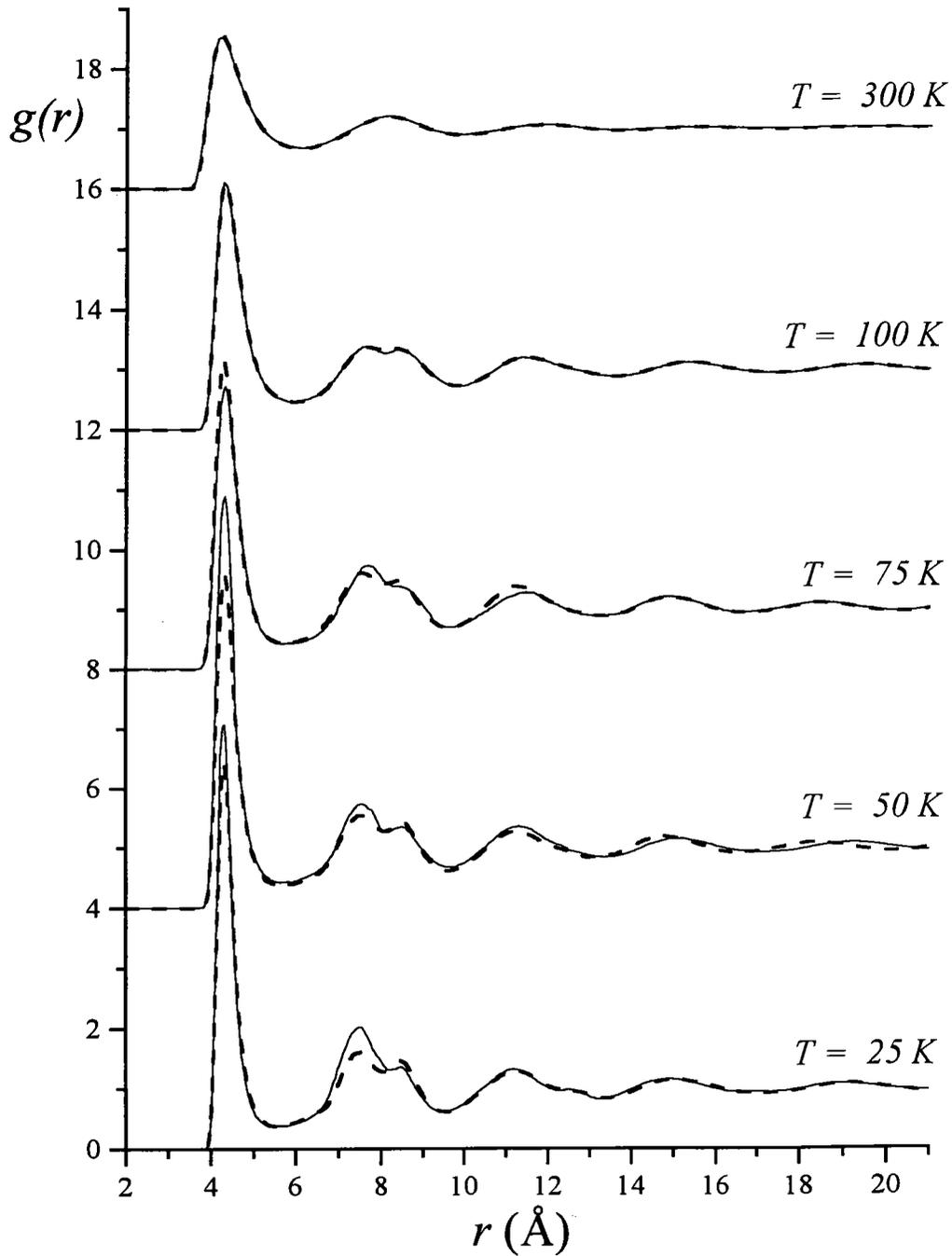


Figure 3.20: Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ pour les états liquide, surfondu et amorphe de Xe calculées par dynamique moléculaire avec $N = 1372$ particules, et les potentiels AS (trait haché) et AS+AT (trait plein).

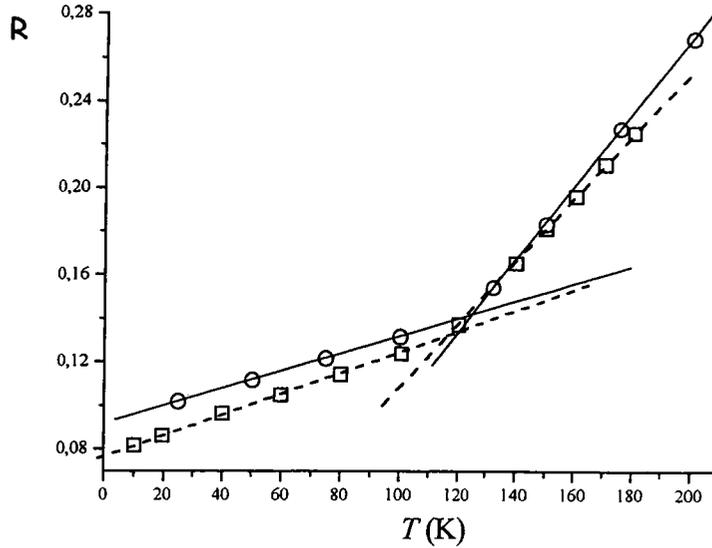


Figure 3.21: Le ratio $\mathcal{R} = g_{\min}/g_{\max}$ en fonction de la température pour Xe. Les carrés : le potentiel AS et les cercles : le potentiel AS+AT.

apparaît clairement dans ces trois tableaux que le potentiel à trois corps apporte des corrections de l'ordre de 5% à l'énergie potentielle. Ainsi, contrairement à la structure pour laquelle les effets des interactions à trois corps ne se font sentir que sur les états surfondus et amorphes, les grandeurs thermodynamiques sont sensibles aux interactions à trois corps dans tous les cas.

Comme pour le potentiel LJ, les grandeurs thermodynamiques telles l'énergie interne et la pression issues de la simulation doivent inclure des corrections à longues distances. Pour le

T (K)	E_p (10^3 J mol $^{-1}$)			$Z = P/\rho k_B T$		
	LJ	AS	AS+AT	LJ	AS	AS+AT
5	-6.9627	-6.6214	-5.9955	-30.9746	-20.4378	-22.3157
50	-6.7908	-6.5241	-5.9074	-1.1153	-1.3448	-1.6160
75	-6.5174	-6.2348	-5.6602	1.6837	1.5376	1.1342
100	-6.2371	-5.9532	-5.3745	3.1155	3.0310	2.7453
150	-5.7101	-5.3821	-4.8464	4.5948	4.4618	4.2832
100 _{exp}	-			2.1479		
117 _{exp}	-5.5838			1.84		

Tableau 3.7: Effet des contributions à 3 corps sur l'énergie potentiel E_p et sur le facteur de compressibilité Z pour Ar. Les valeurs expérimentales sont tirées des mesures de Trappeniers *et al.* [109].

T (K)	E_p (10^3 J mol $^{-1}$)			$Z = P/\rho k_B T$		
	LJ	AS	AS+AT	LJ	AS	AS+AT
20	-10.0344	-9.1533	-8.3559	-9.7073	-8.0261	-14.3433
75	-9.7662	-9.0165	-8.2395	-0.7410	-1.3931	-3.1863
140	-9.1015	-8.3194	-7.5136	2.9497	2.4996	1.5753
250	-7.9118	-7.1079	-6.3141	4.8793	4.5176	3.9796
300	-7.5994	-6.5486	-5.7651	5.1277	4.9125	4.4047
297 _{exp}	-6.5357			3.1054		

Tableau 3.8: Effet des contributions à 3 corps sur l'énergie potentiel E_p et sur le facteur de compressibilité Z pour Kr. Les valeurs expérimentales sont tirées des mesures de Trappeniers *et al.* [109].

T (K)	E_p (10^3 J mol $^{-1}$)			$Z = P/\rho k_B T$		
	LJ	AS	AS+AT	LJ	AS	AS+AT
25	-12.8317	-12.7384	-11.7868	-12.9367	-35.4602	-23.5003
100	-12.4392	-12.4739	-11.6378	-0.6843	-7.9847	-5.0403
176	-11.7149	-11.6512	-10.8305	2.8615	-1.3392	0.2305
($\sim 176^*$)		(-11.65*)	(-10.83*)		(-1.34*)	(0.23*)
300	-10.4281	-10.2864	-9.4948	4.7661	2.2862	3.1514
350	-9.9951	-9.7326	-8.9548	5.0182	3.0004	3.2592
175 _{exp} **	-			~ 0		
348 _{exp}	-9.5483			2.77		

Tableau 3.9: Effet des contributions à 3 corps sur l'énergie potentiel E_p et sur le facteur de compressibilité Z pour Xe. Les valeurs avec l'astérisque correspondent aux calculs de Levesque *et al.* [68] et celle avec un double astérisque correspond aux expériences de Malbrunot *et al.* [71]. Les autres valeurs expérimentales sont tirées des mesures de Trappeniers *et al.* [109].

	Ar	Kr	Xe
$E_{cld}^* = E_{cld}/\varepsilon N$	$-0.156222\rho r_m^3$	$-0.153424\rho r_m^3$	$-0.145944\rho r_m^3$
$E_{cld3}^* = E_{cld3}/\varepsilon N$	$0.006515 (\rho r_m^3)^2$	$0.00757 (\rho r_m^3)^2$	$0.018617 (\rho r_m^3)^2$
$Z_{cld}^* = p_{cld}^*/\rho r_m^3$	$-0.317933\rho r_m^3$	$-0.312301\rho r_m^3$	$-0.297682\rho r_m^3$
$Z_{cld3}^* = p_{cld3}^*/\rho r_m^3$	$0.02745 (\rho r_m^3)^2$	$0.03136 (\rho r_m^3)^2$	$0.0466 (\rho r_m^3)^2$

Tableau 3.10: Les corrections à longue distance de l'énergie et de la pression pour le potentiel AS (E_{cld}^* et Z_{cld}^*) et pour le potentiel AT (E_{cld3}^* et Z_{cld3}^*).

potentiel AS,

$$\begin{aligned}
 E_{cld}^* &\simeq 2\pi N \rho r_m^3 \int_{r_c}^{\infty} u_2(r) r^2 dx, \\
 &\simeq 2\pi N \rho r_m^3 \left(-\frac{1}{3} \frac{C_6}{r_c^3} - \frac{1}{5} \frac{C_8}{r_c^5} - \frac{1}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7} \right), \tag{3.19}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p_{cld}^* &\simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} \frac{du_2(x)}{dx} x^3 dx, \\
 &\simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \left(2 \frac{C_6}{r_c^3} + \frac{8}{5} \frac{C_8}{r_c^5} + \frac{10}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7} \right). \tag{3.20}
 \end{aligned}$$

Il faut également tenir compte des corrections pour le potentiel à trois corps de AT. Suivant les relations (1.56) et (1.57), les contributions à trois corps de l'énergie et de la pression s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 E_{cld3}^* &\simeq \frac{4}{3} \pi^2 N (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} r_{12} g(r_{12}) \int_{r_c}^{\infty} r_{23} g(r_{23}) \\
 &\quad \times \int_{r_c}^{\infty} r_{13} g(r_{13}) u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \exp[-\beta u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})] dr_{12} dr_{23} dr_{13}, \tag{3.21}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p_{cld3}^* &\simeq -\frac{4}{3} \pi^2 (\rho r_m^3)^3 \int_{r_c}^{\infty} r_{12} g(r_{12}) \int_{r_c}^{\infty} r_{23} g(r_{23}) \\
 &\quad \times \int_{r_c}^{\infty} r_{13} g(r_{13}) \frac{\partial u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{\partial r_{12}} \exp[-\beta u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})] dr_{12} dr_{23} dr_{13}, \tag{3.22}
 \end{aligned}$$

où $u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ est le potentiel à trois corps de AT et $\beta = 1/k_B T$. Les corrections à longue distance E_{cld3}^* et p_{cld3}^* pour le potentiel AT ont été évaluées numériquement en utilisant l'approximation de Kirkwood [64] pour estimer $g^{(3)}(r_{12}, r_{23})$. Dans l'annexe G nous exposons le calcul détaillé des corrections à longue distance de l'énergie et de la pression dont nous reportons les valeurs dans le tableau 3.10. La valeur pour le xénon est en très bon accord avec celle de Levesque *et al.* [68].

La figure 3.22 montre l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la température sur tout le domaine d'étude pour Xe. On distingue deux régions distinctes où l'énergie potentielle

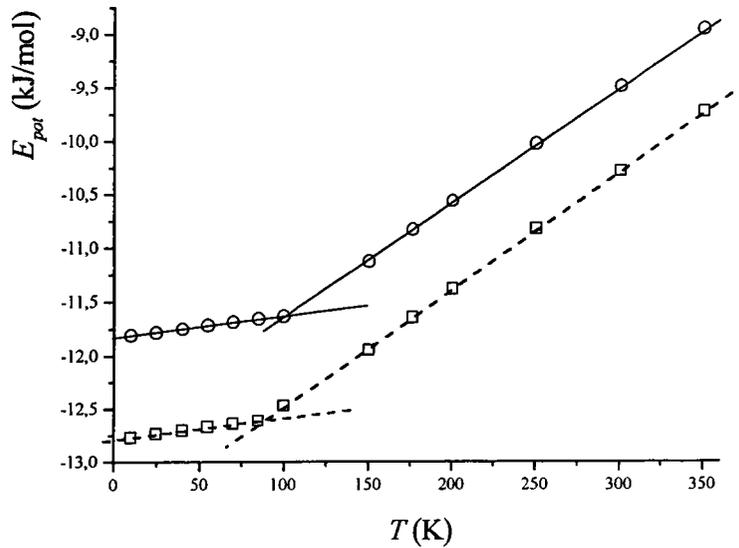


Figure 3.22: L'énergie potentielle en fonction de la température pour Xe avec le potentiel AS (carrés) et le potentiel AS+AT (cercles).

montre respectivement deux régimes linéaires différents. De la même manière que pour le ratio \mathcal{R} , l'intersection entre ces deux régimes donne une nouvelle indication de la température de transition $T_E = 99.78$ K avec AS seul et $T_E = 105.53$ K avec AS+AT, pour Ar et Kr on trouve respectivement $T_E = 51.55$ K et $T_E = 73.44$ K avec AS seul et $T_E = 54.32$ K et $T_E = 75.11$ K avec AS+AT.

Enfin nous avons calculé la chaleur spécifique à volume constant C_v^{*R} , en fonction de la température pour Xe avec les deux potentiels AS et AS+AT puisque c'est une caractéristique importante de la transition vitreuse. Comme pour les grandeurs thermodynamiques précédentes, le calcul de la chaleur spécifique C_v^{*R} est fortement affecté lorsqu'on tient compte des interactions à trois corps. Sur la figure 3.23, nous remarquons que ces interactions peuvent augmenter la chaleur spécifique de 50% dans la phase liquide. En revanche, l'allure générale de la courbe n'est pas modifiée par leur présence. A mesure que la température diminue, les valeurs de C_v^{*R} augmentent puis subissent une décroissance abrupte. La température à laquelle cela se produit est souvent assimilée à la véritable transition vitreuse T_g . Pour Xe on trouve $T_g = 85.13$ K avec le potentiel AS et $T_g^{3c} = 95.54$ K avec la potentiel AS+AT. Pour Ar et Kr on trouve respectivement $T_g = 50.12$ K et $T_g = 71.15$ K avec AS et $T_g^{3c} = 53.36$ K et $T_g^{3c} = 74.91$ K avec AS+AT. On peut constater encore ici que les interactions à trois corps ont pour effet d'élever la température de transition vitreuse.

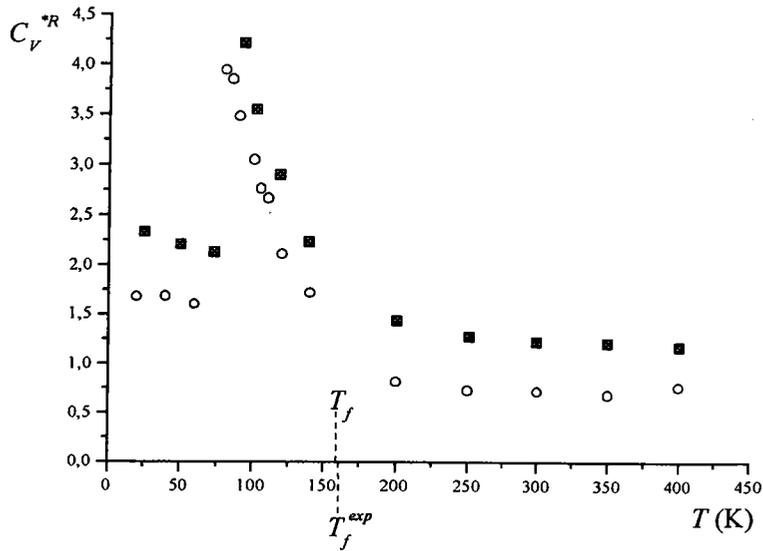


Figure 3.23: Chaleur spécifique à volume constant C_v^{*R} pour Xe en fonction de la température. Les cercles : simulations avec le potentiel AS. Les carrés : simulations avec le potentiel AS+AT. La température T_f a été estimée en utilisant la valeur de $\mathcal{R} = g_{\min}/g_{\max} = 0.2$. Nous avons noté T_f^{exp} la température de fusion expérimentale.

3.3.3 Propriétés de transport

A présent, nous présentons des résultats du déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$, de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ et du coefficient d'auto-diffusion D , obtenus avec le deux potentiels AS et AS+AT. Ces propriétés illustrent bien le comportement dynamique des systèmes lorsque le système traverse la transition vitreuse.

Sur la figure 3.24, nous pouvons noter que dans l'état liquide la variation du déplacement quadratique moyen en fonction du temps est linéaire, alors qu'elle devient négligeable pour les états amorphes indiquant que le système est figé. Quant à l'influence des effets à trois corps sur $\sigma(t)$, il est surprenant qu'elle soit plus importante près de la transition vitreuse à 100 K qu'aux autres températures. Néanmoins, aux grandes valeurs du temps, les pentes de $\sigma(t)$ obtenues avec et sans le potentiel à trois corps sont très proches, quelque soit la température.

Pour analyser le mouvement individuel des atomes on a recourt généralement à la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$, qui est montrée sur la figure 3.25 pour trois températures différentes. C'est une fonction habituellement normée à $t = 0$, qui s'amortit très rapidement vers zéro lorsque le temps augmente. Lorsque le fluide est dans l'état gazeux la fonction d'auto-corrélation est constamment positive, alors qu'elle devient oscillante lorsque la température diminue. Ceci s'explique par un régime de forte diffusion à haute température, les atomes ayant eu l'occasion de revenir en arrière suite aux collisions. Pour Xe, l'oscillation amortie est observée à mesure que la température diminue et en particulier lorsque que la température de

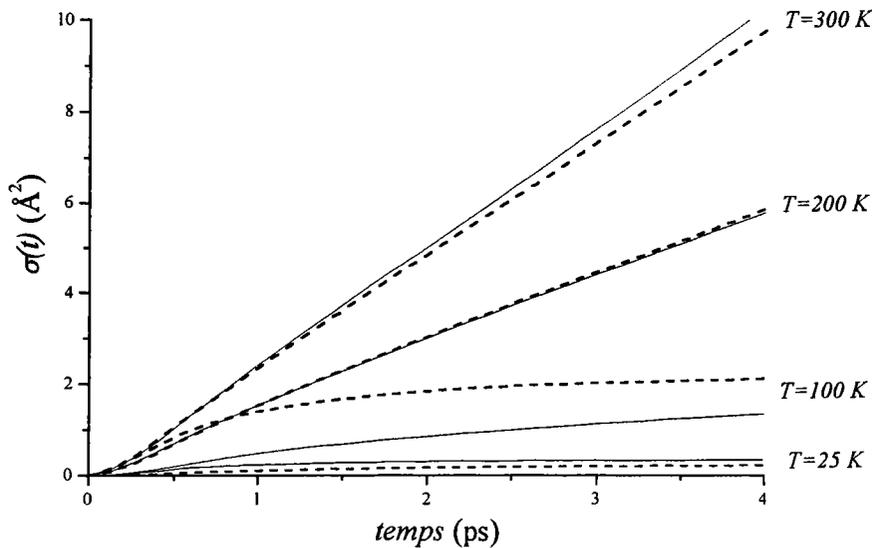


Figure 3.24: Le déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$ de Xe en fonction du temps pour les modèles, AS (trait plein) et AS+AT (trait haché).

fusion est franchie. La forme de la fonction d'auto-corrélation des vitesses dépend fortement de la température. La présence des interactions à trois corps a pour effet de faire décroître la fonction $\psi(t)$ plus rapidement dans les états surfondus et amorphes. Dans ce cas les vitesses des atomes sont décorréélées plus tôt.

Enfin, nous traçons la variation du coefficient d'auto-diffusion D en fonction de la température sur la figure 3.26. Nous avons calculé D par les deux méthodes décrites dans le chapitre 2, à partir de $\sigma(t)$ et de $\psi(t)$. Tant que la diffusion n'est pas trop faible, les deux méthodes donnent des résultats identiques. Par contre, des différences notables apparaissent dans les états métastables, et il semble plus pertinent d'extraire D en intégrant $\psi(t)$ qu'en utilisant le déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$. Nous pouvons constater que D a deux comportements linéaires distincts. Aux basses températures le facteur d'auto-diffusion D est pratiquement nul, ce qui correspond à une structure figée, la transition vitreuse ayant eu lieu comme le montre l'encadré de la figure 3.26. Aux plus fortes températures la fonction $D(T)$ a une allure affine de la forme $A(T - T_D)$ où T_D est la valeur pour laquelle $D(T)$ croise l'axe des ordonnées, cette valeur de T_D peut représenter une estimation de la transition vitreuse. Notons que les valeurs de T_D sont plus grandes que les valeurs de T_g . Au dessus de 250 K la fonction $D(T)$ suit une loi de puissance de la forme :

$$D(T) = BT^\gamma, \quad (3.23)$$

les valeurs de B et γ qui ont été déterminées par un fit valent $B = 2 \times 10^{-5}$ et $\gamma = 1.754$ avec le potentiel AS et $B = 3 \times 10^{-5}$ et $\gamma = 1.69$ avec le potentiel AS+AT.

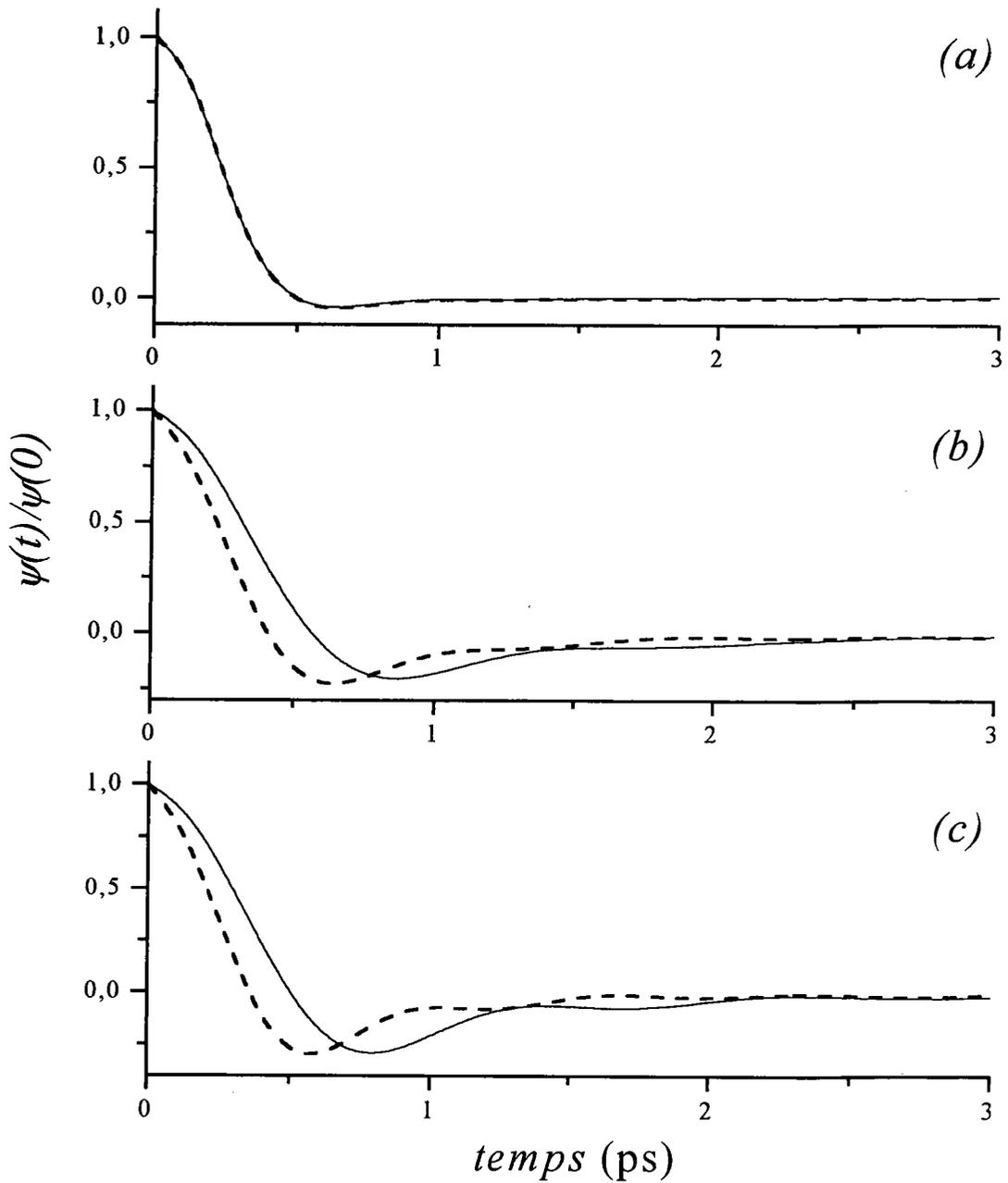


Figure 3.25: La fonction d'auto-corrélation des vitesses normée $\psi(t)/\psi(0)$ de Xe en fonction du temps pour les potentiels AS (trait plein) et AS+AT (trait haché) et pour trois températures : (a) $T = 300$ K, (b) $T = 100$ K et (c) $T = 25$ K, correspondant, respectivement, aux états liquide, surfondu et amorphe.

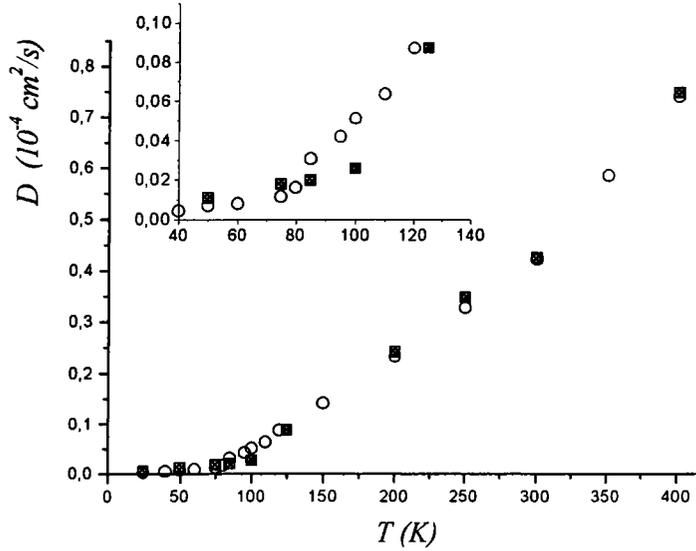


Figure 3.26: Le coefficient d'auto-diffusion D en fonction de la température. Les cercles correspondent au potentiel AS et les carrés au potentiel AS+AT.

Les valeurs très proches de B et γ montrent que dans ce domaine les interactions à trois corps n'ont pas beaucoup d'influence. Le tableau 3.6 récapitule tous les résultats que nous avons trouvés pour les gaz rares. Il montre l'étalement des valeurs de la température de transition vitreuse en fonction des propriétés physiques observées. Ceci confirme le point de vue d'Angell *et al.* [8, 9] qui indique que cet étalement des valeurs provient des vitesses de trempe élevées pratiquées en dynamique moléculaire. La valeur la plus basse, pour laquelle il semble que la transition ait eu lieu, est T_g fournie par la chaleur spécifique à volume constant. Finalement, le tableau 3.6 regroupe les résultats de toutes les températures de transition qui ont été déterminées dans cette partie. Il est possible d'en dégager quelques tendances en guise de conclusion.

Suivant le critère employé pour la déterminer, la température de transition vitreuse est étalée sur un domaine de 10 à 40 K, qui dépend de l'élément et du potentiel utilisé, si l'on écarte les valeurs de T_p , trop grossières. Ceci est le résultat d'une vitesse de trempe élevée comme l'a suggéré Angell [8, 9]. La borne supérieure est T_x et la borne inférieure est T_g et il est raisonnable de penser que la transition vitreuse a eu lieu à la température T_g , qui est habituellement tenue pour la véritable transition. Il existe malheureusement peu de valeurs expérimentales de la transition vitreuse des gaz rares. A notre connaissance, il n'existe qu'une valeur pour l'argon [42], $T_g \simeq 20$ K, qui a été obtenue à partir de films d'argon amorphes en mesurant la variation de la pression de vapeur avec la température. Nos valeurs, quelque soit le potentiel, sont très éloignées de cette mesure. Si l'on détermine le rapport T_g/T_f , on trouve pour tous les éléments une valeur proche de 0.45 avec le potentiel LJ, 0.57 avec le potentiel AS et 0.62 avec le potentiel AS+AT,

seul le potentiel AS+AT satisfait à la règle de Beaman-Kauzmann [63] qui stipule que :

$$\frac{T_g}{T_f} \simeq \frac{2}{3}, \quad (3.24)$$

pour les substances monoatomiques. Pour le potentiel AS les valeurs sont inférieures mais restent proche de 2/3. Ceci est dû au fait que le potentiel AS et le potentiel AS+AT ont tendance à augmenter la température de transition vitreuse dans tous les cas par rapport au potentiel LJ, et l'un par rapport à l'autre, alors que la température de fusion est peu modifiée³. Finalement, l'estimation de la température de fusion à l'aide du critère $\mathcal{R} = 0.2$ donne des valeurs proches de l'expérience, et la plus proche est fournie par le potentiel AS+AT. Ceci montre une fois de plus que la contribution triple-dipôle est un ingrédient nécessaire à la description des interactions dans les gaz rares.

À l'heure actuelle, il n'y a pas de cadre théorique définitif permettant de décrire la transition vitreuse [29]. Même si cette transition à l'apparence d'une transition du second ordre, aucun critère qu'il soit thermodynamique ou dynamique n'a permis de le mettre en évidence. Actuellement deux théories sont en concurrence : la théorie des nappes d'énergies (Energy Landscape) en ce qui concerne la thermodynamique et la théorie des couplages de mode pour la dynamique. Toutefois, Debenedetti et Stillinger [29] pensent que la réponse se trouve dans le lien qui pourra être établi entre ces deux points de vues. Notre étude phénoménologique a néanmoins pu mettre en évidence l'influence des interactions à trois corps sur la transition vitreuse et sur les propriétés structurales dans les états surfondus et amorphes.

3.3.4 Universalité du comportement des gaz rares

Il est bien connu que les gaz rares étudiés ici suivent la loi des états correspondants [74] pour des propriétés telles que le point critique et le second coefficient du viriel qui leur donnent un caractère universel. Si l'on suppose que l'énergie potentielle d'interaction peut se mettre sous une forme :

$$U_N = \sum_{i \neq j}^N \varepsilon \Phi \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right), \quad (3.25)$$

alors les systèmes satisfont à la loi des états correspondants si les grandeurs physiques que l'on peut mesurer ou déterminer prennent les mêmes valeurs et s'écrivent de la même manière quand elles sont exprimées dans les unités de distance σ , d'énergie ε et de temps $\tau = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$, où m est la masse des atomes.

Les calculs de simulation effectués ici à l'aide du potentiel de Lennard-Jones ne sont d'aucun intérêt car ce modèle satisfait strictement à la relation (3.25). Les résultats sur la structure, la thermodynamique et la dynamique sont parfaitement transposables d'un élément à l'autre. En revanche, ceci n'est pas évident pour le potentiel d'Aziz-Slaman avec ses paramètres spécifiques à chaque élément. Ceci l'est encore moins quand les contributions à trois corps, représentées par le potentiel d'Axirod-Teller, sont prises en compte.

³Notons que la valeur expérimentale pour Ar ne satisfait pas ce critère.

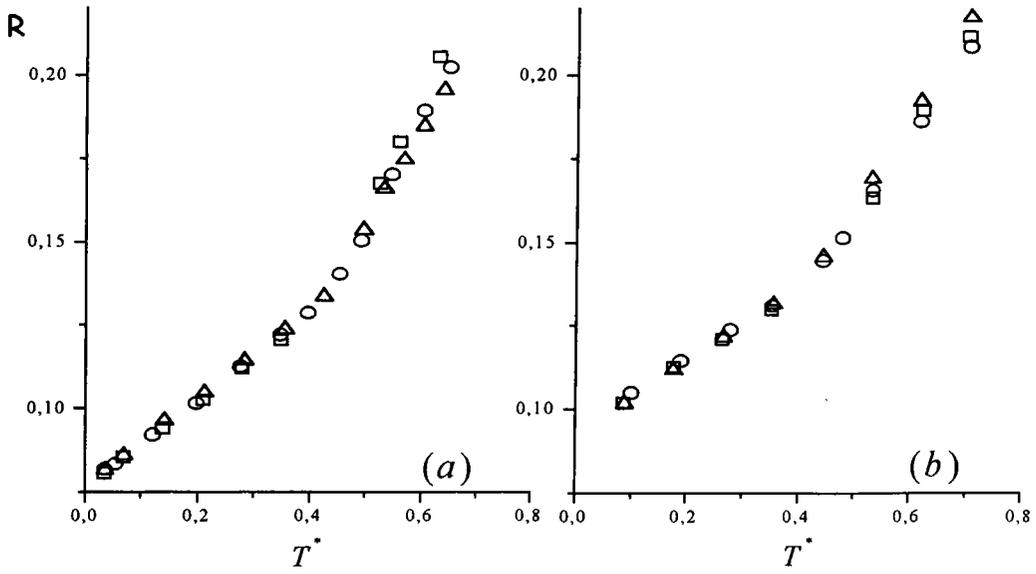


Figure 3.27: Le ratio \mathcal{R} en fonction de la température réduite T^* pour les gaz rares Ar (carrés), Kr (cercles) et Xe (triangles). La figure (a) : le potentiel AS et la figure (b) : le potentiel AS+AT.

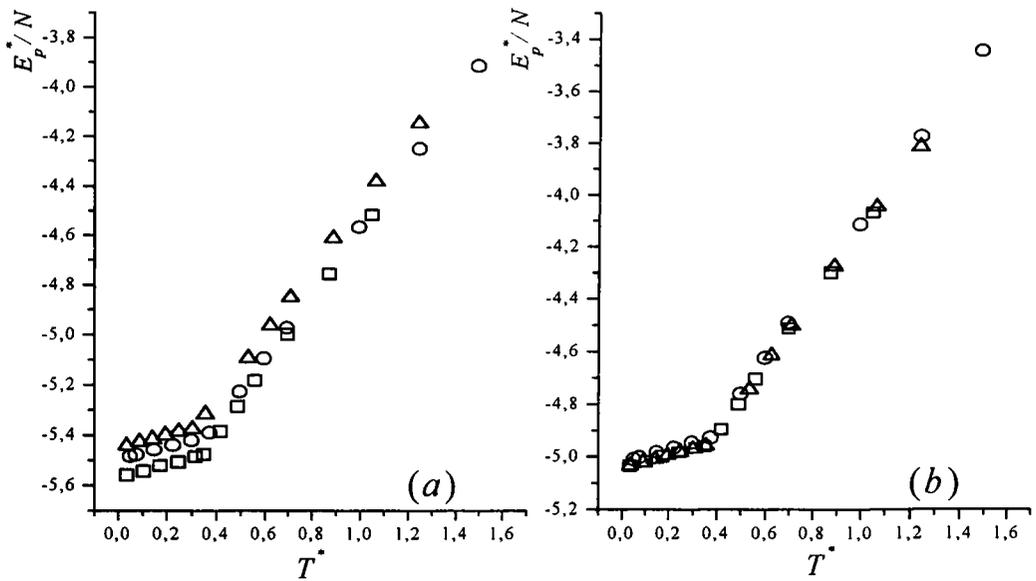


Figure 3.28: L'énergie interne en fonction de la température réduite T^* pour les gaz rares Ar (carrés), Kr (cercles) et Xe (triangles). La figure (a) : le potentiel AS et la figure (b) : le potentiel AS+AT.

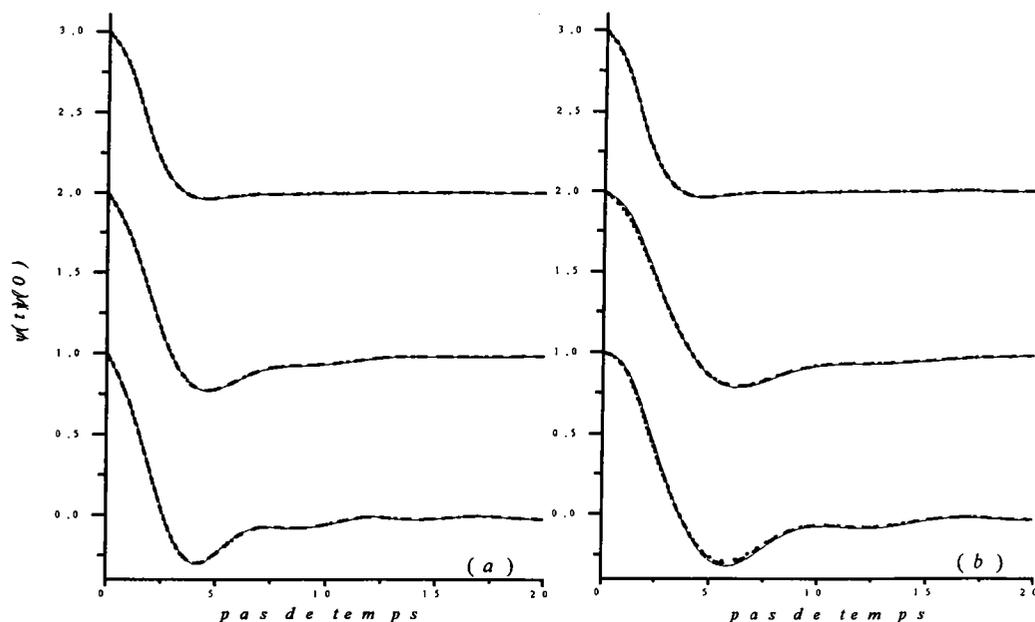


Figure 3.29: La fonction d'autocorrélation des vitesses normée pour trois températures réduites $T^* = 1.062$, 0.354 et 0.088 (de haut en bas), pour les gaz rares Ar (carrés), Kr (cercles) et Xe (triangles). La figure (a) : le potentiel AS et la figure (b) : le potentiel AS+AT.

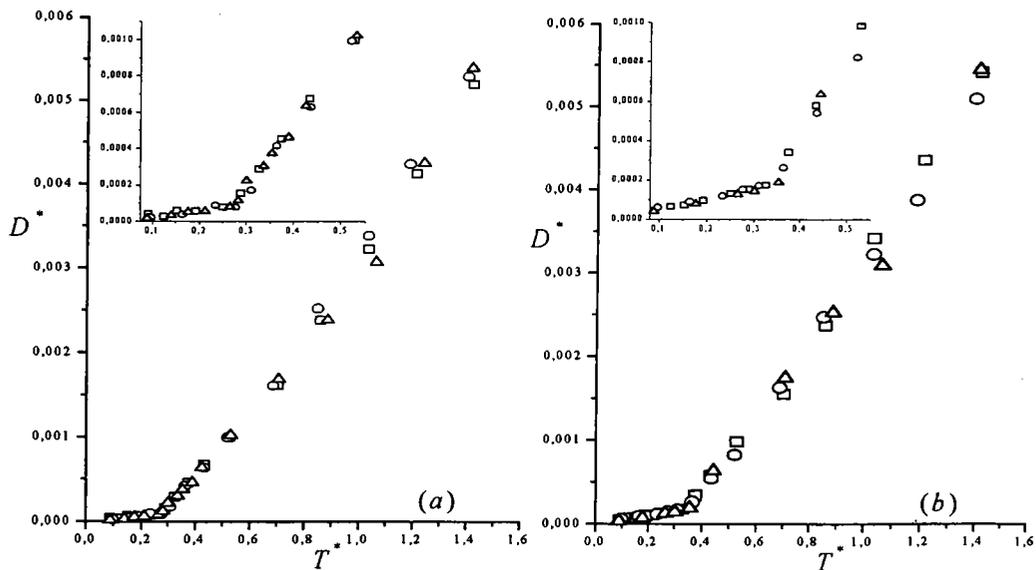


Figure 3.30: Le facteur d'auto-diffusion en unité réduite en fonction de la température réduite T^* pour les gaz rares Ar (carrés), Kr (cercles) et Xe (triangles). La figure (a) : le potentiel AS et la figure (b) : le potentiel AS+AT.

Les figures 3.27, 3.28, 3.29 et 3.30 montrent respectivement la variation du ratio \mathcal{R} , de l'énergie interne, de la fonction d'auto-corrélation des vitesses et du facteur d'auto-diffusion en fonction de la température réduite T^* . La partie (a) de chaque figure montre les résultats des trois éléments Ar, Kr et Xe, exprimés dans les unités réduites, obtenus à l'aide du potentiel AS seul. La partie (b) montre les mêmes résultats lorsque les contributions à trois corps sont prises en compte. Toutes les courbes se superposent de façon frappante dans tous les cas, indiquant le caractère universel du comportement des gaz rares pour les deux potentiels utilisés. Le comportement est vérifié pour les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques dans les états liquides, surfondus et amorphes. *A fortiori*, l'universalité porte également sur les températures de transition vitreuse puisqu'elles sont déterminées à l'aide de ces propriétés.

3.4 Propriétés structurales du silicium et du germanium

3.4.1 Silicium

Dans ce paragraphe nous avons calculés les propriétés structurales et dynamiques du silicium par dynamique moléculaire en utilisant le potentiel empirique de Stillinger-Weber (SW) présenté dans la section 1.3.5 du chapitre 1. Nos résultats de structure atomique sont comparés avec des données expérimentales [11, 100, 117], malheureusement aucune comparaison n'est possible avec l'expérience en ce qui concerne les propriétés dynamiques ; à notre connaissance la structure dynamique n'a jamais été mesurée sur cet élément compte tenu des difficultés expérimentales liées à sa température de fusion élevée. Notons immédiatement que nous avons été amené à modifier le paramètre σ qui représente le facteur d'échelle du potentiel SW, à la lumière des récentes mesures de la densité dans le liquide stable près du point de fusion [11], afin d'obtenir un bon accord avec l'expérience pour la structure des états métastables.

Conditions des simulations

Nos calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés sur un système de 1728 particules dans une boîte de simulation cubique sujette aux conditions aux limites périodiques ordinaires. Le nombre de particules choisi correspond à un bon compromis pour minimiser à la fois les temps de calcul et les effets de taille du système qui se répercutent par une dispersion des valeurs de $S(q)$ aux faibles vecteurs d'ondes. Nous avons également utilisé l'algorithme de dynamique moléculaire parallèle. Les densités de Si dans les états stables et surfondus sont comprises entre 2.45 g cm^{-3} et 2.75 g cm^{-3} et correspondent à une boîte de côté variant de 30\AA à 32\AA . Les dimensions de la boîte et le rayon de coupure $a = 1.8$ du potentiel SW permettent une décomposition spatiale de la boîte de simulation et l'utilisation de 8 processeurs.

Les simulations ont été faites dans l'ensemble microcanonique (NVE). Pour chaque état étudié, le système a été équilibré pendant 10000 pas de temps, et un grand nombre de configurations indépendantes ont été produites sur une période de 40000 pas de temps. Conventionnellement, le pas de temps Δt est de $2 \times 10^{-2} \tau$, où $\tau = \sigma (m/\varepsilon)^{1/2} = 7.527 \times 10^{-14} \text{ s}$, soit $\Delta t = 1.54 \times 10^{-15} \text{ s}$.

Structure ionique

Les états surfondus sont produits à partir de la phase liquide dans l'état stable à $T = 3790$ K et $\rho = 2.45 \text{ g cm}^{-3}$, en refroidissant le système tout en augmentant sa densité selon la procédure décrite par Abraham en 1980 [1] et dont nous avons parlé dans la section précédente. La vitesse moyenne de trempe est de $3.2 \times 10^{12} \text{ K s}^{-1}$, et l'accroissement de la densité est obtenu en réduisant la taille de la boîte de simulation à chaque diminution de la température, pour aboutir aux trois états finaux : $\rho = 2.57 \text{ g cm}^{-3}$ à $T = 1829$ K, $\rho = 2.71 \text{ g cm}^{-3}$ à $T = 1603$ K et $\rho = 2.75 \text{ g cm}^{-3}$ à $T = 1542$ K, qui correspondent aux conditions expérimentales des systèmes étudiés par Ansell *et al.* [11]. Comme conséquence de cette procédure de trempe et de compression, nous avons constaté une hausse sensible de la pression P du système. A $T = 1829$ K, la pression est rigoureusement nulle, ce qui correspond aux valeurs expérimentales désirées, alors qu'elle atteint une valeur $P\sigma^3/\varepsilon = 0.13 \pm 0.009$ à $T = 1603$ K et $P\sigma^3/\varepsilon = 0.16 \pm 0.008$ à $T = 1542$ K.

Initialement, Stillinger et Weber utilisaient une valeur de $\sigma = 2.0951 \text{ \AA}$ [104] pour que la densité de Si solide corresponde à l'agencement observé à $T = 0$ K. Tenant compte des nouvelles mesures de densité dans le liquide de Sasaki *et al.* [94, 95], nous avons choisi de prendre une valeur de σ différente qui permet de reproduire la densité expérimentale $\rho = 2.57 \text{ g cm}^{-3}$ à la température $T = 1829$ K. Ces valeurs correspondent aux conditions expérimentales dans lesquelles le facteur de structure dans le liquide stable a été mesuré. Nous avons alors fait des calculs de dynamique moléculaire avec le potentiel SW dans l'ensemble isobarique-isoenthalpique, en suivant le mode opératoire de Broughton et Li [21], pour obtenir l'état thermodynamique qui nous intéresse, et qui est atteint avec la valeur de $\sigma = 2.0618 \text{ \AA}$. Cette nouvelle valeur de σ nous a permis de reproduire correctement la position du premier pic de la fonction de corrélation de paire expérimentale.

La figure 3.31 montre la fonction de corrélation de paire $g(r)$ de Si dans des états thermodynamiques obtenus par refroidissement successifs à partir de la phase liquide stable à 3790 K. Nous présentons également la figure 3.32, pour comparer la fonction de corrélation de paire $g(r)$ obtenue avec le potentiel SW, à 1829 K, avec plusieurs expériences. Alors que les fonctions expérimentales de Waseda et de Steeb ont des formes sensiblement identiques, celle de Ansell *et al.* laisse apparaître un pic subsidiaire entre les deux premiers pics, habituellement caractéristique des liquides covalents, situé autour de 3.5 décalé vers les petites valeurs de r . Comparée à l'expérience de Steeb notre fonction $g(r)$ ne coïncide qu'au niveau des positions du premier et du second pic, alors que les amplitudes des oscillations sont plus proches de celles de $g(r)$ de Waseda. La fonction de corrélation de paire de ce dernier présente un léger plat à la position de la petite bosse entre les deux premiers pics de notre courbe. Notons que cette petite bosse, non révélée par l'expériences, a été prédite par Luedtke et Landman [70] et Cook et Clancy [27] dans leurs études sur Si avec le potentiel de SW. Bien que le pic principal de notre $g(r)$ soit légèrement plus étroit, la position et la hauteur sont en très bon accord avec les expériences de Waseda et de Ansell *et al.*, c'est une conséquence de notre ajustement de la valeur σ dans le potentiel SW. On peut voir l'effet de σ en examinant la courbe en pointillés sur la figure 3.32–(a), qui a été obtenue avec la valeur originale de σ proposée par Stillinger et Weber [104].

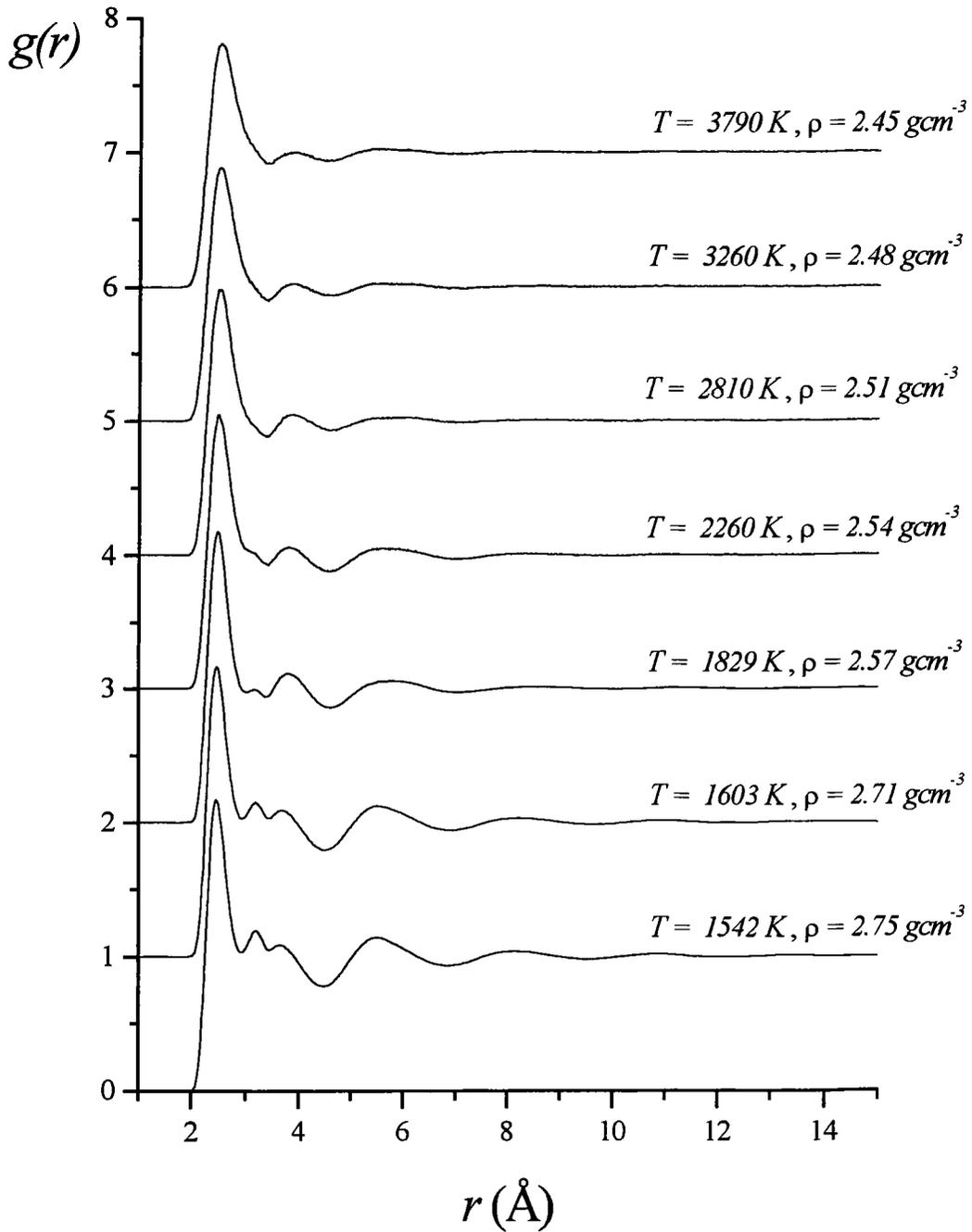


Figure 3.31: Fonctions de corrélation de paires $g(r)$ de Si pour les états successifs obtenus par refroidissement du liquide stable à $T = 3790 \text{ K}$ et $\rho = 2.45 \text{ g cm}^{-3}$, avec une vitesse de trempe de $3.2 \times 10^{12} \text{ K s}^{-1}$, jusqu'à obtention de l'état surfondu $T = 1542 \text{ K}$, $\rho = 2.75 \text{ g cm}^{-3}$.

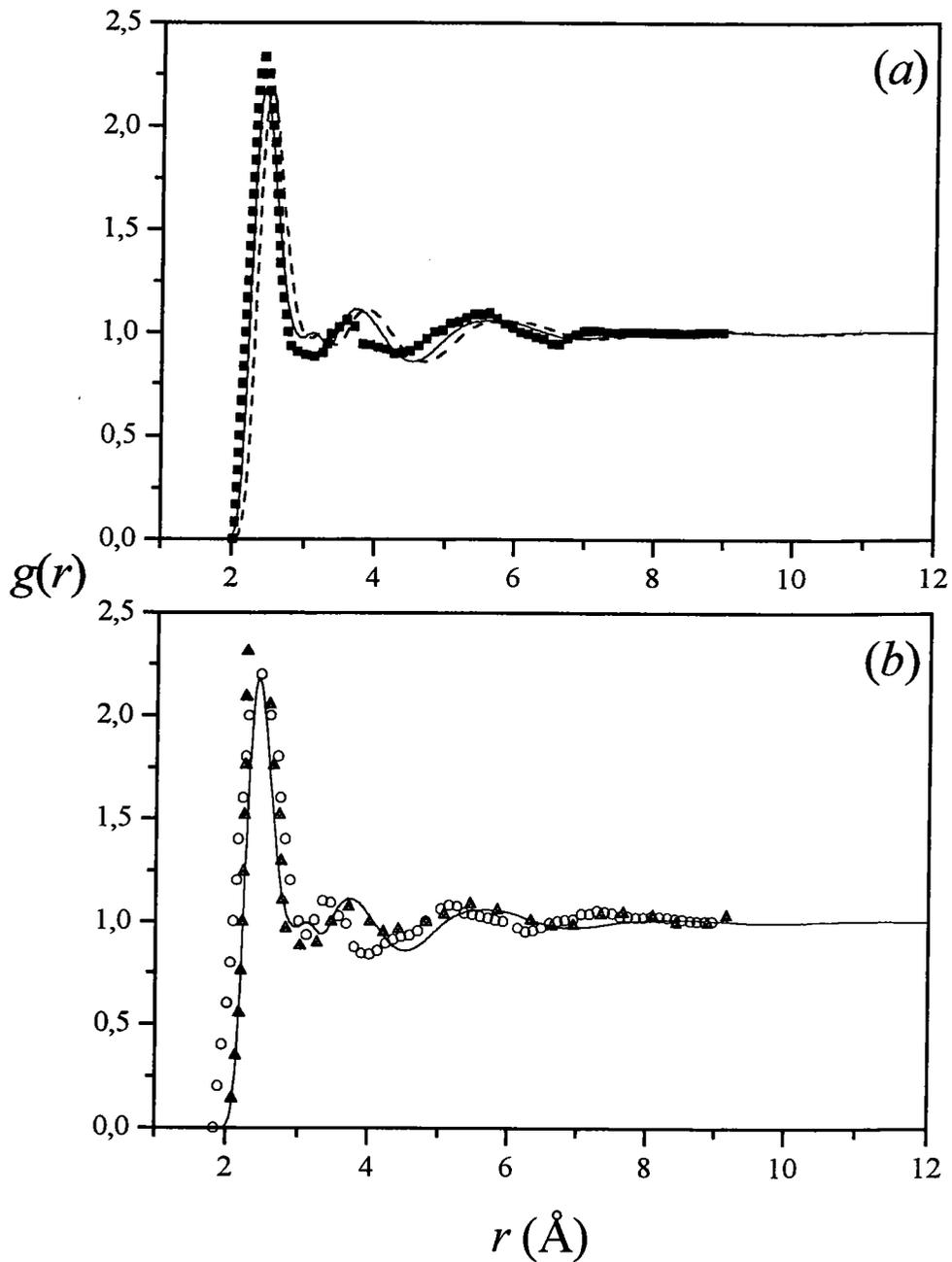


Figure 3.32: Fonction de corrélation de pair $g(r)$ de Si à $T = 1829 \text{ K}$ et $\rho = 2.57 \text{ g cm}^{-3}$ calculée par dynamique moléculaire avec le potentiel SW et avec la nouvelle valeur $\sigma = 2.0618 \text{ \AA}$ (trait plein). Figure (a) : comparaison avec $g(r)$ calculé avec l'ancienne valeur $\sigma = 2.0951 \text{ \AA}$ (trait haché) et avec $g(r)$ expérimentale Wasada [117] (carrés). Figure (b) : comparaison avec $g(r)$ expérimentale de Steeb [100] (triangles) et avec $g(r)$ expérimentale de Ansell *et. al.* [11] (cercles).

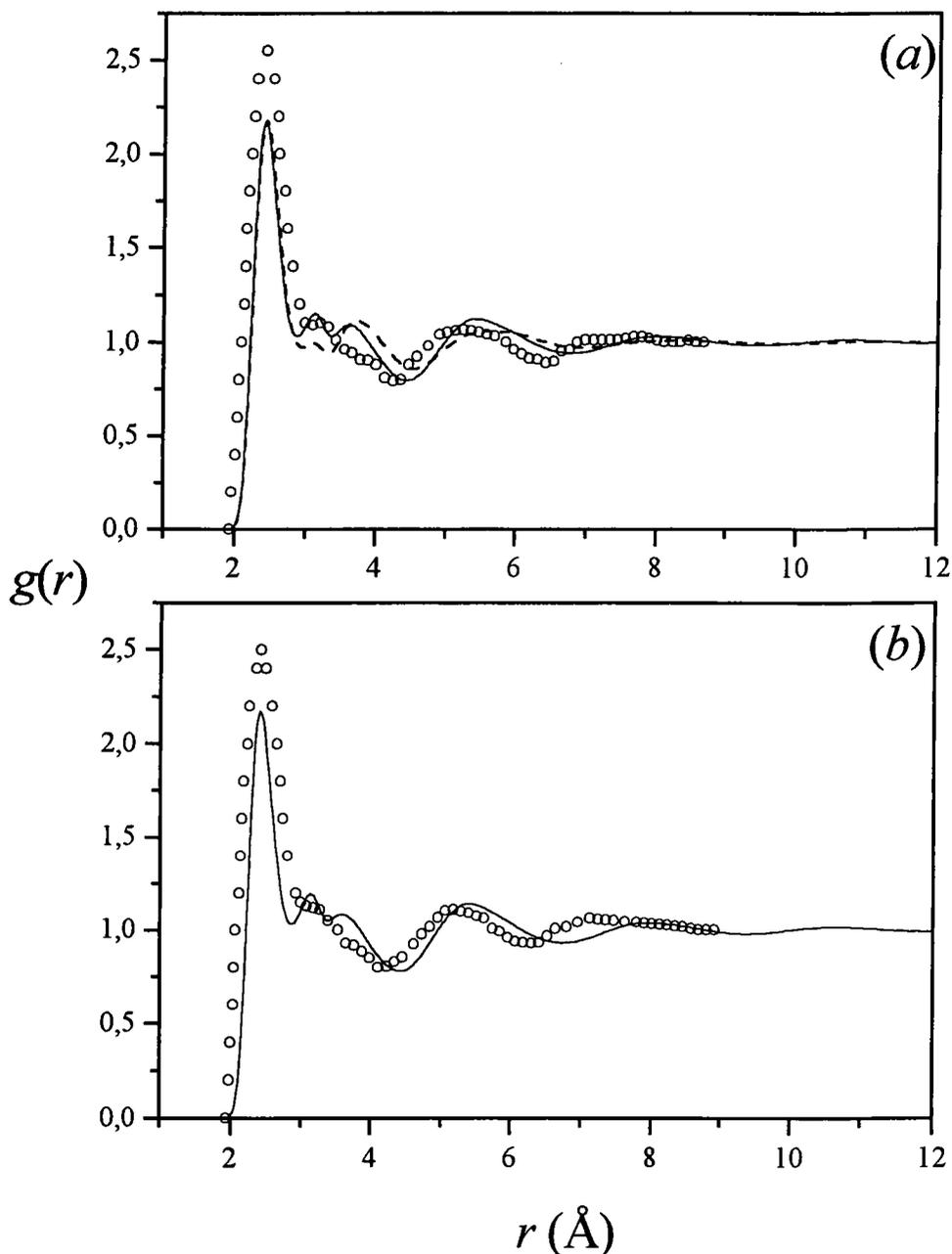


Figure 3.33: Fonctions de corrélation de pair $g(r)$ de Si calculées par dynamique moléculaire avec le potentiel SW et avec la nouvelle valeur $\sigma = 2.0618\text{\AA}$ (trait plein) comparées avec les expériences de Ansell *et. al.* [11] (cercles). Figure (a) : $g(r)$ obtenue avec $T = 1603\text{K}$ et $\rho = 2.71\text{ g cm}^{-3}$, en trait haché $g(r)$ à $T = 1603\text{K}$ obtenue par dynamique moléculaire par refroidissement à volume constant. Figure (b) : $g(r)$ obtenue avec $T = 1542\text{K}$ et $\rho = 2.75\text{ g cm}^{-3}$.

Les états surfondus ($T = 1603 \text{ K}$ et $T = 1542 \text{ K}$) correspondant à ceux explorés par Ansell *et al.* [11] sont maintenant étudiés, et les fonctions de corrélation sont tracées sur la figure 3.33. Ces états sont situés en dessous du point de fusion expérimental, et il est important d'indiquer que ce sont de véritables états surfondus pour le potentiel SW. Le changement de la valeur de σ ne modifie pas la température de fusion du modèle, qui est située entre 1662 K et 1704 K , domaine qui contient la température de fusion expérimentale $T_{fus} = 1683 \text{ K}$ comme le montrait récemment des simulations de l'interface solide-liquide [27]. Donc, le potentiels SW fournit une température de fusion réaliste, contrairement au potentiel de Tersoff [107] employé récemment par Ichimaru [53], où selon les auteurs la température de fusion du modèle est presque le double de la valeur expérimentale. Ceci laisse présager que les résultats de structure du liquide surfondu devraient être mieux prédits par le potentiel SW que par le potentiel de Tersoff. La bosse sur $g(r)$, déjà présente dans le liquide stable, croît radicalement et le second pic est transféré vers les petites valeurs de r tandis que sa hauteur diminue pour former un double épaulement. Un bon accord est trouvé avec l'expérience pour les deux températures étudiées, surtout à l'égard de la prédiction du double épaulement qui paraît entre 3 et 4 \AA . Signalons que si le système est refroidi sous le point de fusion à volume constant, le double épaulement n'est plus détecté comme il peut être vu sur la courbe en pointillés de la figure 3.33–(a) à $T = 1603 \text{ K}$. Dans ses calculs *ab initio* à volume constant, Stich *et al.* [101, 103] n'a pas observé cette singularité pour l'état surfondu à $T = 1250 \text{ K}$. Ceci devrait être ainsi attribué à un accroissement fort de la densité du liquide surfondu jusqu'à 2.71 g cm^{-3} pour $T = 1603 \text{ K}$ et 2.75 g cm^{-3} pour $T = 1542 \text{ K}$. Nos simulations corroborent les récentes mesures de densité de Sasaki *et al.* [94, 95], qui révèlent un accroissement important de la densité lors du refroidissement et dont les valeurs extrapolées coïncident avec les nôtres. Elles sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales de Egry [30] obtenues en surfusion.

Pour terminer cette étude de la structure ionique de Si, nous avons calculé le facteur de structure $S(q)$ par transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire obtenue par dynamique moléculaire. Les résultats sont comparés aux données expérimentales disponibles sur la figure 3.34. Pour l'état liquide (figure 3.34–(a)), le facteur de structure expérimental de Waseda à $T = 1793 \text{ K}$ et celui de Ansell *et al.* à $T = 1829 \text{ K}$ ont été rajoutés à titre de comparaison. Contrairement à la fonction de corrélation de paire les oscillations du facteur de structure calculé sont en phase avec celles du facteur de structure expérimental. En particulier il y a une très bonne coïncidence avec la courbe de Waseda. En revanche le modèle ne prédit pas le comportement de $S(q)$ aux petites valeurs du vecteur de transfert. Dans les états métastables à $T = 1603 \text{ K}$ (figure 3.34–(b)) et $T = 1542 \text{ K}$ (figure 3.34–(c)), on notera le bon accord de la forme générale du pic principal de $S(q)$ entre nos résultats et les données expérimentales d'Ansell *et al.* [11].

Distribution angulaire de la fonction de corrélation de paire

Dans le but d'analyser les changements structuraux dans les états métastables avec plus de détails, nous avons calculé le nombre de coordination et la distribution angulaire de la fonction de paire. La figure 3.35 présente l'histogramme du nombre de particules situées à l'intérieur

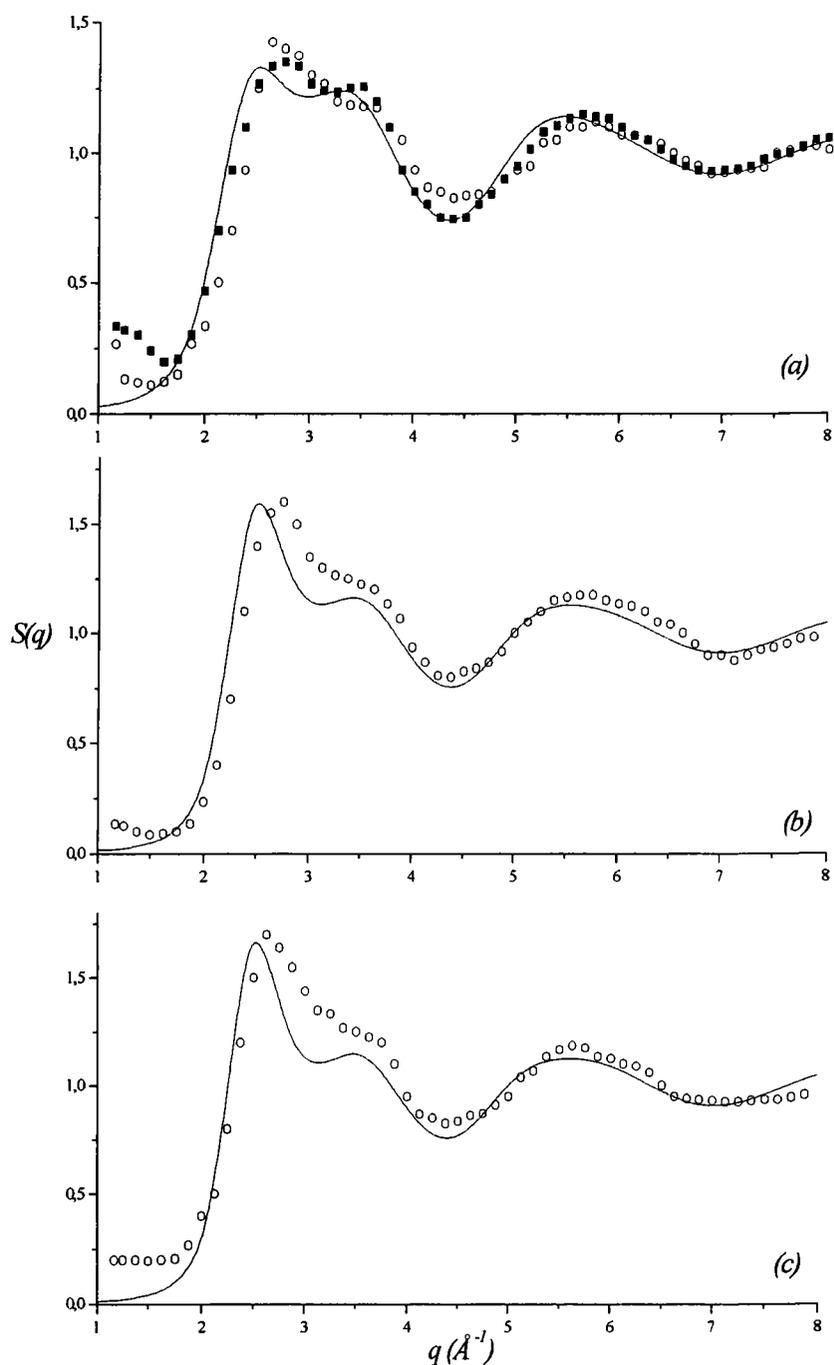


Figure 3.34: Facteurs de structure $S(q)$ de Si calculés par dynamique moléculaire avec le potentiel SW et avec la nouvelle valeur $\sigma = 2.0618\text{\AA}$ (trait plein) comparés avec les expériences de Ansell *et. al.* [11] (cercles) et de Waseda [117] (carrés). Figure (a) : $\rho = 2.57\text{ g cm}^{-3}$ et $T = 1829\text{ K}$, figure (b) : $\rho = 2.71\text{ g cm}^{-3}$ et $T = 1603\text{ K}$ et figure (c) : $\rho = 2.75\text{ g cm}^{-3}$ et $T = 1542\text{ K}$,

couche	$T = 1542 \text{ K}$		$T = 1603 \text{ K}$		$T = 1829 \text{ K}$	
	$r_{\text{coor}} (\text{Å})$	$n(r_{\text{coor}})$	$r_{\text{coor}} (\text{Å})$	$n(r_{\text{coor}})$	$r_{\text{coor}} (\text{Å})$	$n(r_{\text{coor}})$
1	2.90	5.23 ± 0.20 (5.50 ± 0.50)	2.93	5.37 ± 0.20 (5.50 ± 0.50)	2.99	5.54 ± 0.19 (6.40 ± 0.50)
2	3.46	9.86 ± 0.30	3.49	10.01 ± 0.29	3.33	7.83 ± 0.22
3	4.50	20.48 ± 0.37	4.47	20.78 ± 0.35	4.44	19.82 ± 0.38

Tableau 3.11: Nombre de coordination pour trois rayons correspondants aux trois premiers minimums successifs de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Entre parenthèses les valeurs expérimentales de Ansell *et al.* [11].

d'une sphère de rayon correspondant au premier minimum de la fonction de corrélation de paire, pour chacune des trois températures $T = 1829 \text{ K}$, $T = 1603 \text{ K}$ et $T = 1542 \text{ K}$. Les trois distributions sont à peu près semblables, et si ce n'est que la coordination 5 est dominante à toute température, il semble assez difficile d'exploiter ce résultat pour l'instant.

Dans le tableau 3.11, nous avons reporté le nombre de coordination $n(r_{\text{coor}})$ calculé pour des valeurs de r_{coor} correspondant aux trois minimums successifs de la fonction de corrélation de paire. Si l'équation (1.46) est intégrée jusqu'au premier minimum, une petite réduction de $n(r_{\text{coor}})$ est observée quand la température diminue. Dans le liquide stable, le nombre de coordination est sous-estimé par rapport à la valeur de 6.4 trouvée communément dans la plupart des expériences, tandis que pour les états surfondus les valeurs sont en assez bon accord avec celles de Ansell *et al.* [11]. Si l'équation (1.46) est intégrée jusqu'au deuxième minimum, $n(r_{\text{coor}})$ augmente quand T diminue, et prend des valeurs voisines de 8 pour le liquide stable et de 10 pour les états surfondus. En prenant le rayon correspondant au troisième minimum de $g(r)$, le nombre de coordination reste presque le même pour les trois températures. Dans l'état surfondu, la variation de $n(r_{\text{coor}})$ indique que deux atomes en moyenne sont transférés de la troisième couche d'atomes à la seconde, ce qui est cohérent avec le comportement de la densité observé à température proche de celle du point de fusion.

Pour étudier la distribution des orientations des liaisons atomiques, nous avons calculé la fonction de corrélation à trois corps $g_3(\theta, r_{\text{ang}})$ qui mesure la probabilité de trouver, à l'intérieur d'une sphère de rayon r_{ang} autour d'une particule i prise comme origine, deux voisines j et k tels que les paires $i - j$ et $i - k$ forment un angle θ . Sur la figure 3.36, nous avons tracé la fonction $g_3(\theta, r_{\text{ang}})$ pour $T = 1829 \text{ K}$ avec deux rayons $r_{\text{ang}} = 2.99 \text{ Å}$ et $r_{\text{ang}} = 3.33 \text{ Å}$; ces deux valeurs correspondent aux deux premiers minimums de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Nous remarquons que $g_3(\theta, r_{\text{ang}})$ calculée avec $r_{\text{ang}} = 2.99 \text{ Å}$ présente un maximum autour de $\theta = 100^\circ$ et un léger épaulement vers $\theta = 50^\circ$. Cette fonction change d'allure quand elle est calculée avec $r_{\text{ang}} = 3.33 \text{ Å}$.

Sur la figure 3.37, nous avons superposé les fonctions $g_3(\theta, r_{\text{ang}})$ de l'état liquide à $T = 1829 \text{ K}$ et de l'état surfondu à $T = 1542 \text{ K}$ avec les rayons $r_{\text{ang}} = 3.33 \text{ Å}$ et 3.46 Å correspondant aux deuxièmes minimums de leurs $g(r)$ respectifs. Ces valeurs de r_{ang} sont cohérentes avec celles de Stich *et al.* [102] et Fabricius *et al.* [33] dans leurs calculs de dynamique moléculaire *ab initio*, ainsi que celles employées par Ishimaru *et al.* [53] avec le potentiel Tersoff. Nous remarquons

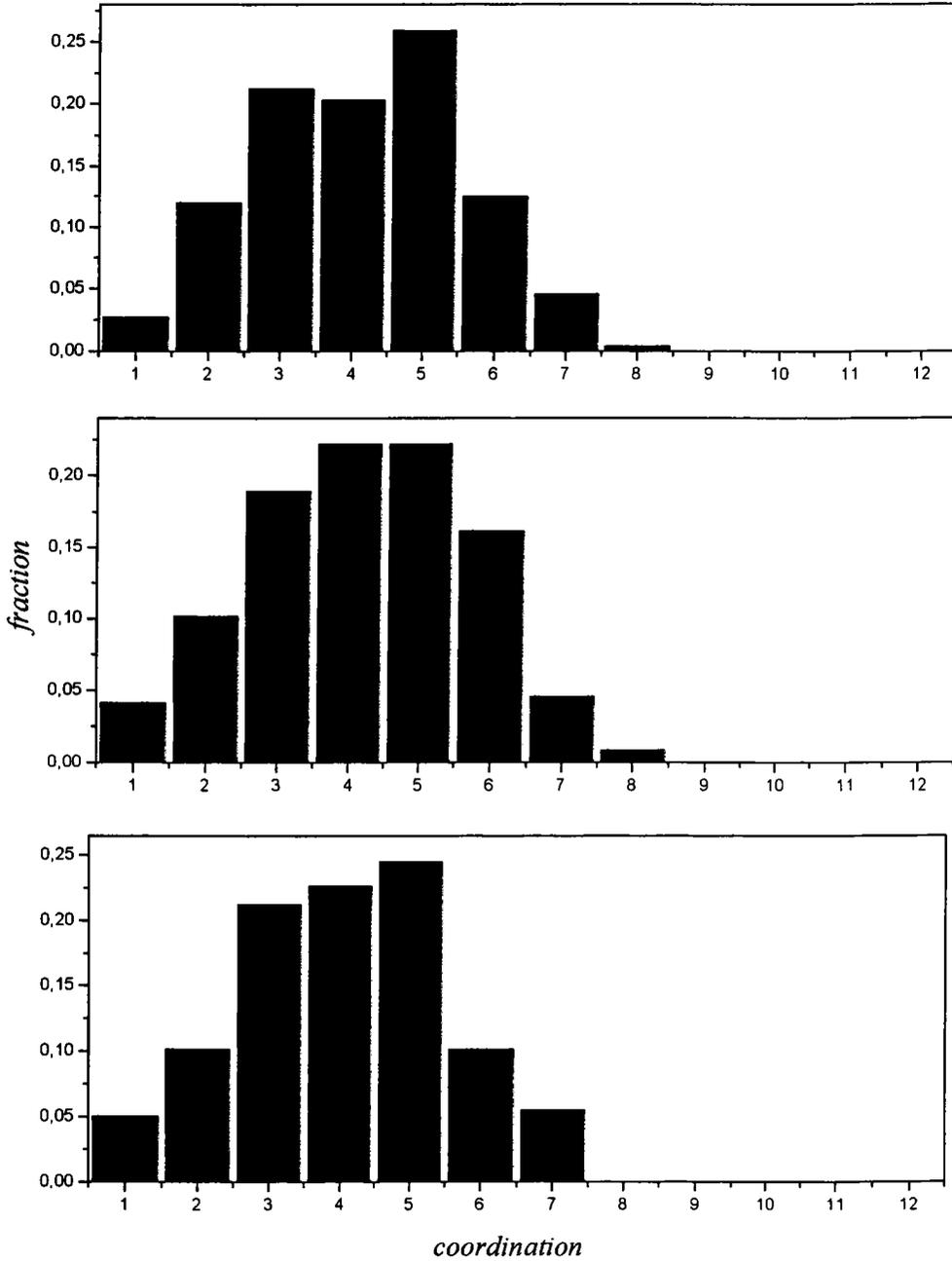


Figure 3.35: Distribution des nombres de coordinations locaux à l'intérieur d'une sphère de rayon r_{co} correspondant au premier minimum de la fonction de corrélation de paire pour chacune des trois températures $T = 1829$ K (figure de haut pour $r_{co} = 2.90\text{Å}$), $T = 1603$ K (figure du milieu pour $r_{co} = 2.93\text{Å}$) et $T = 1542$ K (figure de bas pour $r_{co} = 2.99\text{Å}$).

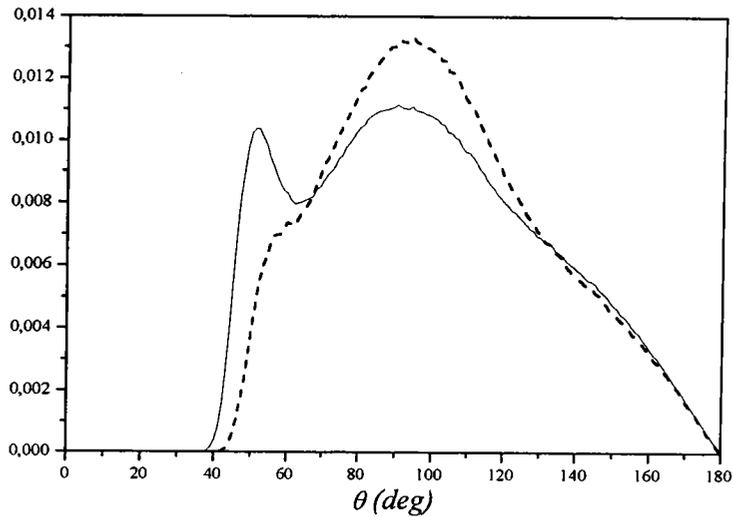


Figure 3.36: Fonction de distribution angulaire $g_3(\theta, r_{ang})$ de Si à $T = 1829$ K pour deux rayons différents : $r_{ang} = 2.99\text{Å}$ (trait haché) et $r_{ang} = 3.33\text{Å}$ (trait plein).

que les deux courbes de $g_3(\theta, r_{ang})$ de la figure 3.37 présentent un pic important à $\theta = 50^\circ$ suivie par un large pic entre 80° et 100° , et par une singularité au voisinage de $\theta = 150^\circ$. Le déplacement du large pic occasionné lors du passage de l'état liquide à l'état surfondu indique une tendance à amplifier l'agencement tétraédrique idéal avec un maximum singulier proche de l'angle de liaison tétraédrique de 109° .

Quand la température change de $T = 1829$ K à $T = 1542$ K, il est intéressant de remarquer que la hauteur du pic principal de $g_3(\theta, r_{ang})$ diminue et sa position change de $\theta = 90^\circ$ à $\theta = 80^\circ$. En même temps, le pic à $\theta = 50^\circ$ augmente et bouge légèrement vers les petits angles. Ce déplacement angulaire de la distribution est cohérent avec l'augmentation de la densité. Donc, la compétition entre les deux types de structures et les fluctuations induites dans la disposition atomique locale du surfondu pourraient être à l'origine du comportement singulier de la densité du Si liquide près du point de fusion.

Coefficient de diffusion

L'étude de Si a ensuite porté sur quelques propriétés dynamiques comme la fonction d'auto-corrélation des vitesses (figure 3.38–(b)) et le déplacement quadratique moyen (figure 3.38–(a)). Cette dernière est particulièrement intéressante car elle permet de s'assurer que le système se trouve encore dans l'état surfondu pendant la procédure de refroidissement de Si liquide en dessous du point de fusion. Un tracé de l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps est fourni sur la figure 3.38–(a). Comme on peut le constater, $\sigma(t)$ a un comportement asymptotique linéaire pour les états étudiés ce qui garantit que le système est

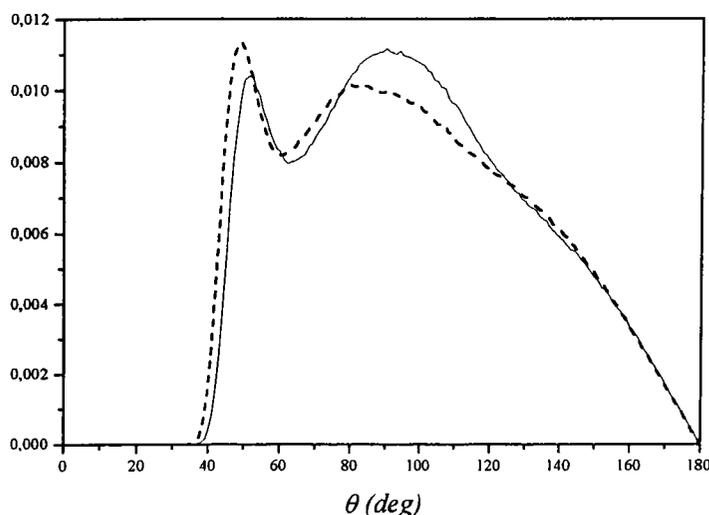


Figure 3.37: Fonction de distribution angulaire $g_3(\theta, r_{ang})$ de Si pour l'état liquide $T = 1829$ K (trait plein) et l'état surfondu $T = 1542$ K (trait haché) et pour un rayon r_{ang} correspondant au premier minimum de chacun de leurs $g(r)$ respectifs.

encore surfondu à $T = 1603$ K et $T = 1542$ K, et non amorphe. Une représentation de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ est donnée sur la figure 3.38–(b). Etant normée, sa valeur à l'origine est égale à 1 et sa pente à l'origine est nulle conformément à ce qui est prescrit par les règles de sommes. On peut également voir qu'elle est négative pour certaines valeur du temps, ce qui s'explique par une rétro-diffusion de la particule lorsqu'elle percute une de ses voisines les plus proches formant une cage autour d'elle. Aux températures élevées le phénomène de rétro-diffusion (non représenté sur la figure) disparaît et la fonction $\psi(t)$ s'amortit sans oscillations.

Le coefficient d'autodiffusion D a été calculé d'une part au moyen de la pente de la courbe de $\sigma(t)$ aux temps longs, et d'autre part en intégrant la fonction d'auto-corrélation $\psi(t)$, nos résultats obtenus par les deux méthodes ont été reportés dans le tableau 3.12. Nous constatons que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proche les unes des autres et que, à $T = 1829$ K, la valeur D_ψ est également en bon accord avec celle de Broughton et Li [21] ($D = 0.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 2010$ K). Pour les états surfondus, le coefficient d'auto-diffusion de Si est presque divisé par un facteur 2 par rapport à sa valeur dans la phase liquide au dessus du point de fusion.

Pour clore cette étude sur les propriétés de Si pour des états liquides stables et métastables nous voulons résumer brièvement les points essentiels. Les résultats ont été obtenus par dynamique moléculaire avec le potentiel empirique de Stillinger-Weber. Une procédure d'ajustement du paramètre d'échelle σ , tout à fait compatible avec la variation de la densité du silicium observée par Sasaki [94, 95] au point de fusion, a permis de prédire la fonction de corrélation de paire, le nombre de coordination et la fonction de distribution angulaire. Il faut

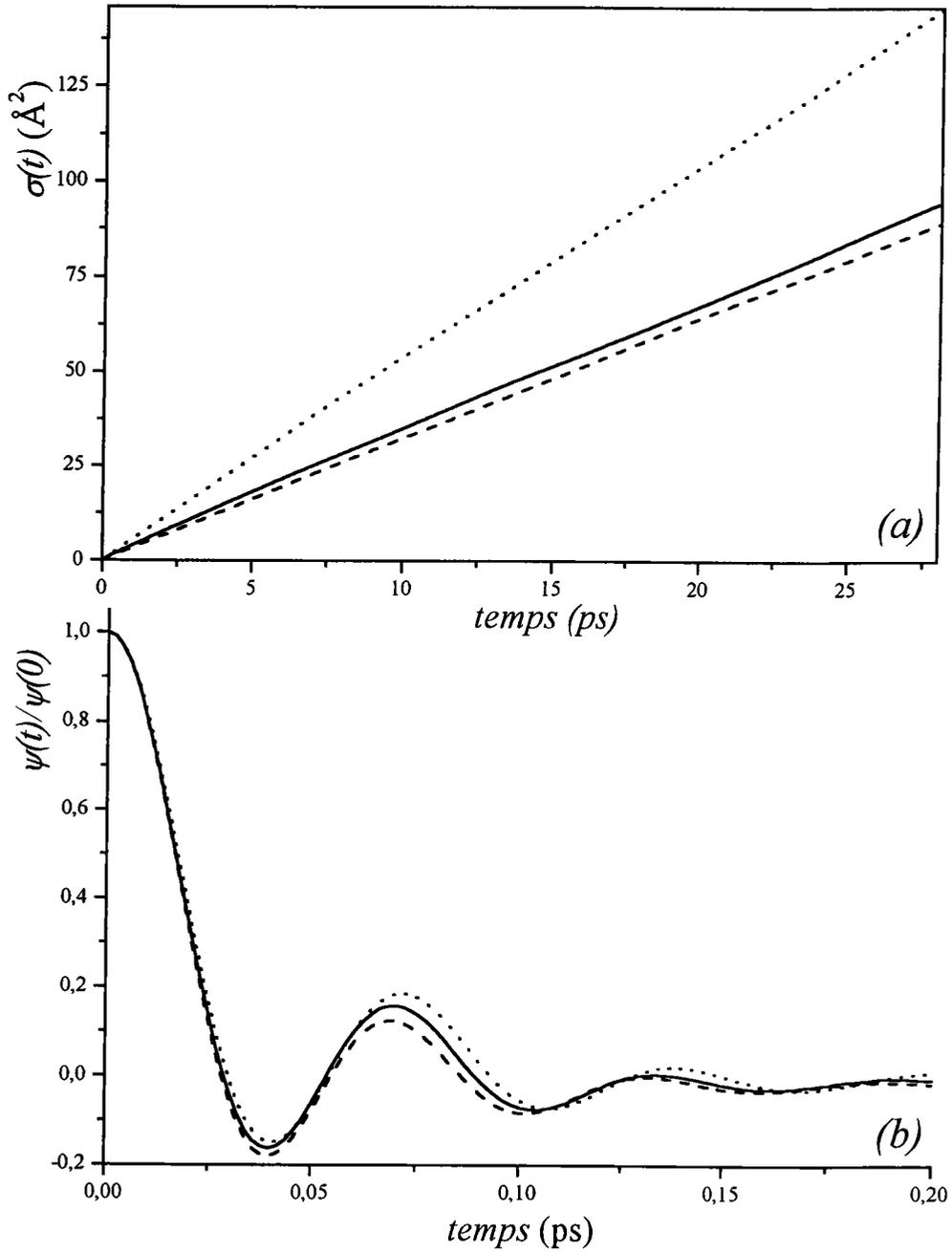


Figure 3.38: Déplacement quadratique moyen $\sigma(t)$ (figure (a)) et la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ (figure (b)) de Si en fonction du temps. Les trois courbes correspondent aux températures $T = 1829$ K (pointillés), $T = 1603$ K (trait plein) et $T = 1542$ K (trait haché).

T (K)	D ($10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	
	D_σ	D_ψ
1829	0.9282	0.9681
1603	0.7373	0.7376
1542	0.4271	0.4296

Tableau 3.12: Les valeurs de la constante d'autodiffusion D calculées à partir de $\sigma(t)$ et de $\psi(t)$.

signaler que cet ajustement n'est accompagné d'aucune modification de la température de fusion du modèle car elle ne dépend pas du facteur d'échelle σ . Cela n'aurait pas été le cas si nous avions modifié la profondeur ε du potentiel.

3.4.2 Fonction de corrélation de paire du germanium au point de fusion

Les bons résultats obtenus précédemment pour le silicium nous ont amenés tout naturellement à faire une étude analogue sur le germanium (Ge) pour lequel nous disposons également d'un potentiel d'interaction développé par Stillinger et Weber. Mais pour avoir une indication générale de l'applicabilité du modèle et économiser les temps de calcul, cette étude préliminaire a été menée sur un système de $N = 216$ particules. Comme pour Si, les simulations ont été faites dans l'ensemble microcanonique (NVE). Le système a été équilibré pendant 2000 pas de temps, et la période de production a duré 4000 pas de temps $\Delta t = 2 \times 10^{-2} \tau$, où $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2} = 14.564 \times 10^{-14}$ s soit $\Delta t = 2.913 \times 10^{-15}$ s. En effet, les valeurs des paramètres du potentiel de SW sont ceux de Yu *et al.* [124] repris par Wenbin *et al.* [118], à savoir $\sigma = 2.215 \text{ \AA}$, $\lambda = 19.5$ et $\varepsilon = 1.74 \text{ eV}$, plutôt que celles de Stillinger et Weber qui sont plus anciennes. Toutefois, la disparité des valeurs trouvées dans la littérature nous a incité à construire notre propre paramétrisation. Par ailleurs, nous avons choisi la densité de 5.568 g cm^{-3} qui correspond à la densité expérimentale utilisée par Waseda [116].

Pour $\lambda = 19.5$, la température de fusion du modèle est de 1301 K au lieu de $T_{fus} = 1210.6$ K, c'est pourquoi nous avons été amené à modifier la valeur du paramètre λ pour faire coïncider la température de fusion réelle avec celle du modèle, c'est le paramètre le plus sensible pour cette propriété physique car il mesure l'importance de la contribution à trois corps par rapport à la contributions à deux corps. Cette opération était inutile pour Si puisque le modèle fournissait la bonne valeur de la température de fusion. Seule la modification du paramètre σ était nécessaire pour reproduire le pic principal de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ pour une densité dans le liquide nouvellement mesurée. Donc pour Ge, nous avons tracé sur la figure 3.39 l'énergie potentielle en fonction de la température pour trois valeurs de λ voisines de celle de Wenbin *et al.* [118]. Pour obtenir cette courbe, nous démarrons une série de simulations dans le solide avec une structure diamant à basse température. La température est élevée progressivement par pas de 25 K. A chaque température une simulation courte est réalisée avec 2000 pas de thermalisation et 4000 pas de production durant laquelle les grandeurs thermodynamiques sont collectées. A mesure que la température augmente l'énergie augmente régulièrement. La petite taille du système simulé implique qu'il peut entrer dans une phase métastable de solide sur-

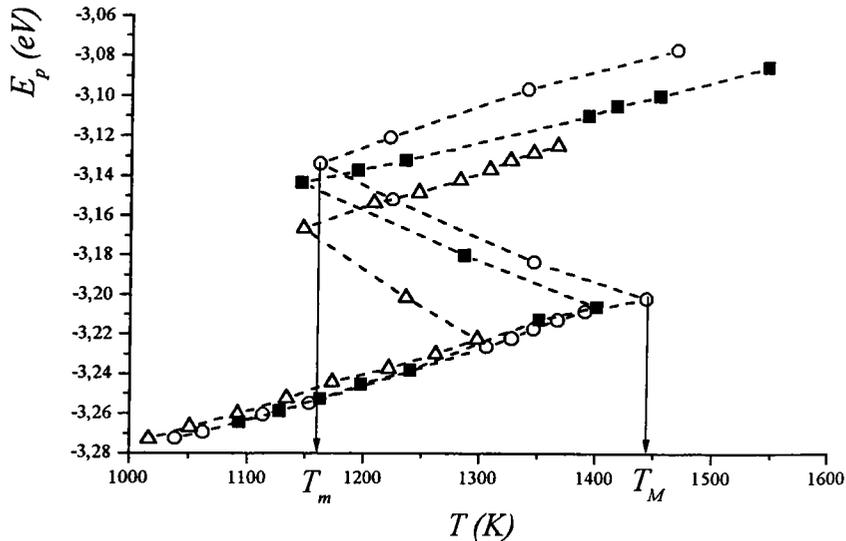


Figure 3.39: L'énergie potentielle en fonction de la température pour $\lambda = 19.5$ (cercles vides) pour $\lambda = 19.25$ (carrés) et pour $\lambda = 19.0$ (triangles vides).

chauffé. Spontanément, il fond à une température T_M et se retrouve à une température T_m dans le liquide. Finalement, l'énergie dans la phase liquide croît à nouveau régulièrement. Une estimation assez grossière de la température de fusion est donnée par la moyenne des températures T_m et T_M , soit :

$$T_{fus} = \frac{T_m + T_M}{2}, \quad (3.26)$$

pour la valeur de $\lambda = 19.5$ nous trouvons $T_{fus} = 1301$ K. Nous répétons cette opération pour deux autres valeurs de λ . Ainsi pour $\lambda = 19.25$ la température de fusion est autour de 1272 K et pour $\lambda = 19.0$ elle est autour de 1222 K et cette dernière valeur est assez proche de la valeur expérimentale.

Une fois la valeur de $\lambda = 19.0$ choisie, nous avons calculé la fonction de corrélation de paire et nous l'avons comparée avec les expériences de Steeb [100] et de Waseda [116]. Nous présentons, sur la figure 3.40–(a), la fonction $g(r)$ à des températures très proches de la température de fusion expérimentale $T_{fus} = 1210.6$ K, en comparaison avec les données expérimentales. Notons que les deux courbes expérimentales de $g(r)$ ne sont pas totalement identiques, puisque l'expérience de Waseda fournit un premier pic plus important que celui de l'expérience de Steeb, et surtout elle ne fait pas apparaître l'épaule entre les deux premiers pics à 3.5\AA . Le premier et le second pic de $g(r)$ que nous avons calculé sont en très bon accord avec l'expérience de Waseda. Par rapport à l'expérience de Steeb, le pic principal de $g(r)$ est légèrement surévalué, alors que la bosse située entre les deux premiers pics est reproduite.

Pour la température $T = 1573$ K, qui nous place dans le liquide, nous avons tracé sur la

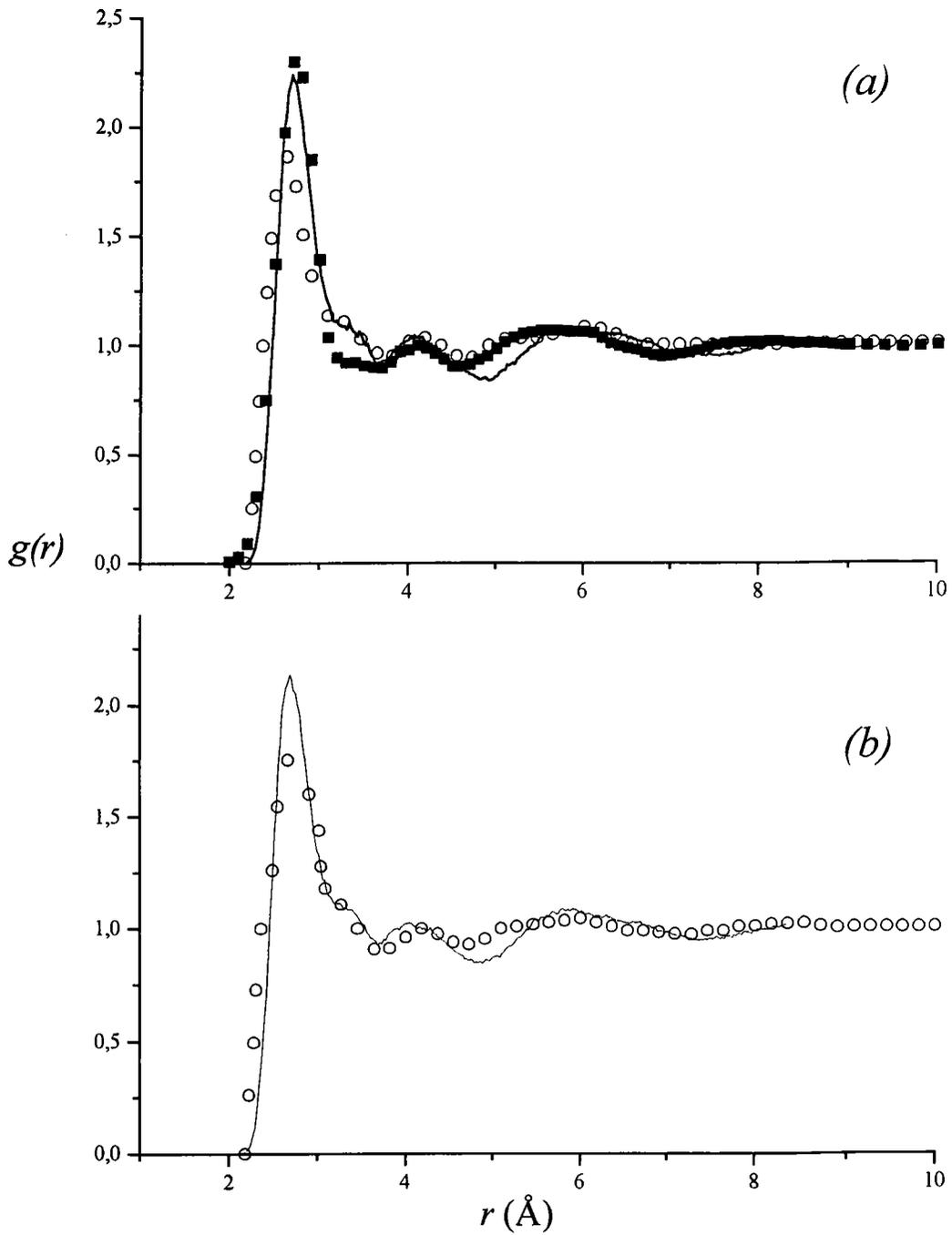


Figure 3.40: Fonctions de corrélation de pair $g(r)$ de Ge calculées par dynamique moléculaire avec le potentiel SW, avec la densité $\rho = 5.568 \text{ g cm}^{-3}$ et avec la nouvelle valeur $\lambda = 19.0$ (trait plein) comparées avec les expériences de Waseda [116] (carrés) à $T = 1253$ K et de Steeb [100] (cercles) à $T = 1233$ K sur la figure (a) et avec l'expérience de Steeb [100] (cercles) à $T = 1573$ K sur la figure (b).

figure 3.40– (b), la fonction $g(r)$ en comparaison avec l'expérience de Steeb. Nous remarquons que la bosse entre les deux premiers pics est encore présente, et qu'elle est bien reproduite par les calculs. Par ailleurs, notre courbe coïncide assez bien avec l'expérience en ce qui concerne les positions des pics. Les différences apparaissent essentiellement sur les amplitudes des oscillations.

Cette étude préliminaire nous a permis de fixer les paramètres du modèle de Stillinger-Weber pour le germanium, qui représente correctement la température de fusion. Ceci est particulièrement important si l'on veut étudier réellement des états surfondus du modèle. Cette nouvelle paramétrisation prédit avec une bonne précision la structure dans le liquide, tant au voisinage du point de fusion qu'à plus haute température. Nous pouvons ainsi poursuivre avec confiance de nouvelles investigations avec ce modèle dans le liquide, le surfondu et l'amorphe et envisager de nouveaux travaux, par exemple sur les alliages Si-Ge ou Ge-Se qui ont des propriétés intéressantes dans le surfondu et l'amorphe [80, 111, 123].

Bien entendu, un premier travail pourrait consister à déterminer la température de fusion avec plus de précision en simulant une interface liquide-solide avec un grand nombre de particules et en utilisant la méthode de Morris *et al.* [77].

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons voulu étudier l'influence des interactions à trois corps sur les propriétés structurales et thermodynamiques de quelques fluides denses dans des états surfondus et amorphes, au moyen de la dynamique moléculaire parallèle.

Tout d'abord nous avons commencé par décrire les interactions entre particules dans les gaz rares et deux semi-conducteurs liquides, puis nous avons fourni les éléments de physique statistique utiles à la description microscopique de leurs propriétés. Nous avons ensuite présenté les bases de la dynamique moléculaire parallèle sur laquelle reposent tous les calculs. Ceux-ci ont été testés sur le fluide de Lennard-Jones, ce qui nous a permis d'étudier le comportement des propriétés structurales et thermodynamiques en fonction de divers paramètres. Ainsi, nous avons pu observer la sensibilité de la structure atomique ($g(r)$ et $S(q)$), de l'énergie E et de la chaleur spécifique C_v , aux variations de la taille du système et de la durée du calcul. Plus le nombre de particules dans la boîte de simulation ($N = 364500$) et le temps de calcul augmentent, meilleure est la statistique, ce qui se répercute sur la qualité des résultats obtenus.

Après cette étude préliminaire validant les algorithmes mis au point et la fiabilité des calculs par une comparaison avec des travaux antérieurs relatifs au fluide de Lennard-Jones, nous avons appliqué la méthode à des potentiels mieux adaptés à l'étude des gaz rares (Aziz-Slaman et Axilrod-Teller). Nous avons comparé les résultats des gaz rares (l'argon, le krypton et le xénon) liquides, surfondus et amorphes afin de voir l'effet des contributions à trois corps. Dans l'état liquide, l'addition du potentiel à trois corps d'Axilrod-Teller n'apporte qu'une petite correction sur $g(r)$, tandis que l'énergie potentielle et la chaleur spécifique y sont plus sensibles. Cependant les différences augmentent lorsqu'on diminue la température ce qui indique que les propriétés structurale et thermodynamique sont plus sensibles aux effets à trois corps dans les états surfondu ou amorphe que dans l'état liquide. L'observation de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ montre que les caractéristiques propres à la surfusion et à l'amorphisation surviennent à des températures plus hautes durant le processus de refroidissement quand on tient compte des effets à trois corps. Nous avons également constaté que les gaz rares étudiés ont des comportements similaires, et que leurs propriétés physiques sont sensiblement identiques pour des températures différentes bien entendu, de sorte que l'on trouve dans les potentiels une certaine universalité.

Ensuite, nous avons étudié le silicium et le germanium avec le potentiel de Stillinger-Weber. Dans le cas du silicium, nous avons été conduit à modifier la valeur du noeud du potentiel pour prédire la structure du silicium dans les états liquide et surfondu et qui était en bon accord avec les récentes expériences d'Ansell *et. al.* [11] et de Waseda *et. al.* [117]. De plus, l'ajustement

du paramètre σ est compatible avec la variation de la densité du silicium observée par Sasaki [94, 95] au point de fusion. Nous avons, également calculé le nombre de coordination et la fonction de distribution angulaire. Signalons que l'ajustement du paramètre σ ne s'accompagne d'aucune modification de la température de fusion du modèle. C'est pour cette raison que nous avons ajusté le paramètre λ du potentiel, quand nous avons étudié le germanium, pour faire coïncider la température de fusion du modèle avec la température de fusion expérimentale. Cet ajustement ne détruit pas le bon accord de la fonction de corrélation de paire avec les expériences de Steeb *et. al.* [100] et de Waseda [116].

En résumé, nous avons développé un outil informatique très puissant, en l'occurrence la dynamique moléculaire parallèle, pour extraire des propriétés structurales ($g(r)$, $S(q)$, $g_3(\theta, r_{ang}), \dots$) et des propriétés thermodynamiques (E_c , E_p , C_v, \dots) d'un système de N particules sphériques et inertes chimiquement. L'influence des effets à trois corps sur les propriétés des gaz rares liquides, surfondus et amorphes a été mise en évidence, et en modifiant les valeurs de certains paramètres du potentiel de Stillinger-Weber nous avons pu prédire avec une assez bonne précision la structure et la thermodynamique du silicium et du germanium liquides et surfondus. L'outil mis en oeuvre peut certainement être amélioré techniquement pour simuler des systèmes encore plus volumineux en vue d'explorer plus finement les grandeurs structurales et thermodynamiques des fluides denses.

Cette étude peut être largement développée par des calculs sur le comportement des interfaces liquide-solide auxquels notre programme de dynamique moléculaire se prête très bien.

Annexe A

Calcul des vecteurs unitaires

Nous avons (voir figure A.1) :

$$\begin{aligned}r_{ij} &= |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| \\&= \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2} \\r_{ik} &= |\mathbf{r}_{ik}| = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i| \\&= \sqrt{(x_k - x_i)^2 + (y_k - y_i)^2 + (z_k - z_i)^2} \\r_{jk} &= |\mathbf{r}_{jk}| = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j| \\&= \sqrt{(x_k - x_j)^2 + (y_k - y_j)^2 + (z_k - z_j)^2}\end{aligned}$$

alors nous pouvons calculer les quantités suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \begin{cases} \partial r_{ij} / \partial x_i = -(x_j - x_i) / r_{ij} \\ \partial r_{ij} / \partial y_i = -(y_j - y_i) / r_{ij} \\ \partial r_{ij} / \partial z_i = -(z_j - z_i) / r_{ij} \end{cases} \\&= -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\&= -\mathbf{e}_{ij}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} &= \begin{cases} \partial r_{ij} / \partial x_j = (x_j - x_i) / r_{ij} \\ \partial r_{ij} / \partial y_j = (y_j - y_i) / r_{ij} \\ \partial r_{ij} / \partial z_j = (z_j - z_i) / r_{ij} \end{cases} \\&= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\&= \mathbf{e}_{ij}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \begin{cases} \partial r_{ik} / \partial x_i = -(x_k - x_i) / r_{ik} \\ \partial r_{ik} / \partial y_i = -(y_k - y_i) / r_{ik} \\ \partial r_{ik} / \partial z_i = -(z_k - z_i) / r_{ik} \end{cases} \\&= -\frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \\&= -\mathbf{e}_{ik}\end{aligned}$$

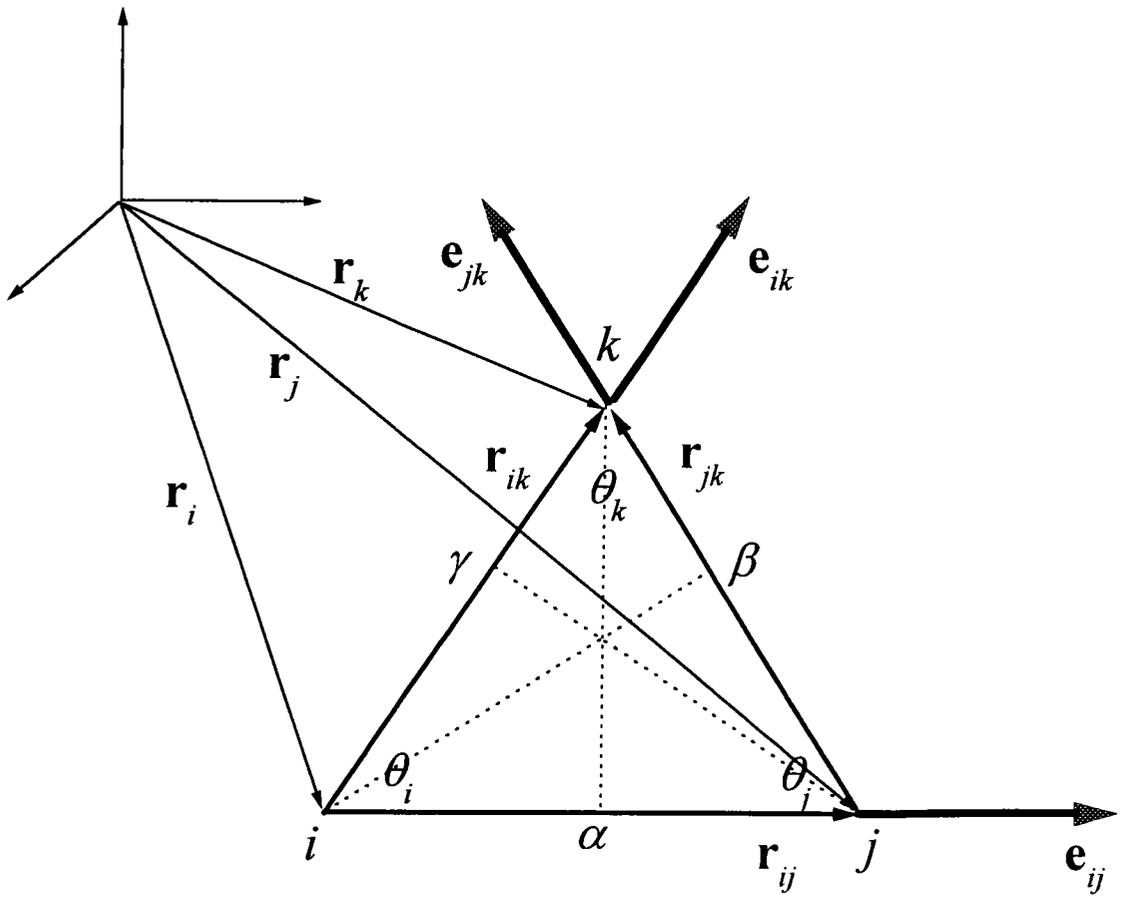


Figure A.1: Représentation d'un triangle (i, j, k) , des angles θ_i , θ_j et θ_k formés par les côtés r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} du triangle (i, j, k) ainsi que les vecteurs unitaires $\mathbf{e}_{ij} = r_{ij}/r_{ij}$, $\mathbf{e}_{ik} = r_{ik}/r_{ik}$ et $\mathbf{e}_{jk} = r_{jk}/r_{jk}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} &= \begin{cases} \partial r_{ik} / \partial x_k = (x_k - x_i) / r_{ik} \\ \partial r_{ik} / \partial y_k = (y_k - y_i) / r_{ik} \\ \partial r_{ik} / \partial z_k = (z_k - z_i) / r_{ik} \end{cases} \\ &= \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \\ &= \mathbf{e}_{ik} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_j} &= \begin{cases} \partial r_{jk} / \partial x_j = -(x_k - x_j) / r_{jk} \\ \partial r_{jk} / \partial y_j = -(y_k - y_j) / r_{jk} \\ \partial r_{jk} / \partial z_j = -(z_k - z_j) / r_{jk} \end{cases} \\ &= -\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \\ &= -\mathbf{e}_{jk} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_k} &= \begin{cases} \partial r_{jk} / \partial x_k = (x_k - x_j) / r_{jk} \\ \partial r_{jk} / \partial y_k = (y_k - y_j) / r_{jk} \\ \partial r_{jk} / \partial z_k = (z_k - z_j) / r_{jk} \end{cases} \\ &= \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \\ &= \mathbf{e}_{jk} \end{aligned}$$

en résumé :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \mathbf{e}_{ij} \\ -\frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} = \mathbf{e}_{ik} \\ -\frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_j} &= \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} = \mathbf{e}_{jk} \\ \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} &= \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\partial r_{jk}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{0} \end{aligned}$$

Annexe B

Calcul des cosinus

Nous voulons exprimer d'abord les cosinus des angles θ_i , θ_j et θ_k (voir figure A.1) en fonction des distances r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} :

$$\cos \theta_i = \frac{r_{i\alpha}}{r_{ik}} \quad (\text{B.1})$$

$$\cos \theta_j = \frac{r_{j\beta}}{r_{ij}} \quad (\text{B.2})$$

$$\cos \theta_k = \frac{r_{ik} - r_{i\gamma}}{r_{jk}} \quad (\text{B.3})$$

nous pouvons écrire (voir figure A.1) :

$$r_{ik}^2 = r_{i\alpha}^2 + r_{\alpha k}^2 \quad (\text{B.4})$$

$$r_{jk}^2 = (r_{ij} - r_{i\alpha})^2 + r_{\alpha k}^2 \quad (\text{B.5})$$

$$r_{ij}^2 = r_{i\gamma}^2 + r_{j\gamma}^2 \quad (\text{B.6})$$

$$r_{jk}^2 = (r_{ik} - r_{i\gamma})^2 + r_{j\gamma}^2 \quad (\text{B.7})$$

$$r_{ij}^2 = r_{j\beta}^2 + r_{i\beta}^2 \quad (\text{B.8})$$

$$r_{ik}^2 = (r_{jk} - r_{j\beta})^2 + r_{i\beta}^2 \quad (\text{B.9})$$

en faisant les soustractions suivante (B.5)-(B.4), (B.7)-(B.6) et (B.9)-(B.8) nous obtenons :

$$r_{i\alpha} = \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}}$$

$$r_{j\beta} = \frac{r_{ij}^2 - r_{ik}^2 + r_{jk}^2}{2r_{jk}}$$

$$r_{i\gamma} = \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ik}}$$

et en remplaçant dans les expressions (B.1), (B.2) et (B.3) :

$$\begin{aligned}\cos \theta_i &= \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ik}}, \\ \cos \theta_j &= \frac{r_{ij}^2 - r_{ik}^2 + r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{jk}}, \\ \cos \theta_k &= \frac{-r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ik}r_{jk}},\end{aligned}$$

Annexe C

Calcul des dérivées des cosinus

Nous pouvons exprimer $\cos \theta_i$, $\cos \theta_j$ et $\cos \theta_k$ sous la forme, de produit scalaire, suivante :

$$\begin{aligned}\cos \theta_i &= \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \\ \cos \theta_j &= -\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ij} r_{jk}} \\ \cos \theta_k &= \frac{\mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ik} r_{jk}}\end{aligned}\quad (\text{C.1})$$

avec :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} &= (x_j - x_i)(x_k - x_i) + (y_j - y_i)(y_k - y_i) + (z_j - z_i)(z_k - z_i) \\ \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} &= (x_j - x_i)(x_k - x_j) + (y_j - y_i)(y_k - y_j) + (z_j - z_i)(z_k - z_j) \\ \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{jk} &= (x_k - x_i)(x_k - x_j) + (y_k - y_i)(y_k - y_j) + (z_k - z_i)(z_k - z_j)\end{aligned}\quad (\text{C.2})$$

et :

$$\begin{aligned}r_{ij} &= \sqrt{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2} = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 - 2(x_i x_j + y_i y_j + z_i z_j) + x_j^2 + y_j^2 + z_j^2 \\ r_{ik} &= \sqrt{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)^2} = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 - 2(x_i x_k + y_i y_k + z_i z_k) + x_k^2 + y_k^2 + z_k^2 \\ r_{jk} &= \sqrt{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)^2} = x_j^2 + y_j^2 + z_j^2 - 2(x_j x_k + y_j y_k + z_j z_k) + x_k^2 + y_k^2 + z_k^2\end{aligned}\quad (\text{C.3})$$

en remplaçant les expressions (C.2) et (C.3) dans les expressions des cosinus (C.1), nous pouvons faire les dérivées suivantes de $\cos \theta_i$:

$$\begin{aligned}-\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i} &= \begin{cases} -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial x_i} = \frac{(x_k - x_i) + (x_j - x_i)}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{(x_j - x_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_i - \frac{(x_k - x_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_i \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial y_i} = \frac{(y_k - y_i) + (y_j - y_i)}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{(y_j - y_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_i - \frac{(y_k - y_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_i \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial z_i} = \frac{(z_k - z_i) + (z_j - z_i)}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{(z_j - z_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_i - \frac{(z_k - z_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_i \end{cases} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_j} &= \begin{cases} -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial x_j} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(x_k - x_i)}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(x_j - x_i)}{r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial y_j} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(y_k - y_i)}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(y_j - y_i)}{r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial z_j} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(z_k - z_i)}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(z_j - z_i)}{r_{ij}} \end{cases} = \frac{1}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij} r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_k} &= \begin{cases} -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial x_k} = \frac{1}{r_{ik}} \frac{(x_j - x_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(x_k - x_i)}{r_{ik}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial y_k} = \frac{1}{r_{ik}} \frac{(y_j - y_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(y_k - y_i)}{r_{ik}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial z_k} = \frac{1}{r_{ik}} \frac{(z_j - z_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \frac{(z_k - z_i)}{r_{ik}} \end{cases} = \frac{1}{r_{ik} r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik} r_{ik}}\end{aligned}$$

de $\cos \theta_j$:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial x_i} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(x_k - x_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_j (x_j - x_i)}{r_{ij} r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial y_i} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(y_k - y_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_j (y_j - y_i)}{r_{ij} r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial z_i} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{(z_k - z_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_j (z_j - z_i)}{r_{ij} r_{ij}} \end{array} \right\} = \frac{1}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{\cos \theta_j}{r_{ij} r_{ij}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_j} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial x_j} = \frac{(x_k - x_j) - (x_j - x_i)}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{(x_j - x_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_j - \frac{(x_k - x_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_j \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial y_j} = \frac{(y_k - y_j) - (y_j - y_i)}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{(y_j - y_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_j - \frac{(y_k - y_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_j \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial z_j} = \frac{(z_k - z_j) - (z_j - z_i)}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{(z_j - z_i)}{r_{ij}^2} \cos \theta_j - \frac{(z_k - z_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_j \end{array} \right\} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_k} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial x_k} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(x_j - x_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_j (x_k - x_j)}{r_{jk} r_{jk}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial y_k} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(y_j - y_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_j (y_k - y_j)}{r_{jk} r_{jk}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial z_k} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(z_j - z_i)}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_j (z_k - z_j)}{r_{jk} r_{jk}} \end{array} \right\} = -\frac{1}{r_{jk} r_{ij}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{jk} r_{jk}} \end{aligned}$$

et de $\cos \theta_k$:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial x_i} = -\frac{1}{r_{ik}} \frac{(x_k - x_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_k (x_k - x_i)}{r_{ik} r_{ik}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial y_i} = -\frac{1}{r_{ik}} \frac{(y_k - y_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_k (y_k - y_i)}{r_{ik} r_{ik}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial z_i} = -\frac{1}{r_{ik}} \frac{(z_k - z_j)}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_k (z_k - z_i)}{r_{ik} r_{ik}} \end{array} \right\} = -\frac{1}{r_{ik} r_{jk}} + \frac{\cos \theta_k}{r_{ik} r_{ik}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_j} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial x_j} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(x_k - x_i)}{r_{ik}} + \frac{\cos \theta_k (x_k - x_j)}{r_{jk} r_{jk}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial y_j} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(y_k - y_i)}{r_{ik}} + \frac{\cos \theta_k (y_k - y_j)}{r_{jk} r_{jk}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial z_j} = -\frac{1}{r_{jk}} \frac{(z_k - z_i)}{r_{ik}} + \frac{\cos \theta_k (z_k - z_j)}{r_{jk} r_{jk}} \end{array} \right\} = -\frac{1}{r_{jk} r_{ik}} + \frac{\cos \theta_k}{r_{jk} r_{jk}} \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_k} &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial x_k} = -\frac{(x_k - x_j) + (x_k - x_i)}{r_{ik} r_{jk}} + \frac{(x_k - x_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_k + \frac{(x_k - x_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_k \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial y_k} = -\frac{(y_k - y_j) + (y_k - y_i)}{r_{ik} r_{jk}} + \frac{(y_k - y_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_k + \frac{(y_k - y_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_k \\ -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial z_k} = -\frac{(z_k - z_j) + (z_k - z_i)}{r_{ik} r_{jk}} + \frac{(z_k - z_i)}{r_{ik}^2} \cos \theta_k + \frac{(z_k - z_j)}{r_{jk}^2} \cos \theta_k \end{array} \right\} \end{aligned}$$

récapitulons :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_j} + \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_k} \\ \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_j} &= \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{e}_{ik} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \mathbf{e}_{ij} \\ \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_k} &= \frac{1}{r_{ik}} \mathbf{e}_{ij} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \mathbf{e}_{ik} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_j} &= \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_k} \\ \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{e}_{jk} + \frac{\cos \theta_j}{r_{ij}} \mathbf{e}_{ij} \\ \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_k} &= -\frac{1}{r_{jk}} \mathbf{e}_{ij} - \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \mathbf{e}_{jk} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_k} &= \frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_j} \\ \frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{r_{ik}} \mathbf{e}_{jk} + \frac{\cos \theta_k}{r_{ik}} \mathbf{e}_{ik} \\ \frac{\partial \cos \theta_k}{\partial \mathbf{r}_j} &= -\frac{1}{r_{jk}} \mathbf{e}_{ik} + \frac{\cos \theta_k}{r_{jk}} \mathbf{e}_{jk} \end{aligned}$$

Annexe D

Expressions explicites des potentiels et des forces dérivées

Pour alléger les écritures nous adoptons les notations suivantes :

$$\begin{aligned}\tilde{r}_1 &= -r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2 \\ \tilde{r}_2 &= r_{ij}^2 - r_{ik}^2 + r_{jk}^2 \\ \tilde{r}_3 &= r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2\end{aligned}$$

D.1 Potentiel d'Axilrod-Teller

L'expression explicite du potentiel à trois corps d'Axilrod-Teller est :

$$u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \frac{\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} \right),$$

ainsi les dérivées partielles (2.69), (2.70) et (2.71) s'écrivent :

$$\begin{aligned}\frac{\partial u_3}{\partial r_{ij}} &= \frac{3\nu_3}{r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ik}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 - \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right], \\ \frac{\partial u_3}{\partial r_{ik}} &= \frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^4 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ik}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 - \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right], \\ \frac{\partial u_3}{\partial r_{jk}} &= \frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^4} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{ik}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{jk}^2} - \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right].\end{aligned}$$

En remplaçant ces expressions dans les relations (2.62), (2.63) et (2.64), les forces $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$

et $\mathbf{F}_{k,ij}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_{i,jk} &= \frac{3\nu_3}{r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ik}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 - \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{ij} \\
 &+ \frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^4 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ik}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 - \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{ik}, \\
 \mathbf{F}_{j,ik} &= -\frac{3\nu_3}{r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ik}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 - \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{ij} \\
 &+ \frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^4} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{ik}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{jk}^2} - \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{jk}, \\
 \mathbf{F}_{k,ij} &= -\frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^4 r_{jk}^3} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{jk}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ik}^2} + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 - \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{ik} \\
 &- \frac{3\nu_3}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^4} \left[-1 - \frac{3}{8} \frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2} + \frac{1}{4r_{ij}^2 r_{ik}^2} \left(-\frac{\tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3}{r_{jk}^2} - \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 + \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_3 \right) \right] \mathbf{e}_{jk}.
 \end{aligned}$$

D.2 Potentiel de Stillinger-Weber

Le potentiel à trois corps de Stillinger-Weber s'écrit :

$$u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k),$$

avec,

$$\begin{aligned}
 h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) &= \lambda \exp \left[\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a} \right] \left(\frac{1}{3} + \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ij}r_{ik}} \right)^2 \\
 h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) &= \lambda \exp \left[\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{jk} - a} \right] \left(\frac{1}{3} + \frac{\tilde{r}_2}{2r_{ij}r_{jk}} \right)^2 \\
 h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) &= \lambda \exp \left[\frac{\gamma}{r_{ik} - a} + \frac{\gamma}{r_{jk} - a} \right] \left(\frac{1}{3} + \frac{\tilde{r}_1}{2r_{ik}r_{jk}} \right)^2
 \end{aligned}$$

et les forces $\mathbf{F}_{i,jk}$, $\mathbf{F}_{j,ik}$ et $\mathbf{F}_{k,ij}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{i,jk} = & \left[\frac{-\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{2}{\frac{r_{ik}}{3} + \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ij}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ij}^2} \right) \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ij} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_2}{\frac{r_{ij}^2 r_{jk}}{3} + \frac{r_{ij} \tilde{r}_2}{2}} \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{-\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{2}{\frac{r_{ij}}{3} + \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ik}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ik}^2} \right) \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_1}{\frac{r_{ik}^2 r_{jk}}{3} + \frac{r_{ik} \tilde{r}_1}{2}} \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[2 \frac{h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\frac{r_{ij}}{3} + \frac{\tilde{r}_2}{2r_{jk}}} - 2 \frac{h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k)}{\frac{r_{ik}}{3} + \frac{\tilde{r}_1}{2r_{jk}}} \right] \mathbf{e}_{jk}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{j,ik} = & \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} - \frac{2}{\frac{r_{jk}}{3} + \frac{\tilde{r}_2}{2r_{ij}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_2}{2r_{ij}^2} \right) \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_3}{\frac{r_{ij}^2 r_{ik}}{3} + \frac{r_{ij} \tilde{r}_3}{2}} \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ij} \\
& - \left[2 \frac{h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\frac{r_{ij}}{3} + \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ik}}} - 2 \frac{h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k)}{\frac{r_{jk}}{3} + \frac{\tilde{r}_1}{2r_{ik}}} \right] \mathbf{e}_{ik} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} - \frac{2}{\frac{r_{ij}}{3} + \frac{\tilde{r}_2}{2r_{jk}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_2}{2r_{jk}^2} \right) \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{jk} \\
& - \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_1}{\frac{r_{ik} r_{jk}^2}{3} + \frac{r_{jk} \tilde{r}_1}{2}} \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{jk},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{k,ij} = & - \left[2 \frac{h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i)}{\frac{r_{ik}}{3} + \frac{\tilde{r}_3}{2r_{ij}}} - 2 \frac{h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j)}{\frac{r_{jk}}{3} + \frac{\tilde{r}_2}{2r_{ij}}} \right] \mathbf{e}_{ij} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} - \frac{2}{\frac{r_{jk}}{3} + \frac{\tilde{r}_1}{2r_{ik}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_1}{2r_{ik}^2} \right) \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{ik} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{ik} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_3}{\frac{r_{ij} r_{ik}^2}{3} + \frac{r_{ik} \tilde{r}_3}{2}} \right] h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_i) \mathbf{e}_{ik} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} - \frac{2}{\frac{r_{ik}}{3} + \frac{\tilde{r}_1}{2r_{jk}}} \left(1 - \frac{\tilde{r}_1}{2r_{jk}^2} \right) \right] h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_k) \mathbf{e}_{jk} \\
& + \left[\frac{\gamma}{(r_{jk} - a)^2} + \frac{\tilde{r}_2}{\frac{r_{ij} r_{jk}^2}{3} + \frac{r_{jk} \tilde{r}_2}{2}} \right] h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_j) \mathbf{e}_{jk}
\end{aligned}$$

Annexe E

Unités réduites

Il est d'usage que les paramètres nécessaires pour conduire une simulation soient sans dimensions. Les paramètres du potentiel choisis sont utilisés comme unités de réductions, ainsi l'énergie caractéristique ε sert d'unité d'énergie et le noeud σ ou la distance du minimum du potentiel r_m servent d'unités de distance. La densité ρ est alors écrite en unité σ^{-3} :

$$\rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3 = \rho \sigma^3,$$

toutes les distances et en particulier la taille de la boîte de simulation L en unité σ :

$$L^* = \frac{L}{\sigma} = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^*}},$$

la température en unité ε/k_B :

$$T^* = T \frac{k_B}{\varepsilon},$$

et le temps en unité $\sigma \sqrt{m/\varepsilon}$:

$$h = \frac{\Delta t}{\sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}},$$

h étant le pas de temps réduit et m la masse d'une particule. Par conséquent, les grandeurs calculées par dynamique moléculaire sont obtenues en unités réduites, l'énergie par particule est ainsi en unité ε :

$$E^* = \frac{E}{N\varepsilon},$$

les forces en unité ε/σ :

$$F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

les vitesses en unité $\sqrt{\varepsilon/m}$:

$$v^* = v \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}},$$

et la pression en unité ε/σ^3 :

$$P^* = P \frac{\sigma^3}{\varepsilon},$$

les quantités marquées par un astérisque sont les grandeurs réduites.

Remarque

Il existe une deuxième façon pour écrire l'énergie et la pression en unités réduites, ainsi l'énergie est exprimée en unité β :

$$E^* = \frac{\beta E}{N},$$

et la pression en unité $\beta\sigma^3$:

$$P^* = P\beta\sigma^3,$$

avec $\beta = 1/k_B T$.

Annexe F

Calcul de la chaleur spécifique C_v à volume constant

La chaleur spécifique à volume constant C_v est définie par :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{F.1})$$

il existe deux méthodes pour calculer C_v , la première est de faire beaucoup de simulations pour pouvoir écrire l'énergie E comme une fonction de la température et la dériver ensuite, la deuxième consiste à calculer C_v analytiquement en utilisant les règles de la mécanique statistique. La chaleur spécifique à volume constant C_v peut s'écrire en fonction des fluctuations de l'énergie :

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta E)^2 \rangle, \quad (\text{F.2})$$

où :

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

avec :

$$\delta E = E - \langle E \rangle.$$

Nous pouvons montrer que la chaleur spécifique à volume constant peut être calculée dans l'ensemble microcanonique [44], il en résulte l'expression suivante en fonction des fluctuations de l'énergie cinétique :

$$C_v^* = \frac{C_v}{N k_B} = \left[N - N T^* \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \langle E_c^{*-1} \rangle \right]^{-1}. \quad (\text{F.3})$$

La forme (F.3) présente un inconvénient, puisque la température T^* est proportionnelle à l'énergie cinétique, les termes T^* et $\langle E_c^{*-1} \rangle$ vont s'annihiler. Lebowitz *et al.* [66] ont montré que la chaleur spécifique à volume constant s'écrit pour un système isolé en fonction des fluctuations de l'énergie potentielle comme suit :

$$C_v^* = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2}{3 N T^{*2}} \langle (\delta E_p^*)^2 \rangle \right]^{-1}, \quad (\text{F.4})$$

puisque le système est isolé, l'énergie totale est constante, ceci implique que les fluctuations de l'énergie potentielle sont égales aux fluctuations de l'énergie cinétique, il s'ensuit :

$$C_v^* = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2}{3NT^{*2}} \langle (\delta E_c^*)^2 \rangle \right]^{-1}. \quad (\text{F.5})$$

Il faut signaler que cette forme devient identique à la forme (F.3) pour les grandes valeurs de N .

De l'expression (F.3) nous déduisons une forme de la chaleur spécifique qui s'exprime en fonction de la moyenne de l'inverse de l'énergie cinétique,

$$C_v^{*R} = C_v^* - \frac{3}{2} = \frac{-\left(\frac{3}{2}N - 1\right) \left[1 - \frac{3}{2}NT^* \langle E_c^{*-1} \rangle\right]}{N \left[1 - \left(\frac{3}{2}N - 1\right) T^* \langle E_c^{*-1} \rangle\right]}, \quad (\text{F.6})$$

et de l'expression (F.5), nous déduisons une autre forme en fonction des fluctuations de l'énergie potentielle,

$$C_v^{*R} = C_v^* - \frac{3}{2} = \frac{\langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}{NT^{*2} - \frac{2}{3} \langle (\delta E_p^*)^2 \rangle}. \quad (\text{F.7})$$

Annexe G

Corrections à longue distance

Corrections de l'énergie à longue distance pour les potentiels d'Aziz-Slaman et d'Axilrod-Teller

Le potentiel d'Aziz et Slaman [13] s'écrit :

$$u_2(x) = A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - G(x) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}}, \quad (\text{G.1})$$

avec :

$$G(x) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] & \text{si } x < D, \\ 1 & \text{si } x \geq D. \end{cases} \quad (\text{G.2})$$

Les paramètres pour l'argon, le krypton et le xénon sont donnés dans l'annexe I.

Pour $x < D$:

$$u_2(x) = A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}}\right), \quad (\text{G.3})$$

et la force s'écrit :

$$\begin{aligned} F(x) &= -\frac{du_2(x)}{dx} = -A(-\alpha + 2\beta x) \exp(-\alpha x + \beta x^2) \\ &\quad - \left[\frac{2D}{x^2} \left(-\frac{D}{x} + 1\right) \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}}\right) + \frac{6C_6}{x^7} + \frac{8C_8}{x^9} + \frac{10C_{10}}{x^{11}} \right] \\ &\quad \times \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

Pour $x > D$:

$$u_2(x) = A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}}\right), \quad (\text{G.5})$$

et la force s'écrit :

$$\begin{aligned} F(x) &= -\frac{du_2(x)}{dx} = -A(-\alpha + 2\beta x) \exp(-\alpha x + \beta x^2) \\ &\quad - \left(\frac{6C_6}{x^7} + \frac{8C_8}{x^9} + \frac{10C_{10}}{x^{11}}\right). \end{aligned} \quad (\text{G.6})$$

La force qui s'exerce entre deux atomes peut s'écrire de façon compacte pour tout x :

$$F(x) = -A \exp(-\alpha x + \beta x^2) (-\alpha + 2\beta x) - G(x) \sum_{j=0}^2 (2j+6) \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+7}} + \frac{2D}{x^2} \left(\frac{D}{x} - 1 \right) G(x) [1 - H(x-D)] \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}}, \quad (\text{G.7})$$

où $H(x)$ est la fonction de Heaviside.

L'énergie d'excès s'écrit de manière générale au moyen de la fonction de corrélation de paire $g(r)$

$$\frac{E^{ex}}{N\varepsilon} = \frac{\rho}{2!} \int u_2(r) g(r) d\mathbf{r} = 2\pi\rho r_m^3 \int_0^\infty u_2(x) g(x) x^2 dx, \quad (\text{G.8})$$

avec $x = r/r_m$. Le fait d'introduire un rayon de coupure des interactions $r_c = 2.5r_m$ induit une erreur que l'on peut estimer en supposant que $g(r) = 1$ au delà de r_c :

$$\frac{E_{cld}^{ex}}{N\varepsilon} = E_{cld}^* \simeq 2\pi\rho r_m^3 \int_{r_c}^\infty u_2(x) x^2 dx, \quad (\text{G.9})$$

Comme $r_c > D$, il vient

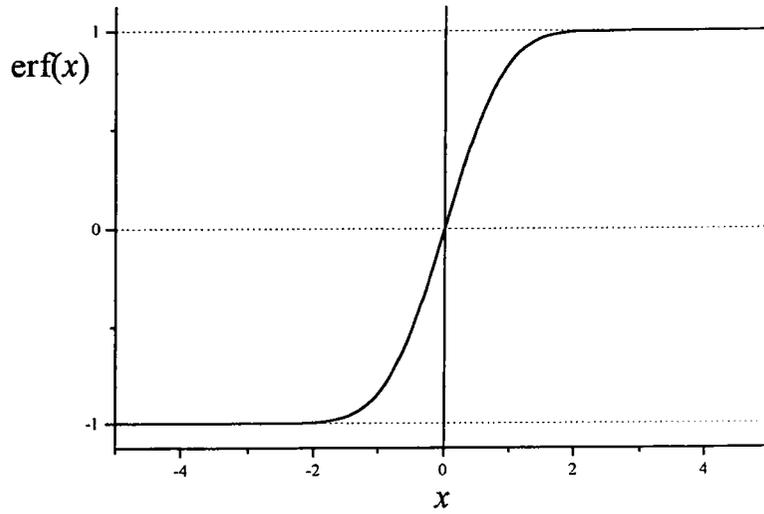
$$E_{cld}^* \simeq 2\pi\rho r_m^3 \int_{r_c}^\infty \left(A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \right) x^2 dx, \quad (\text{G.10})$$

ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{E_{cld}^*}{2\pi\rho r_m^3} &\simeq \int_{r_c}^\infty \left(\exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \right) x^2 dx \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta\sqrt{-\beta}} \exp\left(\frac{-\alpha^2}{4\beta}\right) \left(\frac{\alpha^2}{2\beta} - 1\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{-\beta}x + \frac{\alpha}{2\sqrt{-\beta}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\beta} (x + \alpha) \exp(-\alpha x + \beta x^2) + \frac{1}{3} \frac{C_6}{x^3} + \frac{1}{5} \frac{C_8}{x^5} + \frac{1}{7} \frac{C_{10}}{x^7} \right\} \\ &\quad - \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta\sqrt{-\beta}} \exp\left(\frac{-\alpha^2}{4\beta}\right) \left(\frac{\alpha^2}{2\beta} - 1\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{-\beta}r_c + \frac{\alpha}{2\sqrt{-\beta}}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2\beta} (r_c + \alpha) \exp(-\alpha r_c + \beta r_c^2) - \frac{1}{3} \frac{C_6}{r_c^3} - \frac{1}{5} \frac{C_8}{r_c^5} - \frac{1}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7}. \end{aligned}$$

La fonction $\operatorname{erf}(x)$ tend vers 1 très rapidement quand x devient grand comme le montre la figure G.1. En particulier, pour des valeurs de $x > 2.5$ (habituellement $r_c = 2.5$ pour le potentiel AS) la fonction $\operatorname{erf}(x)$ vaut 1, les deux termes contenant cette fonction se compensent. D'autre part, la valeur de β étant négative, la limite de l'exponentielle est nulle. Il en résulte que :

$$\begin{aligned} \frac{E_{cld}^*}{2\pi\rho r_m^3} &\simeq \int_{r_c}^\infty \left(A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \right) x^2 dx \\ &= -A \left(\frac{1}{2\beta} r_c + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \right) \exp(-\alpha r_c + \beta r_c^2) - \frac{1}{3} \frac{C_6}{r_c^3} - \frac{1}{5} \frac{C_8}{r_c^5} - \frac{1}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7}. \quad (\text{G.11}) \end{aligned}$$

Figure G.1: Fonction erf(x)

Finalement, puisque le premier terme est complètement négligeable pour les valeurs de r_c considérées, la correction de l'énergie se réduit à :

$$E_{cld}^* \simeq 2\pi\rho r_m^3 \left(-\frac{1}{3} \frac{C_6}{r_c^3} - \frac{1}{5} \frac{C_8}{r_c^5} - \frac{1}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7} \right). \quad (\text{G.12})$$

L'évaluation numérique de cette dernière expression pour $r_c = 2.5$, par exemple, donne en fonction de la densité réduite pour l'argon :

$$\begin{aligned} E_{cld}^* &\simeq -2\pi \left(\frac{1}{3} \frac{1.10785136}{2.5^3} + \frac{1}{5} \frac{0.56072459}{2.5^5} + \frac{1}{7} \frac{0.34602794}{2.5^7} \right) \rho r_m^3 \\ &= -0.156222\rho r_m^3, \end{aligned} \quad (\text{G.13})$$

pour le krypton :

$$\begin{aligned} E_{cld}^* &\simeq -2\pi \left(\frac{1}{3} \frac{1.08822526}{2.5^3} + \frac{1}{5} \frac{0.53911567}{2.5^5} + \frac{1}{7} \frac{0.42174119}{2.5^7} \right) \rho r_m^3 \\ &= -0.153424\rho r_m^3, \end{aligned} \quad (\text{G.14})$$

et pour le xénon :

$$\begin{aligned} E_{cld}^* &\simeq -2\pi \left(\frac{1}{3} \frac{1.02871748}{2.5^3} + \frac{1}{5} \frac{0.57655812}{2.5^5} + \frac{1}{7} \frac{0.43184685}{2.5^7} \right) \rho r_m^3 \\ &= -0.145944\rho r_m^3. \end{aligned} \quad (\text{G.15})$$

A titre indicatif, pour le potentiel de Lennard-Jones cette correction vaut :

$$E_{cld}^* \simeq \frac{8\pi\rho\sigma^3}{3r_c^3} \left(\frac{1}{3r_c^6} - 1 \right) \simeq -\frac{8\pi\rho\sigma^3}{3r_c^3} = -0.536165\rho\sigma^3. \quad (\text{G.16})$$

Le calcul des corrections de l'énergie pour le potentiel à trois corps de AT se fait avec la relation (1.56), les contributions à trois corps de l'énergie s'écrivent :

$$E_{cld3}^* \simeq \frac{4}{3}\pi^2 N (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} r_{12} g(r_{12}) \int_{r_c}^{\infty} r_{23} g(r_{23}) \\ \times \int_{r_c}^{\infty} r_{13} g(r_{13}) u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \exp[-\beta u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})] dr_{12} dr_{23} dr_{13}, \quad (G.17)$$

où $u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ est le potentiel à trois corps AT et $\beta = 1/k_B T$. La correction E_{cld3}^* a été évaluée numériquement en utilisant l'approximation de Kirkwood [64] pour estimer $g^{(3)}(r_{12}, r_{23})$ et elle vaut pour l'argon :

$$E_{cld3}^* \simeq 0.006515 (\rho r_m^3)^2 \quad (G.18)$$

pour le krypton :

$$E_{cld3}^* \simeq 0.00757 (\rho r_m^3)^2 \quad (G.19)$$

et pour le xénon :

$$E_{cld3}^* \simeq 0.018617 (\rho r_m^3)^2 \quad (G.20)$$

Corrections de la pression à longue distance pour les potentiels d'Aziz-Slaman et d'Axilrod-Teller

La pression se calcule au moyen de la relation générale :

$$\frac{P\sigma^3}{\varepsilon} = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{2!3} \int g(r) \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u_2(r) dr \\ = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \int_0^{\infty} \frac{du_2(x)}{dx} g(x) x^3 dx. \quad (G.21)$$

De la même manière que pour l'énergie, l'introduction d'un rayon de coupure des interactions induit une erreur que l'on peut estimer par la relation :

$$p_{cld}^* \simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} \frac{du_2(x)}{dx} x^3 dx, \quad (G.22)$$

qui peut être estimée par :

$$p_{cld}^* \simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} \left(6 \frac{C_6}{x^7} + 8 \frac{C_8}{x^9} + 10 \frac{C_{10}}{x^{11}} \right) x^3 dx \\ = -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \int_{r_c}^{\infty} \left(6 \frac{C_6}{x^4} + 8 \frac{C_8}{x^6} + 10 \frac{C_{10}}{x^8} \right) dx \\ = -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \left(2 \frac{C_6}{r_c^3} + \frac{8}{5} \frac{C_8}{r_c^5} + \frac{10}{7} \frac{C_{10}}{r_c^7} \right). \quad (G.23)$$

L'évaluation numérique de cette dernière expression pour $r_c = 2.5$, par exemple, donne en fonction de la densité réduite pour l'argon :

$$\begin{aligned} p_{cld}^* &\simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \left(2 \frac{1.10785136}{2.5^3} + \frac{8}{5} \frac{0.56072459}{2.5^5} + \frac{10}{7} \frac{0.34602794}{2.5^7} \right) \\ &= -0.317933 (\rho r_m^3)^2, \end{aligned} \quad (\text{G.24})$$

pour le krypton :

$$\begin{aligned} p_{cld}^* &\simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \left(2 \frac{1.08822526}{2.5^3} + \frac{8}{5} \frac{0.53911567}{2.5^5} + \frac{10}{7} \frac{0.42174119}{2.5^7} \right) \\ &= -0.312301 (\rho r_m^3)^2, \end{aligned} \quad (\text{G.25})$$

et pour le xénon :

$$\begin{aligned} p_{cld}^* &\simeq -\frac{2\pi}{3} (\rho r_m^3)^2 \left(2 \frac{1.02871748}{2.5^3} + \frac{8}{5} \frac{0.57655812}{2.5^5} + \frac{10}{7} \frac{0.43184685}{2.5^7} \right) \\ &= -0.297682 (\rho r_m^3)^2. \end{aligned} \quad (\text{G.26})$$

Comme pour l'énergie, le calcul des corrections de la pression pour le potentiel à trois corps de AT se fait avec la relation (1.57), les contributions à trois corps de la pression s'écrivent :

$$\begin{aligned} p_{cld3}^* &\simeq -\frac{4}{3} \pi^2 (\rho r_m^3)^3 \int_{r_c}^{\infty} r_{12} g(r_{12}) \int_{r_c}^{\infty} r_{23} g(r_{23}) \\ &\quad \times \int_{r_c}^{\infty} r_{13} g(r_{13}) \frac{\partial u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{\partial r_{12}} \exp[-\beta u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})] dr_{12} dr_{23} dr_{13}, \end{aligned} \quad (\text{G.27})$$

où $u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ est le potentiel à trois corps de AT et $\beta = 1/k_B T$. La correction p_{cld3}^* a été également évaluée numériquement en utilisant l'approximation de Kirkwood [64] pour estimer $g^{(3)}(r_{12}, r_{23})$ et elle vaut pour l'argon :

$$p_{cld3}^* \simeq 0.02745 (\rho r_m^3)^3 \quad (\text{G.28})$$

pour le krypton :

$$p_{cld3}^* \simeq 0.03136 (\rho r_m^3)^3 \quad (\text{G.29})$$

et pour le xénon :

$$p_{cld3}^* \simeq 0.0466 (\rho r_m^3)^3 \quad (\text{G.30})$$

Annexe H

Equations d'état de Johnson *et al.*

La formule d'interpolation pour l'énergie interne d'excès proposée par Johnson *et al.* [58], fondée sur des calculs de dynamique moléculaire s'écrit :

$$E_p^* = \frac{E^{ex}}{N\varepsilon} = \sum_{i=1}^8 \frac{c_i (\rho^*)^i}{i} + \sum_{i=1}^6 d_i G_i, \quad (\text{H.1})$$

elle dépend de 6 fonctions G_i :

$$\begin{aligned} G_1 &= (1 - F) / (2\gamma) \\ G_2 &= -(F\rho^{*2} - 2G_1) / (2\gamma) \\ G_3 &= -(F\rho^{*4} - 4G_2) / (2\gamma) \\ G_4 &= -(F\rho^{*6} - 6G_3) / (2\gamma) \\ G_5 &= -(F\rho^{*8} - 8G_4) / (2\gamma) \\ G_6 &= -(F\rho^{*10} - 10G_5) / (2\gamma) \end{aligned}$$

où ρ^* est la densité réduite et $F = \exp(-\gamma\rho^{*2})$. γ est un paramètre non-linéaire ajustable que nous avons pris égal à 3, comme dans le travail de Johnson *et al.* [58]. L'énergie dépend également de 8 coefficients c_i :

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{x_2}{2} \sqrt{T^*} + x_3 + 2x_4 \frac{1}{T^*} + 3x_5 \frac{1}{T^{*2}} \\ c_2 &= x_7 + 2x_8 \frac{1}{T^*} + 3x_9 \frac{1}{T^{*2}} \\ c_3 &= x_{11} + 2x_{12} \frac{1}{T^*} \\ c_4 &= x_{13} \\ c_5 &= 2x_{14} \frac{1}{T^*} + 3x_{15} \frac{1}{T^{*2}} \\ c_6 &= 2x_{16} \frac{1}{T^*} \\ c_7 &= 2x_{17} \frac{1}{T^*} + 3x_{18} \frac{1}{T^{*2}} \\ c_8 &= 3x_{19} \frac{1}{T^{*2}} \end{aligned}$$

et de 6 coefficients d_i :

$$\begin{aligned}
 d_1 &= 3x_{20} \frac{1}{T^{*2}} + 4x_{21} \frac{1}{T^{*3}} \\
 d_2 &= 3x_{22} \frac{1}{T^{*2}} + 5x_{23} \frac{1}{T^{*4}} \\
 d_3 &= 3x_{24} \frac{1}{T^{*2}} + 4x_{25} \frac{1}{T^{*3}} \\
 d_4 &= 3x_{26} \frac{1}{T^{*2}} + 5x_{27} \frac{1}{T^{*4}} \\
 d_5 &= 3x_{28} \frac{1}{T^{*2}} + 4x_{29} \frac{1}{T^{*3}} \\
 d_6 &= 3x_{30} \frac{1}{T^{*2}} + 4x_{31} \frac{1}{T^{*3}} + 5x_{32} \frac{1}{T^{*4}}
 \end{aligned}$$

qui sont fonctions de la température et de 32 paramètres x_i dont les expressions sont :

$$\begin{array}{ll}
 x_1 = 0.8623085097507421 & x_{17} = 6.398607852471505 \times 10^1 \\
 x_2 = 2.976218765822098 & x_{18} = 1.603993673294834 \times 10^1 \\
 x_3 = -8.402230115796038 & x_{19} = 6.805916615864377 \times 10^1 \\
 x_4 = 0.1054136629203555 & x_{20} = -2.791293578795945 \times 10^3 \\
 x_5 = -0.8564583828174598 & x_{21} = -6.245128304568454 \\
 x_6 = 1.582759470107601 & x_{22} = -8.116836104958410 \times 10^3 \\
 x_7 = 0.7639421948305453 & x_{23} = 1.488735559561229 \times 10^1 \\
 x_8 = 1.753173414312048 & x_{24} = -1.059346754655084 \times 10^4 \\
 x_9 = 2.798291772190376 \times 10^3 & x_{25} = -1.131607632802822 \times 10^2 \\
 x_{10} = -4.8394220260857657 \times 10^{-2} & x_{26} = -8.867771540418822 \times 10^3 \\
 x_{11} = 0.9963265197721935 & x_{27} = -3.986982844450543 \times 10^1 \\
 x_{12} = -3.698000291272493 \times 10^1 & x_{28} = -4.689270299917261 \times 10^3 \\
 x_{13} = 2.084012299434647 \times 10^1 & x_{29} = 2.593535277438717 \times 10^2 \\
 x_{14} = 8.305402124717285 \times 10^1 & x_{30} = -2.694523589434903 \times 10^3 \\
 x_{15} = -9.574799715203068 \times 10^2 & x_{31} = -7.218487631550215 \times 10^2 \\
 x_{16} = -1.477746229234994 \times 10^2 & x_{32} = 1.721802063863269 \times 10^2
 \end{array}$$

La formule pour l'équation d'état, proposée par Johnson *et al.* [58], donnant la pression est :

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i (\rho^*)^{(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i (\rho^*)^{(2i+1)}, \quad (\text{H.2})$$

qui dépend également de la fonction de densité $F = \exp(-\gamma\rho^{*2})$, de 8 coefficients a_i en fonction

de T^* :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= x_1 T^* + x_2 \sqrt{T^*} + x_3 + x_4 \frac{1}{T^*} + x_5 \frac{1}{T^{*2}} \\
 a_2 &= x_6 T^* + x_7 + x_8 \frac{1}{T^*} + x_9 \frac{1}{T^{*2}} \\
 a_3 &= x_{10} T^* + x_{11} + x_{12} \frac{1}{T^*} \\
 a_4 &= x_{13} \\
 a_5 &= x_{14} \frac{1}{T^*} + x_{15} \frac{1}{T^{*2}} \\
 a_6 &= x_{16} \frac{1}{T^*} \\
 a_7 &= x_{17} \frac{1}{T^*} + x_{18} \frac{1}{T^{*2}} \\
 a_8 &= x_{19} \frac{1}{T^{*2}}
 \end{aligned}$$

et de 6 coefficients b_i en fonction de T^* :

$$\begin{aligned}
 b_1 &= x_{20} \frac{1}{T^{*2}} + x_{21} \frac{1}{T^{*3}} \\
 b_2 &= x_{22} \frac{1}{T^{*2}} + x_{23} \frac{1}{T^{*4}} \\
 b_3 &= x_{24} \frac{1}{T^{*2}} + x_{25} \frac{1}{T^{*3}} \\
 b_4 &= x_{26} \frac{1}{T^{*2}} + x_{27} \frac{1}{T^{*4}} \\
 b_5 &= x_{28} \frac{1}{T^{*2}} + x_{29} \frac{1}{T^{*3}} \\
 b_6 &= x_{30} \frac{1}{T^{*2}} + x_{31} \frac{1}{T^{*3}} + x_{32} \frac{1}{T^{*4}}
 \end{aligned}$$

Nous avons également déduit une expression de la chaleur spécifique C_v de l'équation (H.1) en utilisant la définition :

$$C_v^{*R} + \frac{3}{2} = \left(\frac{\partial E_p^*}{\partial T^*} \right)_V, \quad (\text{H.3})$$

nous obtenons l'équation suivante :

$$C_v^{*R} + \frac{3}{2} = \sum_{i=1}^8 \frac{e_i (\rho^*)^i}{i} + \sum_{i=1}^6 f_i G_i, \quad (\text{H.4})$$

avec,

$$\begin{aligned}
 e_i &= \frac{\partial c_i}{\partial T^*}, \\
 f_i &= \frac{\partial d_i}{\partial T^*},
 \end{aligned}$$

ainsi les expressions des 14 nouveaux coefficients e_i et f_i que nous avons calculées en fonction de T^* sont :

$$e_1 = \frac{x_2}{4} \frac{1}{\sqrt{T^*}} - 2x_4 \frac{1}{T^{*2}} - 6x_5 \frac{1}{T^{*3}}$$

$$e_2 = -2x_8 \frac{1}{T^{*2}} - 6x_9 \frac{1}{T^{*3}}$$

$$e_3 = -2x_{12} \frac{1}{T^{*2}}$$

$$e_4 = 0$$

$$e_5 = -2x_{14} \frac{1}{T^{*2}} - 6x_{15} \frac{1}{T^{*3}}$$

$$e_6 = -2x_{16} \frac{1}{T^{*2}}$$

$$e_7 = -2x_{17} \frac{1}{T^{*2}} - 6x_{18} \frac{1}{T^{*3}}$$

$$e_8 = -6x_{19} \frac{1}{T^{*3}}$$

et :

$$f_1 = -6x_{20} \frac{1}{T^{*3}} - 12x_{21} \frac{1}{T^{*4}}$$

$$f_2 = -6x_{22} \frac{1}{T^{*3}} - 20x_{23} \frac{1}{T^{*5}}$$

$$f_3 = -6x_{24} \frac{1}{T^{*3}} - 12x_{25} \frac{1}{T^{*4}}$$

$$f_4 = -6x_{26} \frac{1}{T^{*3}} - 20x_{27} \frac{1}{T^{*5}}$$

$$f_5 = -6x_{28} \frac{1}{T^{*3}} - 12x_{29} \frac{1}{T^{*4}}$$

$$f_6 = -6x_{30} \frac{1}{T^{*3}} - 12x_{31} \frac{1}{T^{*4}} - 20x_{32} \frac{1}{T^{*5}}$$

Annexe I

Paramètres des potentiels

Nous présentons, dans cette annexe, les paramètres des potentiels que nous avons utilisés.

I.1 Potentiel de Lennard-Jones

	<i>Argon</i>	<i>Krypton</i>	<i>Xénon</i>
σ (Å)	3.405	3.59	4.1
ε/k_B (K)	119.8	173	221

I.2 Potentiel d'Aziz-Slaman

	<i>Argon</i>	<i>Krypton</i>	<i>Xénon</i>
r_m (Å)	3.7565	4.008	4.3627
ε/k_B (K)	143.224	201.2	282.29
α	10.77874743	9.39490495	5.41637017
β	-1.8122004	-2.32607647	-4.94861934
D	1.36	1.28	1.45
A/ε	226210.716	110146.811	21058.298
C_{10}/ε	0.34602794	0.42174119	0.43184685
C_8/ε	0.56072459	0.53911567	0.57655812
C_6/ε	1.10785136	1.08822526	1.02871748

I.3 Potentiel d'Axilrod-Teller

	<i>Argon</i>	<i>Krypton</i>	<i>Xénon</i>
ν_3 (Jm ⁹)	7.32×10^{-108}	22.04×10^{-108}	74.98×10^{-108}

I.4 Potentiel Stillinger-Weber

	<i>Silicium</i>	<i>Germanium</i>
<i>A</i>	7.049556277	7.049556277
<i>B</i>	0.6022245584	0.6022245584
<i>p</i>	4	4
<i>q</i>	0	0
<i>a</i>	1.8	1.8
λ	21	31
γ	1.2	1.2
σ (Å)	2.0951	2.181
ε/k_B (K)	25172.77573	22396.58551

Bibliographie

- [1] F.F. Abraham, *J. Chem. Phys.* **72**, 359 (1980).
- [2] F.F. Abraham, W.E. Rudge, D.J. Auerbach et S.W. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 445 (1984).
- [3] D.J. Adams, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 329 (1979).
- [4] D.J. Adams, *Periodic truncated octahedral boundary conditions, The problem of long-range forces in the computer simulation of condensed media* (ed. D. Ceperley). NRCC Workshop Proceedings Vol. 9, p. 13 (1980).
- [5] B.J. Alder et T.E. Wainwright, *J. of Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [6] M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, éd. Clarendon Press. Oxford, 1990.
- [7] H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [8] C.A. Angell, J.H.R. Clarke et L.V. Woodcock, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 397 (1981).
- [9] C.A. Angell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **371**, 136 (1981).
- [10] C.A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 863 (1988).
- [11] S. Ansell, S. Krishnan, J.J. Felten et D.L. Price, *J. Phys. : Condens. Matter.* **10**, L73 (1998).
- [12] B.M. Axilrod et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- [13] R.A. Aziz et M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **57**, 679 (1986).
- [14] A.F. Bakker, C. Bruin, F. van Dieren et H.J. Hihorst, *Phys. Lett.* **934**, 67 (1982).
- [15] J.L. Barrat, J. Badre et P. Gillet, *Molecular Simulation* **20**, 17 (1997).
- [16] J.L. Barrat et M.L. Klein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 23 (1991), W. Kob, *J. Phys. : Condens. Matter.* **11**, R85 (1999).
- [17] H.J.C. Berendsen et W.F. Van Gunsteren, "Practical Algorithms for Dynamic Simulation" in *Molecular - Dynamics Simulation of Statistical - Mechanical Systems*, G. Ciccotti and W.G. Hoover, Eds., North Holland, Amsterdam, 1986.

- [18] K. Binder et D.W. Heermann: *The Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 80 (Springer, Berlin, Heidelberg 1988).
- [19] J.M. Bomont, N. Jakse et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **57**, 10217 (1998).
- [20] M. Born et Th. Von Karman, Über Schwingungen in Raumgittern. *Physik. Z.* **13**, 297 (1912).
- [21] J.Q. Broughton et X.P. Li, *Phys. Rev. B* **35**, 9120 (1987).
- [22] D. Brown et J.H.R. Clarke, *Mol. Phys.* **51**, 1243 (1984).
- [23] D. Brown, J.H.R. Clarke, M. Okuda et T. Yamazaki, *Comput. Phys. Commun.* **74**, 67 (1993).
- [24] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [25] I. Charpentier et N. Jakse, *Proceedings of SPIE*, **3345**, 266 (1998).
- [26] G. Ciccotti, D. Frenkel et I.R. McDonald, *Simulation of Liquids and Solids*, éd. North Holland Personal Library, 1990.
- [27] S.J. Cook et P. Clancy, *Phys. Rev. B* **47**, 7686 (1993).
- [28] M. Creutz, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1411 (1983).
- [29] P.G. Debenedetti et F.H. Stillinger, *Nature*, **410**, 259 (2001).
- [30] I. Egry, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 63 (1999).
- [31] S.R. Elliot, *Physics of amorphous materials*, éd. Longman Scientif. & Technical seconde édition, 1990.
- [32] K. Esselink, B. Smit et P.A.J. Hilbers, *J. of Comput. Phys.* **106**, 101 (1993).
- [33] G. Fabricius, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, D.A. Drabold et J.M. Soler, *Phys. Rev. B* **60**, R16283 (1999).
- [34] E. Fermi, J.G. Pasta et S.M. Ulam, *LASL Rep. LA-1940* (1955).
- [35] D. Fincham, *Comp. Phys. Comm.* **21**, 247 (1980).
- [36] D. Fincham et B.J. Ralston, *Comp. Phys. Comm.* **23**, 127 (1981).
- [37] J.R. Fox et H.C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **88**, 4019 (1984).
- [38] F.C. Franck, *Proc. R. Soc. London. A* **215**, 43 (1952).
- [39] I.J. Fraser et L. Woodcock, *Molecular Simulation* **15**, 135 (1995).

- [40] C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [41] H. Goldstein, *Classical mechanics* (2nd edn) Addison-Wesley, Reading, MA 1980.
- [42] E. Grantcharova et I. Gutzow, dans *Proceeding of the 2nd Conference on Science and Technology of Glass.*, éd. F. Nicoletti, Venise (1994).
- [43] I. Gutzow et J. Schmelzer, *The Vitreous State*, éd. Springer-Verlag, 1995.
- [44] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation : Elementary methods*, éd. John Wiley and Sons, 1992.
- [45] D.W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, seconde édition, (Springer, Berlin, Heidelberg 1990).
- [46] M. Hloucha et U.K. Deiters, *Molecular Simulation* **20**, 239 (1998).
- [47] R.W. Hockney, *Methods comput. Phys.* **9**, 136 (1970).
- [48] R.W. Hockney et J.W. Eastwood, *Computer simulation using particles*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [49] E. Holmberg, *Astrophys. J.* **94**, 385 (1941).
- [50] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [51] W.G. Hoover, *Molecular Dynamics, Lecture Notes in Physics vol. 258*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1986).
- [52] W.G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics, Studies in Modern Thermodynamics 11*, Elsevier 1991.
- [53] M. Ichimaru, K. Yoshida et T. Motooka, *Phys. Rev. B* **53**, 7176 (1996).
- [54] N. Jakse, A. Pasturel et J.L. Bretonnet, *Rev. Mar. Sci. Phys.* **1**, 47 (1998).
- [55] N. Jakse et I. Charpentier, *Molecular Simulation* **23**, 293 (2000).
- [56] N. Jakse, J.M. Bomont, I. Charpentier et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. E* **62**, 3671 (2000).
- [57] H. Johnson et H.C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2295 (1988).
- [58] J.K. Johnson, J.A. Zollweg et K.E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591 (1993).
- [59] P. Jund, D. Caprion et R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 91 (1997).
- [60] P. Jund, M. Rarivomanantsoa et R. Julien, *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 8777 (2000).
- [61] L.P. Kadanoff, *Physics.* **2**, 263 (1966).

- [62] M.H. Kalos, P.A. Whitlock : *Monte Carlo Methods*, Vol.1 (Wiley, New York 1986).
- [63] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [64] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **3**, 300 (1935).
- [65] L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *Statistical physics*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [66] J.L. Lebowitz, J.K. Percus et L. Verlet, *Phys. Rev.* **153**, 250 (1967).
- [67] J.E. Lennard-Jones, "The Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature", *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **106A**, 441 (1924) ; "The Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas", *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **106A**, 463 (1924).
- [68] D. Levesque, J.J. Weis et J. Vermesse, *Phys. Rev. A* **37**, 918 (1988).
- [69] P. Lomdahl et D. Beazley, non publié.
- [70] W.D. Luedtke et U. Landmann, *Phys. Rev. B* **37**, 4656 (1988).
- [71] P. Malbrunot, A. Boyer, E. Charles et H. Abachi, *Phys. Rev. A* **27**, 1523 (1983).
- [72] M.J. Mandell, J.P. McTague et A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **64**, 3699 (1976).
- [73] G. Marcelli et R.J. Sadus, *J. Chem. Phys.* **112**, 6382 (2000).
- [74] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publishers (1976).
- [75] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [76] J.J. Morales, *Molecular Simulation* **18**, 325 (1996).
- [77] J.R. Morris, C.Z. Wang, K.M. Ho et C.T. Chan, *Phys. Rev. B* **49**, 3109 (1993).
- [78] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [79] S. Nosé, *Mol. Phys.* **57**, 187 (1986).
- [80] C. Oligschleger, R.O. Jones, S.M. Reimann et H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **53**, 6165 (1996).
- [81] M. Parrinello et A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
- [82] M. Parrinello et A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [83] M. Parrinello et A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **76**, 2662 (1984).
- [84] S. Plimton, *J. of Comput. Phys.* **117**, 1-19 (1995).
- [85] D. Potter, *Computational physics*, Wiley, New York, (1972).

- [86] B. Quentrec et C. Brot, *J. of Comput. Phys.* **13**, 430 (1975).
- [87] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136A**, 405 (1964).
- [88] D.C. Rapaport, *Comp. Phys. Rep.* **9**, 1 (1988).
- [89] D.C. Rapaport, *Comp. Phys. Comm.* **62**, 198 (1991).
- [90] D.C. Rapaport, *Comp. Phys. Comm.* **62**, 217 (1991).
- [91] D.C. Rapaport, *Comp. Phys. Comm.* **76**, 301 (1993).
- [92] H.J. Raveché, R.D. Mountain et W.B. Street, *J. Chem. Phys.* **61**, 1970 (1974).
- [93] R.J. Sadus et J.M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.* **104**, 4784 (1996).
- [94] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima et S. Kimura, *Japan. J. Appl. Phys.* **33**, 3803 (1994).
- [95] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima et S. Kimura, *Japan. J. Appl. Phys.* **33**, 6078 (1994).
- [96] M. Schoen, *Comp. Phys. Comm.* **52**, 175 (1989).
- [97] E.S. Severin, B.C. Freasier, N.D. Hamer, D.L. Jolly et S. Nordholm, *Chem. Phys. Lett.* **57**, 117 (1978).
- [98] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson et M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1297 (1981).
- [99] D. Stauffer, F.W. Hehl, V. Winkelmann et J.G. Zabolitzky : *Computational Physics* (Springer, Berlin, Heidelberg 1988).
- [100] J.P. Gabathuler et S. Steeb, *Z. Naturf. a* **34**, 1314 (1979).
- [101] I. Stich, R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **44**, 4262 (1991).
- [102] I. Stich, R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **44**, 11092 (1991).
- [103] I. Stich, M. Parrinello et J.M. Holender, *Phys. Rev. Lett* **76**, 2077 (1996).
- [104] F.H. Stillinger et T.A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [105] W. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens et K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [106] W. Swope et H.C. Andersen, *Phys. Rev. B* **41**, 7042 (1990).
- [107] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [108] S.M. Thompson, CCP5 Quarterly **8**, 20 (1983).
- [109] N.J. Trappeniers, T. Wassenaar et G.J. Wolkers, *Physica* (Utrecht) **32**, 1503 (1966).
- [110] J. Ullo et S. Yip, *Phys. Rev. A* **39**, 5877 (1989).

- [111] P. Vashishta, R.K. Kalia, G.A. Antonio et I. Ebbsjö, *Phys. Rev. Lett* **62**, 1651 (1989).
- [112] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [113] R. Vogelsang, M. Schoen et C. Hoheisel, *Comp. Phys. Comm.* **30**, 235 (1983).
- [114] K. Vollmayr, W. Kob et K. Binder, *J. Chem. Phys.* **105**, 4714 (1996).
- [115] S.S. Wang et J.A. Krumhansl, *J. Chem. Phys.* **56**, 4287 (1972).
- [116] Y. Waseda, *The structure of non-Crystalline Materials*, éd. Mc Graw Hill, New-York, 1980.
- [117] Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama, S. Takeda, K. Terashima et J.M. Toguri, *Japan. J. Appl. Phys.* **34**, 4124 (1995).
- [118] Y. Wenbin et D. Stroud, *Phys. Rev. B* **56**, 12243 (1997).
- [119] H.R. Wendt et F.F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).
- [120] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3898 (1965).
- [121] K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971) ; **4**, 3184 (1971).
- [122] L.V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971).
- [123] Q. Yu, M.O. Thompson et P. Clancy, *Phys. Rev. B* **53**, 8386 (1996).
- [124] W. Yu, Z.Q. Wang et D. Stroud, *Phys. Rev. B* **54**, 13946 (1996).

Structural properties of supercooled liquid silicon by molecular dynamics

N. Jakse, Y. Kadiri, and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz 1, Boulevard FD Arago, 57078 Metz Cedex 3, France
(Received 28 January 2000)

Structural properties of supercooled liquid silicon have been investigated by large-scale molecular dynamics (MD) simulation with $N=1728$ particles using the empirical Stillinger-Weber (SW) potential. The latter has been modified by taking into account measurements of the density in the stable liquid near the melting point. The description of the ionic arrangement is in excellent agreement with the recent experiments of Ansell *et al.* [J. Phys.: Condens. Matter **10**, L73 (1998)]. On the other hand, the bond-angle distribution function compares quite well the *ab initio* MD, indicating clearly the superimposition of reminiscent covalent bonding configurations on the liquid-metallic phase. By the light of these experiments, our theoretical study indicates that (i) the SW potential remains a realistic empirical model for the prediction of disordered phases of silicon and (ii) the change in the structure upon supercooling is related to an increase of the density.

Silicon has been the subject of a large amount of experimental and theoretical studies over the three last decades.¹ It still remains of interest for researchers due to the lack of complete understanding of its physical properties in the condensed phases. While the crystalline (*c*-Si) and amorphous (*a*-Si) phases attract much attention due to technological aspects, the liquid state is less well studied, even though it is well known that *c*-Si and *a*-Si can be generated, respectively, from the stable liquid by the Czochralsky growth process and from the melt slightly supercooled. However, the high melting temperature $T_f=1683$ K is a serious impediment for the precise experimental study of liquid Si (*l*-Si) as shown by the recent results reported in the literature.²⁻⁵ The latter reveal unusual and contradictory behaviors of the macroscopic properties such as the density, the viscosity and the resistivity as a function of the temperature, for the stable and the supercooled liquids, which indicate possible structural changes—if not polymorphic phase transitions⁶—around the melting temperature. Therefore, the determination of the structural properties of silicon remains a challenge, especially in the supercooled liquid since little is known about how these features evolve.

Molecular dynamics (MD) is one of the most powerful technique, if not the only one, to study the structural properties of Si in the liquid state and to test directly the interatomic interactions. *Ab initio* MD, that have been carried out to obtain the structural, dynamical, and electronic properties of *l*-Si,⁷⁻⁹ provides reference results for other approximate theories. Nevertheless, this method is limited to few tens of atoms as it is too computationally expensive to perform extensive studies with large simulations, even with new order- N methods. First-principle approaches have also been put forward to take the covalent bonding into account in the

interactions. For example Jank and Hafner¹⁰ proposed to derive the interatomic forces within the second-order pseudo-potential theory, while Wang *et al.*¹¹ used a tight binding Hamiltonian.¹² In addition, several empirical many-body potential energy functions have been proposed in the literature during the last decade,¹³ which are very convenient for computational purposes. It appears that the potential propounded by Stillinger and Weber¹⁴ (SW) gives the best overall qualitative description of liquid silicon (see Balamane *et al.*,¹ and references therein). Especially, the SW model gives an excellent estimate of the melting temperature,¹⁵ which is particularly important for studying real supercooled states.

The aim of this paper is to report theoretical investigations of the structural properties for supercooled states based on the empirical SW potential. For this purpose, we define a different procedure of fitting of its parameters in order to predict the pair correlation function, the coordination number and the bond-angle distribution function by means of molecular dynamics simulations. Our results compare well with the experimental data of Ansell *et al.*,¹⁶ who have recently measured the structure of liquid Si by a levitation technique and observed significant structural changes upon supercooling. It must already be stressed that our results are consistent with the anomalous increase of the density of molten silicon pointed out by Sazaki *et al.*,³ at temperatures close to the melting point.

The potential energy function of a system containing N interacting particles is usually expanded as a sum over all particles of many-body contributions. Since *c*-Si consists of atoms maintained in place by strong and directional bonds, Stillinger and Weber¹⁴ proposed the following combination of pair and triplet potentials, namely,

$$u_2(r_{ij}) = \begin{cases} A \varepsilon [B(\sigma/r_{ij})^p - (\sigma/r_{ij})^q \exp[\sigma/(r_{ij} - a\sigma)]] & \text{if } r_{ij} < a\sigma, \\ 0 & \text{if } r_{ij} \geq a\sigma, \end{cases} \quad (1)$$

where $A=7.049556277$, $B=0.6022245584$, $p=4$, and $q=0$, whereas the three-body term, which is designed to stabilize the tetrahedral arrangement of the atoms in the solid state, reads

$$u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (2)$$

with

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \varepsilon \exp[\gamma \sigma / (r_{ij} - a \sigma)] \exp[\gamma \sigma / (r_{ik} - a \sigma)] [\cos(\theta_{jik}) + \frac{1}{3}]^2 & \text{if } r_{ij} < a \sigma \text{ and } r_{ik} < a \sigma, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (3)$$

where $\lambda = 21$ and $\gamma = 1.2$. The angles θ_{jik} , θ_{ijk} , and θ_{ikj} denote, respectively, the angles at vertex i, j , and k of the triangle (i, j, k) with sides $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$, $r_{ik} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|$, and $r_{jk} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|$. In both two- and three-body interactions the well depth $\varepsilon = 50$ kcal/mol and the cutoff radius $a = 1.8$. Initially, a length scale $\sigma = 2.0951$ Å was chosen so that the density of *c*-Si corresponds to the observed lattice spacing at $T = 0$ K.

Taking the measurements of the density^{2,3} into account in the present work, we choose the value of σ to reproduce the experimental density $\rho = 2.57$ g/cm³ at temperature $T = 1829$ K, corresponding to the experimental conditions at which the structure factor in the stable liquid has been measured.^{16,17} To do it, we carry out MD simulations with the SW potential in the isobaric-isoenthalpic ensemble, as Broughton and Li,¹⁸ in order to obtain the thermodynamic state of interest, which is reached with the value of $\sigma = 2.0618$ Å. As it will be seen later, this new value is consistent with the one proposed by Stillinger and Weber, albeit slightly lower, and allows us to reproduce correctly the position of the first peak of the experimental pair-correlation function. It is important to mention that this can be done without any modification of the melting temperature of the model. As a matter of fact, the reduced temperature of the model $T^* = k_B T / \varepsilon$ used in the simulations does not depend on the scaling factor σ . This would have not been the case if we had modified the depth ε of the potential.

Large-scale MD simulations are thus performed using a parallel algorithm.¹⁹ In order to calculate the structural properties of silicon for the stable and the supercooled states, 1728 atoms are set in a cubic box subject to the standard periodic boundary conditions. Such a large number of atoms is used to minimize finite size effects. A spatial decomposition of the simulation box is applied and the simulation is distributed among eight processors of the parallel machine. Verlet's algorithm in the velocity form is used to produce a discrete phase-space trajectory in the microcanonical ensemble (*NVE*) with a time step $\Delta t = 2 \times 10^{-2} \tau$, where $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2} = 7.5270 \times 10^{-14}$ s. For each state investigated, the system is equilibrated during 10 000 time steps before the production period of 40 000 time steps is achieved, essential to gather statistics over a great number of independent configurations.

Supercooled states can be produced by performing different types of computer experiments as described by Abraham.²⁰ Beginning from the liquid state at $T = 1829$ K and $\rho = 2.57$ g/cm³, we have chosen to investigate the situation in which the system is crunched stepwise by diminishing the temperature and increasing the density simultaneously. The quenching rate corresponds to 3.2×10^{12} K/s, and the increase of density is obtained by reducing the size

of the box at each temperature step, to get the final values $\rho = 2.71$ g/cm³ at $T = 1603$ K and $\rho = 2.75$ g/cm³ at $T = 1542$ K, which correspond to the experimental temperatures investigated by Ansell *et al.*¹⁶ A consequence of the crunch is a rise of the pressure P of the system. Although the latter is zero at $T = 1829$ K, corresponding to the desired experimental conditions, it reaches a value $P\sigma^3/\varepsilon = 0.13 \pm 0.009$ at $T = 1603$ K and $P\sigma^3/\varepsilon = 0.16 \pm 0.008$ at $T = 1542$ K.

To be sure that the system is still liquid when it is crunched under the melting point, we check the mean-square displacement (MSD), which has been plotted against time in Fig. 1. As expected, the MSD has an asymptotic linear behavior for the states studied, guaranteeing that the simulated system is supercooled at $T = 1603$ K and $T = 1542$ K, but not amorphous. It is seen that the number of time steps used, corresponding to 60 ps, is sufficient to extract the self-diffusion constant D from the slope of the MSD curves at long times. We find $D = 0.8566 \times 10^{-4}$ cm²/s at $T = 1829$ K which is close to the value of Broughton and Li¹⁸ ($D = 0.98 \times 10^{-4}$ cm²/s at $T = 2010$ K) and is compatible with those of the majority of liquids. For the supercooled states, the self-diffusion constant is smaller by nearly a factor 2 with respect to the value in the stable liquid, i.e., $D = 0.5539 \times 10^{-4}$ cm²/s at $T = 1603$ K and $D = 0.5313 \times 10^{-4}$ cm²/s at $T = 1542$ K.

In Fig. 2, we display the pair-correlation function $g(r)$ obtained with the SW potential in comparison with the recent experimental data of Ansell *et al.*¹⁶ For the stable liquid at 1829 K, the experimental $g(r)$ shows a subsidiary peak situated at around 3.5 Å, which is a characteristic feature of covalent liquids. Although the first peak of the calculated $g(r)$ is slightly narrower, its position and its magnitude are in very good agreement with the experiment, as the consequence of our fitting procedure of the σ value in the SW potential. In order to see the influence of the parameter σ , we

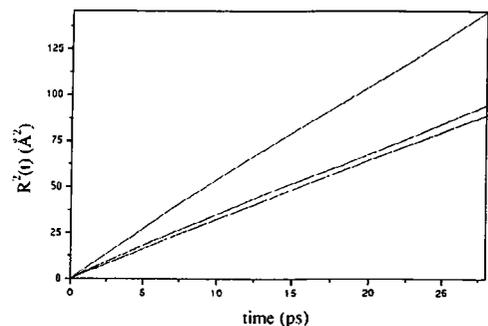


FIG. 1. Mean square displacement $R^2(t)$ as a function of time. The curves correspond to $T = 1829$ K, $T = 1603$ K, and $T = 1542$ K from the top to the bottom.

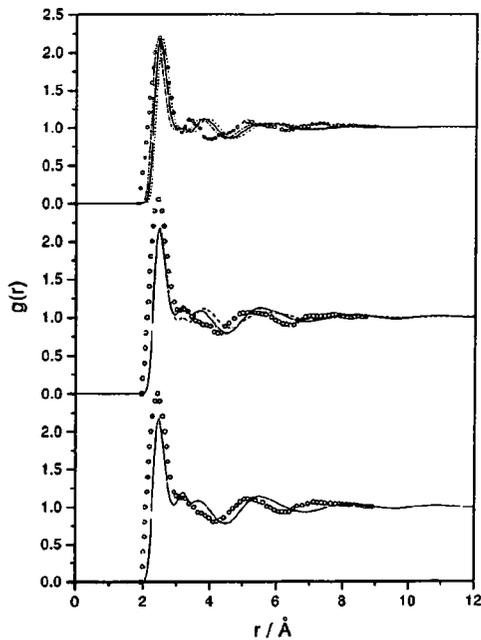


FIG. 2. Pair-correlation function for the stable liquid at $T = 1829$ K (upper curves) and the supercooled states at $T = 1603$ K (intermediate curves) and $T = 1542$ K (bottom curves). The solid line denotes the molecular dynamics results with the SW potential, while the open circles correspond to the experimental data of Ansell *et al.*¹⁶ At $T = 1829$ K the dash-dotted and dotted curves correspond, respectively, to pair-correlation functions calculated with a σ value smaller and greater than that of the fitted one. At $T = 1603$ K, the dashed curve corresponds to $g(r)$ obtained by a quench at constant volume from the stable liquid at $T = 1829$ K.

have plotted $g(r)$ using values of σ that depart on either side from the fit by 2%. The larger value, which shifts the curve of $g(r)$ towards large r , corresponds almost to that proposed by Stillinger and Weber. In addition, we can notice the hump located between the first peak and the subsidiary peak, which is not present in the experiments. This peculiarity has also been reported by Luedtke and Landman²¹ and Cook and Clancy¹⁵ in their studies with the SW potential.

In order to obtain the supercooled states ($T = 1603$ K and $T = 1542$ K) corresponding to those explored by Ansell *et al.*,¹⁶ the liquid is crunched below the melting point by using the MD procedure described previously. It is important to point out that these are genuine supercooled states for the SW potential. As we already said, changing the value of σ does not change its melting temperature, which is situated

between 1662 and 1704 K, a range including the experimental melting temperature $T_m = 1683$ K as shown recently by simulations of a solid-liquid interface.¹⁵ Therefore, the SW potential yields realistic results for the supercooled liquid that it should not be the case for Tersoff's potential²² studied recently by Ishimaru *et al.*,²³ since according to the authors the melting temperature of the model is almost twice the experimental value. The hump in $g(r)$, already present in the stable liquid, grows drastically and the second peak shifts toward small r while its height diminishes to form a double shoulder. A good agreement is found with the experiment for both temperatures, especially with regard to the prediction of the double shoulder that appears between 3 and 4 \AA . It is worth mentioning that if the system is quenched under the melting point at constant volume, the double shoulder is not detected, as it can be seen on the dashed curve shown in Fig. 2 at $T = 1603$ K. In their *ab initio* MD calculations at constant volume, Stich *et al.*⁷ neither did observe this peculiarity for the supercooled state at $T = 1250$ K. This clearly indicates that it must be attributed to a strong increase of the melt density up to 2.71 g/cm^3 at $T = 1603$ K and 2.75 g/cm^3 at $T = 1542$ K. Our simulations corroborate the recent density measurements of Sazaki *et al.*,²³ which reveal a sharp increase of the density in the liquid state upon cooling and whose extrapolated values coincide with ours.

In order to analyze the structural changes upon supercooling in more details, we consider the running coordination number

$$n(r_c) = 4\pi\rho \int_0^{r_c} r^2 g(r) r^2 dr, \quad (4)$$

which gives the mean number of atoms situated within a sphere of radius r_c . In Table I, $n(r_c)$ is tabulated for values of r_c corresponding to the successive minima of the calculated pair-correlation function. If Eq. (4) is integrated up to the first minimum, a small reduction of $n(r_c)$ is observed when the temperature diminishes. In the stable liquid, the coordination number is underestimated compared with the value of 6.4 commonly found in most experiments, whereas for the supercooled states the values are in close agreement with those of Ansell *et al.*¹⁶ If Eq. (4) is integrated up to the second minimum, $n(r_c)$ increases when T decreases, and takes the values of about 8 for the stable liquid and 10 for the supercooled states. Interestingly, with the radius corresponding to the third minimum of $g(r)$, the coordination number is almost the same for the three temperatures. So, when the system is undercooled, the variation of $n(r_c)$ indicates that two atoms in average are transferred from the third shell to

TABLE I. Running coordination number for three different radii corresponding to the minima of the pair-correlation function $g(r)$.

Shell	$T = 1542$ K		$T = 1603$ K		$T = 1829$ K	
	$r_c(\text{\AA})$	$n(r_c)$	$r_c(\text{\AA})$	$n(r_c)$	$r_c(\text{\AA})$	$n(r_c)$
1	2.90	5.23 ± 0.20	2.93	5.37 ± 0.20	2.99	5.54 ± 0.19
		5.50 ± 0.50^a		5.50 ± 0.50^a		6.40 ± 0.50^a
2	3.46	9.86 ± 0.30	3.49	10.01 ± 0.29	3.33	7.83 ± 0.22
3	4.50	20.48 ± 0.37	4.47	20.78 ± 0.35	4.44	19.82 ± 0.38

^aExperimental values of the coordination number after Ansell *et al.* (Ref. 16).

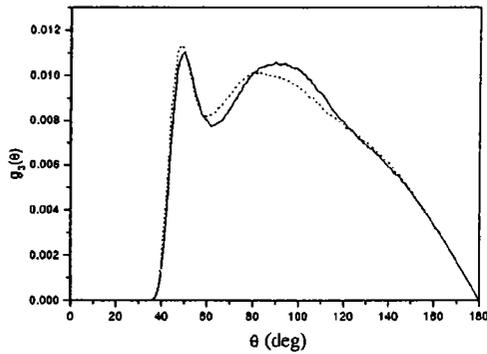


FIG. 3. Bond-angle distribution function for the stable liquid at $T=1829$ K (solid line) and the supercooled liquid at $T=1542$ K (dashed line).

the second one, that is consistent with the anomalous behavior of the density observed at temperature close to the melting point.^{2,3}

We now complete our analysis on the angular nature of the structural properties in considering the triplet correlation function $g_3(\theta, r_c)$, which measures the probability of finding two neighbors j and k , of a particle i taken as the origin, with an angle θ between the pairs $i-j$ and $i-k$, provided that both j and k are situated within a sphere of radius r_c . In Fig. 3, the function $g_3(\theta, r_c)$ is displayed with r_c equals 3.33 Å for $T=1829$ K and 3.46 Å for $T=1542$ K. These values of r_c , which correspond to the second minimum of $g(r)$, are consistent with those used by Stich *et al.*⁷ and Fabricius *et al.*⁹ in their respective *ab initio* MD, as well as by Ishimaru *et al.*²³ with Tersoff's potential. For both temperatures, our curves of $g_3(\theta, r_c)$, similar to theirs, consist in a prominent peak near 50° followed by a broad distribution with a single maximum containing a bump at around 150° . This distribution, which differs slightly from the original SW potential, demonstrates the tendency to accentuate the ideal tetrahedral order^{18,21} with a single maximum close to the tetrahedral bond angle of 109° . This remark is not supported by the *ab initio* simulations of Kresse and Hafner²⁴ on *l*-Ge, since the distribution of the bond angles is almost random in the stable *l*-Ge whereas the tetrahedral angle distribution is dominant in supercooled states.

Studying the variation of the bond-angle distribution with various coordination numbers, Ishimaru *et al.*²⁵ found that the peak at 50° starts to grow when n exceeds 5. Such a behavior could reveal the existence of reminiscent covalent bondings close to that of the β -Sn structure composed of four nearest neighbors and two next nearest neighbors, as suggested by Gaspard *et al.*²⁶ because of the bond angles associated at 94.0° and 149.3° . Nevertheless, if our results indicate a slight preference for this reminiscent configuration, the signature of the nearly free electron character of the metallic-liquid phase cannot be ignored. When the temperature changes from 1829 to 1542 K, it is interesting to remark that the height of the main peak of $g_3(\theta, r_c)$ decreases and its position shifts from 90° to 80° . In the same time, the peak at 50° increases and slightly shifts toward small angles. This angular displacement of the distribution is consistent with an increase of the density. Therefore, the competition between the two kinds of structures and the fluctuations induced in the local atomic arrangement upon supercooling could be at the origin of the anomalous behavior of the density of *l*-Si near the melting point.

Despite the fact that the SW is an empirical model, we would like to underline the good agreement found for the ionic structure and coordination number of liquid and supercooled Si with the new experimental results of Ansell *et al.*¹⁶ provided that the length scale σ is fitted on the thermodynamic state of the stable liquid silicon. Therefore, it is suggested that the SW potential could now be used with the new value of σ for the analysis of the dynamical properties of liquid, supercooled and amorphous silicon. Studying the structure of Si in the supercooled states, we have predicted the double shoulder on the pair-correlation function, which is observed in the experiments.¹⁶ It is shown that its emergence is strongly related to the increase of the density imposed by our crunching process, in agreement with the new measurements of density^{2,3} near the melting point. The large-scale molecular dynamics simulations reveal a rearrangement of atoms within the two first coordination shells and a change in the three-body distribution function that combines covalent bonding configurations and liquid metallic phase.

We would like to thank Dr. Alain Pasturel for fruitful discussions and his encouragements during the course of this work. The CINES is gratefully acknowledged for providing us with computer time on the IBM/SP2 under Project No. TMC1928.

¹H. Balamane *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 2250 (1992).

²H. Sazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3803 (1994).

³H. Sazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6078 (1994).

⁴S. Kawanishi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 482 (1995).

⁵K.W. Rhim *et al.*, Int. J. Thermophys. **18**, 459 (1997).

⁶P.H. Poole *et al.*, Science **275**, 322 (1997).

⁷I. Stich *et al.*, Phys. Rev. B **44**, 4262 (1991).

⁸I. Stich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 2077 (1996).

⁹G. Fabricius *et al.*, Phys. Rev. B **60**, R16 283 (1999).

¹⁰W. Jank and J. Hafner, Phys. Rev. B **41**, 1497 (1990).

¹¹C.Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 12 227 (1992).

¹²L. Goodwin *et al.*, Europhys. Lett. **9**, 701 (1989).

¹³Ş. Erkoç, Phys. Rep. **278**, 79 (1997).

¹⁴F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).

¹⁵S.J. Cook and P. Clancy, Phys. Rev. B **47**, 7686 (1993).

¹⁶S. Ansell *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L73 (1998).

¹⁷Y. Waseda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4124 (1995).

¹⁸J.Q. Broughton and X.P. Li, Phys. Rev. B **35**, 9120 (1987).

¹⁹N. Jakse and I. Charpentier, Mol. Simul. (to be published).

²⁰F.F. Abraham, J. Chem. Phys. **72**, 359 (1980).

²¹W.D. Luedtke and U. Landman, Phys. Rev. B **37**, 4656 (1988).

²²J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).

²³M. Ishimaru *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 7176 (1996).

²⁴G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14 251 (1994).

²⁵M. Ishimaru *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 4638 (1996).

²⁶J.P. Gaspard *et al.*, Philos. Mag. B **50**, 103 (1984).

Structural, thermodynamic and transport properties of xenon in the supercooled and amorphous states

Y. Kadiri, N. Jakse, I. Charpentier and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée
Université de Metz, 1bd Arago, 57078 Metz, France

*Laboratoire de Modélisation et Calcul,
Institut de Mathématiques Appliquées de Grenoble, 51, rue des mathématiques,
BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

ABSTRACT

Molecular dynamics calculations are performed, by using a parallel algorithm, to study the supercooled liquid and the liquid-glass transition of xenon. To investigate the competitive role of the three-body interactions, we present and discuss our results for the pair correlation function, the specific heat at constant volume, as well as the mean-square displacement and the velocity autocorrelation function. The three-body contribution, which is found to give properties that predict very closely the available experimental results, plays an important role in describing the physical properties in supercooled and amorphous states and is found to have the effect of increasing the glass transition temperature.

1 INTRODUCTION

The study of amorphous and supercooled states attracts much attention for their technological applications and because the crystalline phases can be generated from undercooled melts. From a fundamental point of view, it still remains of interest for condensed matter physicists due to the lack of a complete knowledge of their physical properties and also to better understand the mechanisms of the liquid-glass transition.¹⁻³ There are only few experimental results concerning the liquid-glass transition of systems with simple chemical species, because the methods commonly used to prepare glasses operate under conditions that preclude measurements capable of testing this assumption. For this reason, the best data available to explore the liquid-glass transition in simple systems come from computer simulation studies of assemblies of particles interacting with a well-defined pair potential.

The aim of the present work is to investigate the glass transition region of xenon, as previously done with the Lennard-Jones potential.⁴ For this purpose, we simulate supercooled and amorphous states by fast quenching, at constant volume, using parallel molecular dynamics. To describe interactions between xenon atoms, we use Aziz *et al.*⁵ two-body potential combined with the Axilrod-Teller⁶ three-body potential to represent the triple-dipole contribution. In examining the influence of the three-body

term on the structural, thermodynamic and transport properties, it is seen that the glass transition occurs at a slightly higher temperature than when the pair potential is used alone.

The layout of the paper is the following. In Sect. 2, we outline the computational details for the interatomic potential, the molecular dynamics simulation procedure as well as the physical properties investigated in order to provide an evidence of the glass transition of the model. In Sect. 3 we present our results and finally, in Sect. 4, we bring together the concluding remarks.

2 COMPUTATIONAL PROCEDURE

2.1 Interatomic potential

The interaction energy of N identical particles of a system expresses in the form of sums over all possible one-body, two-body, three-body, etc..., interactions terms. Thus, if there are no external forces acting on the system, the potential energy depends only on the relative positions of the particles and can be expanded in many-body series as follows:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \sum u_2(r_{ij}) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \sum \sum u_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{i \neq \dots \neq n} \dots \sum u_n(r_{ij}, \dots, r_{in}, \dots). \quad (1)$$

The advantage of this representation lies on the rapid convergence of the series. In the case of rare gases, Barker and Henderson⁷ have shown that the two first terms of Eq. (1) give a good estimation of the interaction energy.

As far as the pair interactions are concerned, we choose the true pair potential of Aziz *et al.*⁵ (AZ), which has been built using a large variety of experimental information on properties of dilute gases and which reads

$$u_2(x_{ij}) = A \exp(-\alpha x_{ij} + \beta x_{ij}^2) - F(x_{ij}) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x_{ij}^{2j+6}}, \quad (2)$$

where $F(x_{ij})$ is a switching function that connects smoothly the attractive and the repulsive parts of Eq. (2) and that is defined as

$$F(x_{ij}) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D}{x_{ij}} - 1 \right)^2 \right] & \text{if } x_{ij} < D, \\ 1 & \text{if } x_{ij} \geq D, \end{cases} \quad (3)$$

where $x_{ij} = r_{ij}/r_m$ is the reduced distance and r_m the position of the minimum of the potential. The relevant parameters entering the potential u_2 are drawn from the paper of Aziz *et al.*,⁵ namely, $r_m = 4.3627 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 282.29 \text{ K}$, $\alpha = 5.41637017$, $\beta = -4.94861934$, $D = 1.45$, $A/\epsilon = 21058.298$, $C_{10}/\epsilon = 0.43184685$, $C_8/\epsilon = 0.57655812$, and $C_6/\epsilon = 1.02871748$.

Whether the triplet interactions are assumed to be not negligible, it is necessary to include the three-body potential, which we have taken under the classical form given by Axilrod and Teller⁶ (AT)

$$u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = c_3 \frac{1 + \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}, \quad (4)$$

where the amplitude c_3 , which is related to the polarizability, equals to $7.498 \times 10^{-89} \text{J.cm}^9$ for xenon. The angles θ_i , θ_j and θ_k are those of the triangle (i, j, k) formed by the three atoms i , j and k at distances $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$, $r_{ik} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|$, and $r_{jk} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|$ from each other.

The potential u_2 contains a modified Born-Mayer term as the short-ranged repulsive part and a dipole expansion as the long-ranged attractive part, while u_3 represents the first three-body term of the multipole expansion. We have shown for fluid krypton^{8,9} that this interaction scheme is very efficient to reproduce the structure and the thermodynamic properties.

2.1.1 Parallel molecular dynamics

A molecular dynamics (MD) simulation deals with the individual motion of N point-like particles situated in a cubic box. This system is considered as infinite by imposing periodic boundary conditions in the three directions of space. From the knowledge of the forces, a portion of the phase space trajectory is constructed in the microcanonical ensemble (NVE) by means of Verlet's algorithm in the velocity form. Since $N = 1372$ atoms are simulated and three-body forces are involved for the purpose of our study, the simulation time is quite large. Thus, we use algorithms suitable for parallel computers, which are nowadays commonly used¹⁰ and applied to liquid state.¹¹

Recently, we have built an algorithm based on a spatial decomposition (SD) method.^{12,13} The SD method consists in dividing the simulation box into P regions; in this work, we divide our simulation box into 4 trays ($P = 4$). Each of them is assigned to a processor of the parallel machine, which performs the calculations for the particles situated in this region and communicates the data to the other processors.

Our MD calculations are performed at constant energy with reduced quantities respectively for distance, temperature, energy and time: $r^* = r/r_m$, $T^* = kT/\varepsilon$, $U^* = U/\varepsilon$, and $t^* = t/\tau$, where $\tau = r_m \sqrt{m/\varepsilon} = 3.263 \times 10^{-12}$ s is the time scale and $m = 0.2179 \times 10^{-25}$ kg is the xenon atom mass. The equations of motion are integrated using Verlet's algorithm in the velocity form¹⁴ with a time step $\Delta t = 1.386 \times 10^{-14}$ s. The supercooled and amorphous states have been obtained by first equilibrating liquid xenon at high temperatures taken between 300 and 400 K (for over 15000 time steps) and then quenching the system at constant volume stepwise from the stable liquid with a mean quenching rate $\Delta T = 10^{11}$ K/s.

2.1.2 Physical properties

Although any physical property of the melt might be examined in investigating the liquid-glass transition, in practice, the structural and thermodynamic properties, as well as the velocity autocorrelation function and the transport coefficients, may give more penetrating information about structural changes.

We first calculate the structure of the liquid owing to the pair correlation function $g(r)$

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N(r)}{4\pi r^2 \rho \Delta r}, \quad (5)$$

where $\rho (= N/V)$ is the number density ; $N(r)$ is the average number of particles inside a spherical shell of radius r and thickness Δr centered on an origin particle. The value to be chosen for the shell thickness Δr must be small enough to obtain fine details of $g(r)$, but it must also be large enough to provide a sufficiently important sampling for statistically reliable results. As soon as $g(r)$ is available, we can draw the internal energy

$$E = \frac{3}{2}k_B T + 2\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) u_2(r) dr + \frac{4\pi^2 \rho^2}{3} \int_0^\infty r_{12}^2 r_{13}^2 g(r_{12}) g(r_{13}) u_3(r_{12}, r_{13}) e^{-u_3(r_{12}, r_{13})/k_B T} dr_{12} dr_{13}, \quad (6)$$

where k_B is Boltzmann's constant.

Then, the constant-volume specific heat C_v may be derived from Eq. (6), but it is more conveniently calculated from the energy fluctuations in the simulation according to the following relation¹⁵

$$C_v^* = \frac{C_v}{Nk_B} = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2}{3NT^{*2}} \langle (\delta U^*)^2 \rangle \right]^{-1} \quad (7)$$

where δU^* is the fluctuation in the total configurational internal energy. Usually, the full heat capacity is not the most interesting quantity, instead we often need the part with the ideal-gas contribution removed, namely, the residual part C_v^{*R}

$$C_v^{*R} = C_v^* - \frac{3}{2}. \quad (8)$$

The individual atomic motion, that is to say the self-diffusion coefficient D , can be either computed numerically from the mean-square displacement, $\sigma(t)$, or from the velocity autocorrelation function $\psi(t)$. We begin with the mean-square displacement as a function of time through

$$\sigma(t) = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (9)$$

N being the total number of particles and $\mathbf{r}_i(t)$ the position of particle i at time t . If the configurational evolution is a purely random process, the probability distribution in the location of a given particle relaxes as a Gaussian. From our knowledge of the theory of random errors, it is straightforward to show that the mean-square displacement is a linear function of time that reads

$$\sigma(t) = 6Dt + C, \quad (10)$$

where C is a constant, that is zero for a random evolution. D is proportional to the slope of the mean-square displacement at long time and any deviation from the linearity must represent some departure from a purely random evolution in the diffusive motion of a particle from its original location.

Alternatively, we can examine the microdynamical behaviour of the liquid through the velocity autocorrelation function

$$\psi(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \right\rangle, \quad (11)$$

$\mathbf{v}_i(t)$ being the velocity of the particle i at time t . In the case of a collisionless gas, $\psi(t) = 1$, but for liquids, the important feature of $\psi(t)$ is the negative region corresponding to the backscattering of particles within the relaxing cell of nearest neighbours. The decay time of $\psi(t)$ may be regarded as the phonon lifetime ; the long phonon lifetimes appear as peaks in the spectral density

$$\psi(\omega) = \frac{m}{3k_B T} \int_0^\infty \psi(t) \cos(\omega t) dt. \quad (12)$$

Of particular importance is the long-wavelength limit $\psi(\omega = 0)$ corresponding to purely diffusive motions, absent in the spectral density of solids, as its amplitude is proportional to the self-diffusion coefficient

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \psi(t) dt = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt. \quad (13)$$

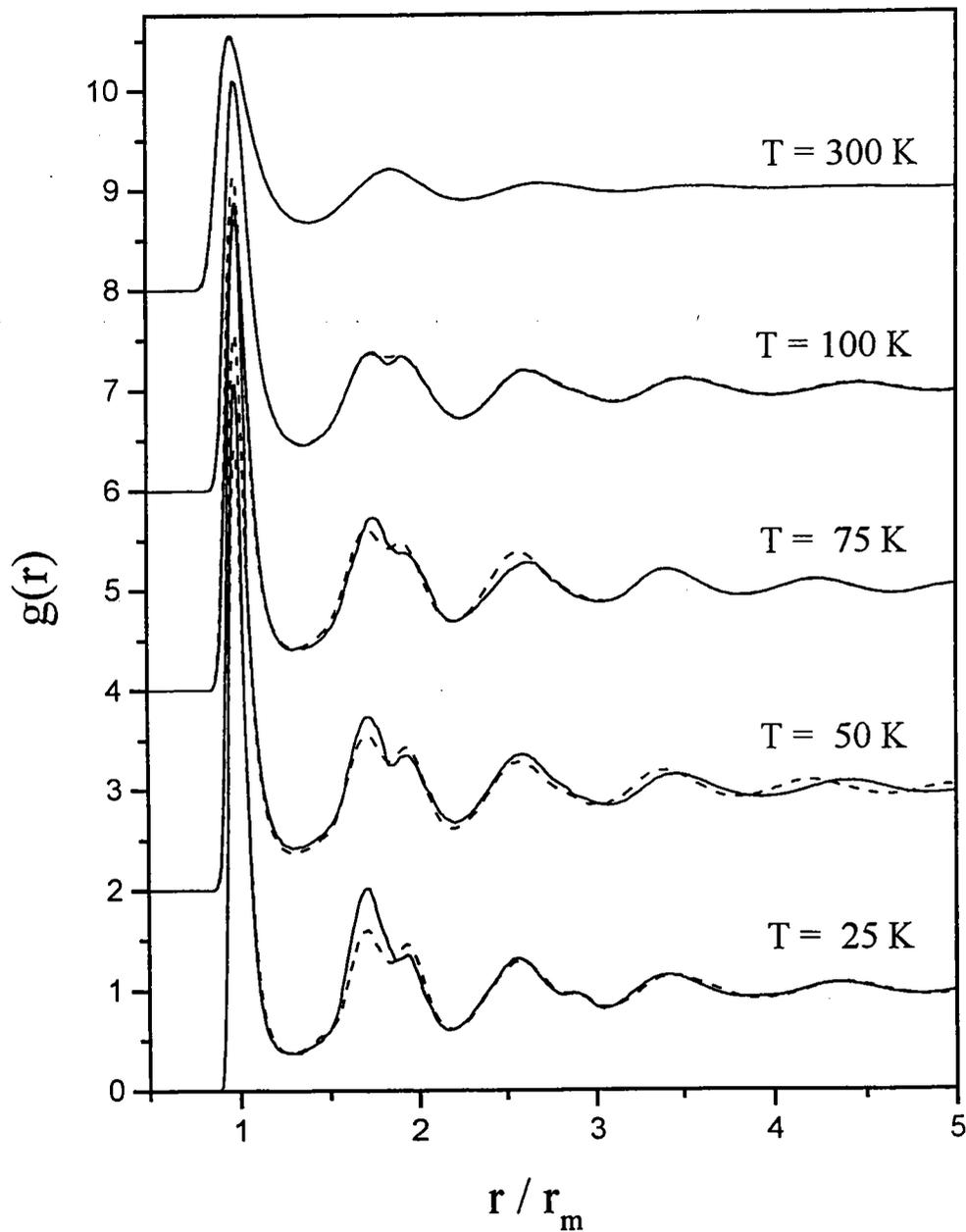


Figure 1. Pair correlation function $g(r)$ in the liquid, supercooled and amorphous states calculated from simulations using $N = 1372$ particles with the AZ plus AT potential (solid lines) and the AZ potential alone (dashed lines).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structure and thermodynamic properties

The structure of xenon can be seen more clearly from the pair correlation function $g(r)$ on Fig. 1. The calculations have been done for the stable liquid, as well as supercooled and amorphous states with the AZ two-body potential alone, on one hand, and by including the AT three-body contribution, on the other hand. The parameters are taken from the original papers of Aziz *et al.*⁵ and Axilrod-Teller,⁶ and the number density of the system is $\rho = 0.0219 \text{ mol.cm}^{-3}$. In the liquid state ($T = 300 \text{ K}$), only minor discrepancies occur when the AT potential is ignored, which corroborates the results of Levesque *et al.*¹⁶ On the contrary, for metastable states, differences appear in the height of the first peak and in the shape of the secondary maximum, which become more important as the temperature decreases. Especially at $T = 100 \text{ K}$, while a flattening of the second peak is observed with the AZ potential alone, a splitting arises with the inclusion of the AT contribution, indicating that the glass transition may occur at a lower temperature when the AT contribution is omitted. Unfortunately, there are no diffraction experiments on low temperatures xenon states to our knowledge to be able to compare our results.

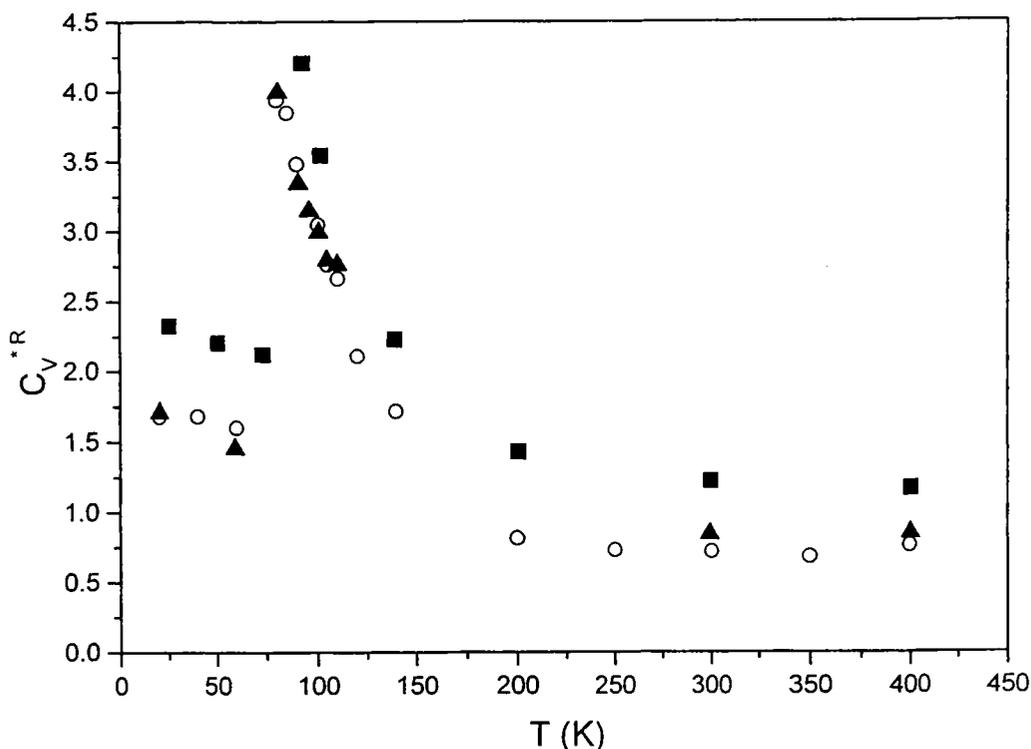


Figure 2. Residual specific heat at constant volume as a function of temperature T for liquid, supercooled and amorphous states : the circles and triangles correspond to simulations with the AZ potential using respectively $N = 256$ and $N = 1372$ particles, whereas the squares correspond to simulations with the AZ plus AT potential using $N = 1372$ particles.

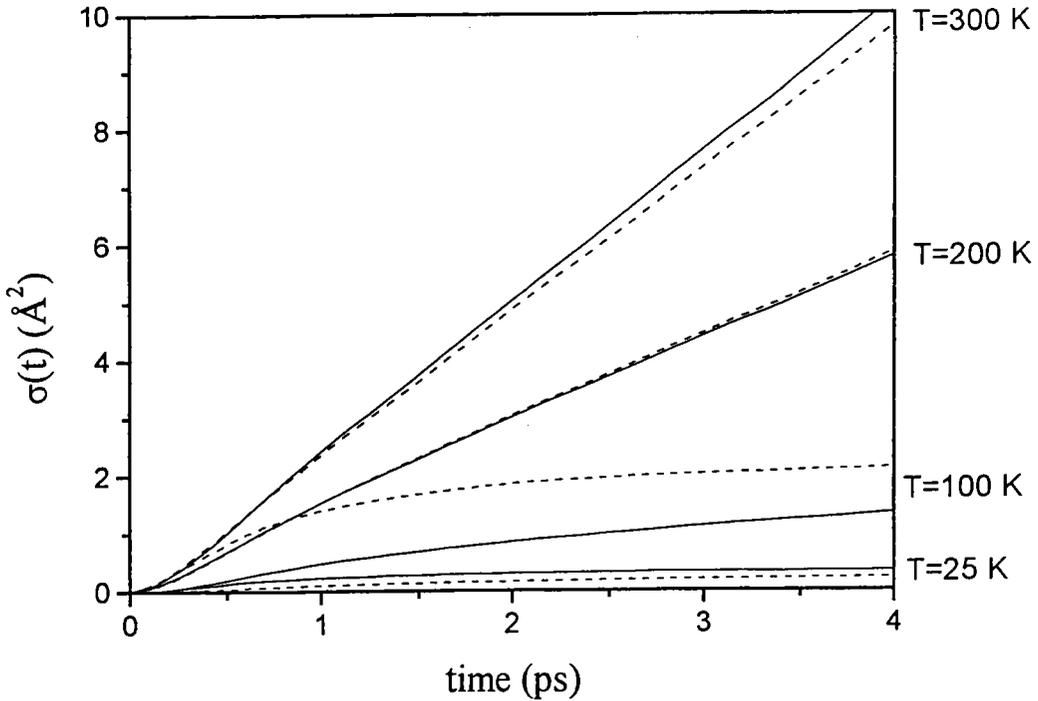


Figure 3. Mean-square displacement $\sigma(t)$ plotted against time for the two models of interactions, AZ plus AT potential (solid lines) and AZ potential alone (dashed lines) as well as different temperatures in the liquid, supercooled and amorphous states.

The constant-volume specific heat is then presented in Fig. 2. We plotted C_v^{*R} as a function of temperature for the two interaction models and for two numbers of particles, $N = 1372$ and $N = 256$. It has been shown that AT potential affects the thermodynamic properties,¹⁶ this is confirmed in the figure. While the results are only slightly affected by the number of particles used for the simulation, we can remark the difference between the curves issued from the two models, and then the significant influence of the triplet contribution. We also notice the remarkable evolution of the heat capacity in the region associated to the glass transition. When the temperature decreases, the heat capacity starts to increase monotonously at about 200 K, and then undergoes a sharp decreasing below 100 K that confirms the feature observed on the pair correlation function.

3.1.1 Dynamical and transport properties

In this paragraph, we present the results of the mean-square displacement, the velocity autocorrelation function and the self-diffusion coefficient of xenon, obtained with the two interatomic potential schemes.

To analyze the behaviour of the mean-square displacement of the atoms from their initial positions, in Fig. 3, we have plotted $\sigma(t)$ versus time for several temperatures. Logically, by decreasing the temperature, the diffusion decreases. As one expects, for the liquid state, $\sigma(t)$ is found to be quite linear but $\sigma(t)$ becomes twisted at the temperatures near the glass transition. In liquid states ($T = 300$

K), the small influence of the AT potential is evident, chiefly at $T = 100$ K, but below this temperature, the behaviour changes drastically. In the region of the glass transition, the diffusive regime is observed again when the three-body contribution is taken into account, even if the mean-square displacement is lower than that of AZ model.

The individual atomic motion is also analyzed through the velocity autocorrelation function $\psi(t)$, in Fig. 4. That function goes to zero very quickly and becomes negligible at very short time. Below the melting point, an important backscattering is observed at the vicinity of 0.5 ps, which reflects the tendency of the atoms to vibrate in their own site rather than to diffuse at such low temperature. Also, it is worth mentioning that the negative backscattering region becomes less pronounced by including the three-body potential, which has a mean positive contribution.

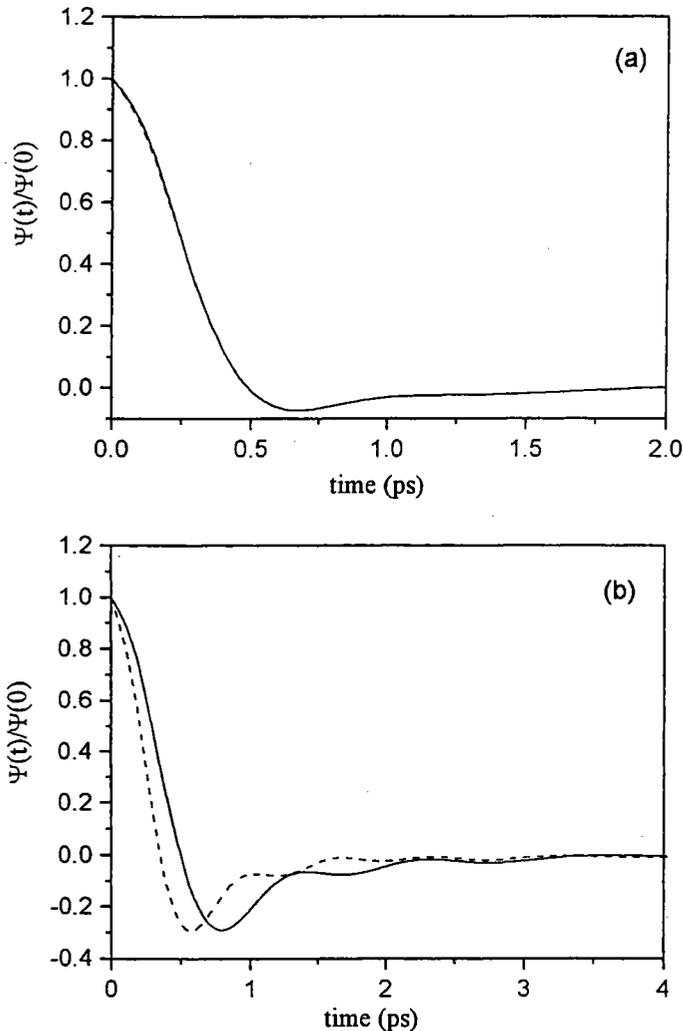


Figure 4. Velocity autocorrelation function $\psi(t)$ plotted against time with the two models of interaction, AZ plus AT potential (solid lines) and AZ potential alone (dashed lines) for temperatures (a) $T = 300$ K and (b) $T = 25$ K, respectively in the liquid and amorphous states.

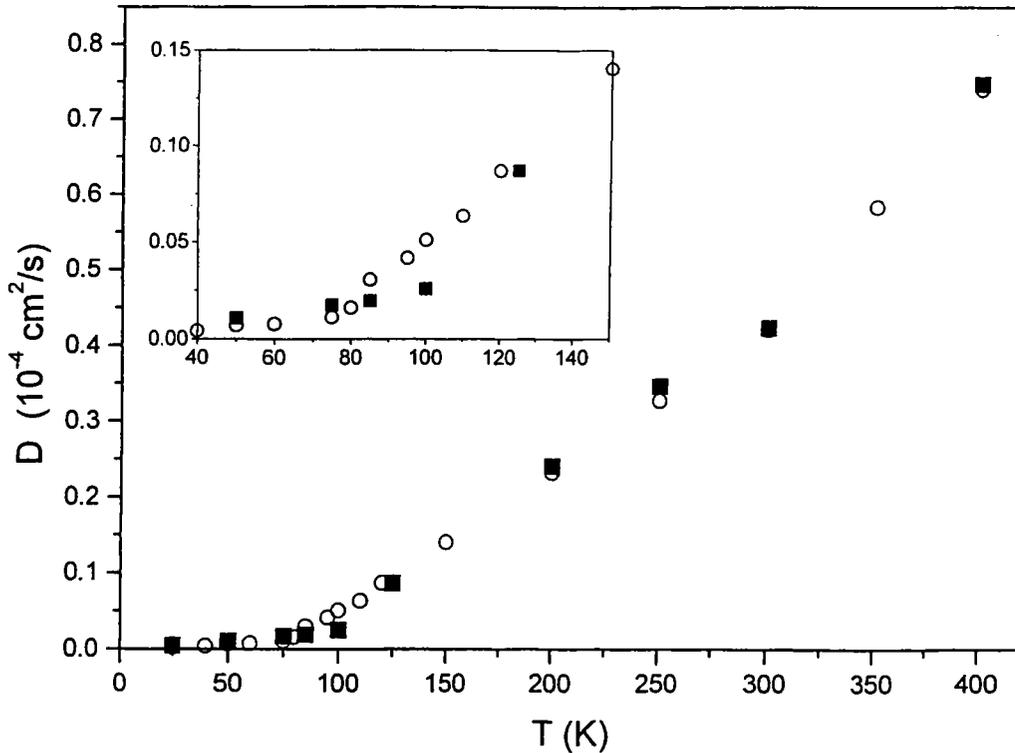


Figure 5. Self-diffusion coefficient D as a function of temperature T . Squares belong to simulations with the AZ plus AT potential and circles correspond to simulations with AZ potential.

Finally, the self-diffusion coefficient D is shown in Fig. 5, as a function of temperature. It has been calculated by two methods, from $\sigma(t)$ and from $\psi(t)$. Both methods give very similar results as much as the diffusion is not too small, i.e. the slope of $\sigma(t)$ is not too difficult to evaluate at long times. Consequently, in the vicinity of the glass transition and at lower temperatures, it is more convenient and accurate to extract D from the integral of $\psi(t)$. From our calculations, it is clear that the liquid-glass transition, corresponding to the intersection of the two linear behaviours of D , occurs at a lower temperature when the three-body contribution is omitted.

4 CONCLUDING REMARKS

We have investigated, by parallel molecular dynamics, the behaviour of the Axilrod-Teller potential and its effects on the physical properties of xenon for the supercooled and amorphous states. Two main conclusions emerge from this study. Firstly, while the introduction of the Axilrod-Teller potential has a little influence in the liquid and supercooled states, it affects in a strong manner the structural, thermodynamic and the transport properties in the amorphous states we were interested in. This could not be predicted from calculations performed on liquid states alone. Secondly, it appears that the constant-volume specific heat and the self-diffusion coefficient as a function of temperature have two distinctive behaviours in the liquid and amorphous regimes. It is therefore possible to estimate without any ambiguity the influence of the three-body contribution on the glass transition temperature. The latter occurs at about $T = 75$ K with the AZ two-body potential alone and $T = 100$ K when the Axilrod-Teller potential is included, which is significantly higher.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Dr. J.-F. Wax for fruitful discussions during the course of this work. The CNUSC (Centre National Universitaire Sud de Calcul), under the project number TMC1928, is gratefully acknowledged for providing us with computer time.

5 REFERENCES

- [1] W. Götze and L. Sjörgren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241 (1992).
- [2] U. Mohanty, *Adv. Chem. Phys.*, **99**, 89 (1995).
- [3] C. A. Angell, B. E. Richards and V. Velikov, *J. Phys. : Condens. Matter*, **11**, A253 (1999).
- [4] N. Jakse, A. Pasturel et J.L. Bretonnet, *Rev. Mar. Sci. Phys.*, **1**, 47 (1998).
- [5] R.A. Aziz, M.J. Slaman, *Mol. Phys.*, **57**, 825 (1986).
- [6] B M Axilrod and E Teller, *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943).
- [7] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976).
- [8] J.-M. Bomont, N. Jakse and J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **57**, 10217 (1998).
- [9] N. Jakse, J.-M. Bomont, I. Charpentier and J.-L. Bretonnet, to be published in *Progress In Liquid Physics*, Wuhan University Press (1999).
- [10] S Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, 1 (1995).
- [11] S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**, 4963 (1998).
- [12] I. Charpentier and N. Jakse, *Proceedings of SPIE*, **3345**, 266 (1998).
- [13] N. Jakse and I. Charpentier, *Mol. Sim.* (to be published).
- [14] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [15] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation : Elementary Methods*, John Wiley and Sons inc., (1992).
- [16] D. Levesque, J.J. Weis, and J. Varnesse, *Phys. Rev. A.*, **37**, 918 (1988).

Structure factor and atomic dynamics of stable and supercooled liquid silicon by molecular dynamics

Y. Kadiri, N. Jakse, J.-F. Wax and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de

Metz, 1, bd FD Arago, 57078 Metz Cedex 3, Fr

Abstract

Structural properties and atomic dynamics of liquid and supercooled silicon are investigated by molecular dynamics simulation, using the empirical Stillinger-Weber (SW) potential. The description of the structure factor is in good agreement with very recent X-ray diffraction experiments, provided that the SW model is modified by taking into account new experimental results of the density in the stable liquid near the melting point. The features of the velocity autocorrelation function and the corresponding spectral density are examined. The SW potential appears to be well-designed for studying disordered phases of silicon. In particular, it allows us to investigate the process giving rise to the supercooled states, which are associated to a gradual increase of the density as confirmed by recent experiments.

61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.60.My

Typeset using REVTeX

I. INTRODUCTION

In the last five years, levitation techniques have been used to measure the structural and thermodynamic properties of silicon in the stable and the supercooled liquid regimes. Unexpected and contradictory behaviours around the melting temperature have been reported. For instance, Egry¹ has found a linear increase of the density upon cooling in the liquid and supercooled states, while Sasaki *et al.*^{2,3} measured an anomalous increase just above the melting point, using an Archimedean technique. Ansell *et al.*⁴ have shown that the pair-correlation function exhibit a double shoulder in the supercooled region. Therefore, the determination of the physical properties of liquid silicon remains of interest since the underlying physical mechanisms are not well known.

In this paper, we present theoretical investigations of the velocity autocorrelation functions and corresponding spectral densities, the self-diffusion coefficient as well as the structure factors of liquid and supercooled silicon, by means of molecular dynamics simulations. This study completes our preceding paper⁵, in which we have reported preliminary results of the structural properties.

II. INTERACTION MODEL AND SIMULATION TECHNIQUE

The potential proposed by Stillinger and Weber⁶ (SW) appears to be one of the best candidate for the description of liquid and supercooled silicon⁷. As a matter of fact, the SW model predicts the melting temperature^{8,9} with an excellent degree of accuracy. This is of primary importance if one wants to study genuine supercooled states. Stillinger and Weber have constructed the potential energy function U_N for the condensed phases of silicon as sums of pair and triplet potentials, which reads

$$U_N = \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j=1}^N \varepsilon u_2(r_{ij}/\sigma) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k=1}^N \lambda \varepsilon u_3(r_{ij}/\sigma, r_{ik}/\sigma, r_{jk}/\sigma) \quad (1)$$

where $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. The well-depth of u_2 is ε and λ is the relative strength between u_2 and u_3 , the latter being designed to stabilize the tetrahedral arrangement of the atoms in

the solid state. In the light of the new density measurements of Sasaki *et al.*^{2,3}, we have chosen $\sigma = 2.0618 \text{ \AA}$ for the range of the interactions in the SW potential that reproduces the experimental condition in the liquid state, namely $T = 1829 \text{ K}$ and $\rho = 2.57 \text{ g/cm}^3$ at zero pressure. Interestingly, this value, which is consistent with the one proposed initially by Stillinger and Weber ($\sigma = 2.0951 \text{ \AA}$), has the merit of predicting correctly the position of the first peak of the experimental pair-correlation function^{4,11}.

In order to determine properly the structure factor of liquid silicon, a sufficient spatial extension of the pair-correlation is needed. Thus, molecular dynamics (MD) simulations are performed using $N = 1728$ atoms in a cubic box subject to the standard periodic boundary conditions. To treat such a large number of atoms subject to three-body forces, we use a parallel algorithm¹⁰ based on the spatial decomposition of the simulation box. The computational load is therefore distributed among 8 processors of a IBM SP3 NH2 parallel machine. Verlet's algorithm in the velocity form is used within the microcanonical ensemble (*NVE*) with a time step $\Delta t = 2 \cdot 10^{-2} \tau$, where $\tau = \sigma (m/\varepsilon)^{1/2}$ is a relaxation time that takes the value of $7.5270 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. For each state investigated, the system is equilibrated during 10000 time steps before the production period of 40000 time steps.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Liquid and supercooled states of silicon studied in this work correspond to those investigated by Ansell *et al.*⁴ at temperatures $T = 1829, 1603$ and 1542 K . In our MD simulations, the supercooled states, i.e. $T = 1603 \text{ K}$ at $\rho = 2.71 \text{ g/cm}^3$ and $T = 1542 \text{ K}$ at $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$, were obtained by crunching the stable liquid at $T = 1829 \text{ K}$ and $\rho = 2.57 \text{ g/cm}^3$. This has been done by diminishing the temperature at a quenching rate of $3.2 \cdot 10^{12} \text{ K/s}$ and increasing the density at a rate of $1.27 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}/\text{K}$ simultaneously. This was the condition for the appearance of the double shoulder in the pair-correlation functions shown in our preceding work⁵. It must be stressed that these are genuine supercooled states since the melting temperature of the SW model is $T_m = 1683 \pm 11 \text{ K}$ according to the MD simulation

results of Cook and Clancy⁹, a value close to the experimental one.

First of all, we examine the atomic dynamics in the stable and supercooled states of silicon. In Fig. 1, we display the normalized velocity autocorrelation function $\Psi(t)$. At $T = 1829$ K, $\Psi(t)$ has regular oscillations around zero, while at $T = 1603$ and 1542 K, it remains always negative after the second oscillation and tends to zero at long times. The spectral density, $\Psi(\omega)$, which is drawn in the inset of Fig. 1, is the Fourier transform of $\Psi(t)$ and represents the density of vibrational modes. $\Psi(\omega)$ possesses two broad peaks located at 10 and 50 meV, which represent a persistence of the transverse acoustic and optical modes of the corresponding crystalline state, respectively. This is attributed to the strong tetrahedral bonding characteristic of the SW potential. The first peak of $\Psi(\omega)$ in the supercooled states is sharper and slightly shifted towards high ω , while the second one is wider compared with that of the stable liquid. Moreover, an additional bump appears for values close to 30 meV, which is more pronounced as the temperature decreases. We believe that it is an onset of the peak associated to the longitudinal acoustic mode in crystalline Si. It is worth mentioning that this particularity has been reported by Luedtke and Landman¹³ in their simulations of amorphous silicon using the SW model, and has been observed experimentally in the amorphous states¹². Nevertheless, both *ab initio*¹⁴ and tight binding¹⁵ MD results show a spectral density that decreases monotonously. Their curves of $\Psi(\omega)$ have a single shoulder, which is close to the second peak of our results. Stich *et al.*¹⁴ have interpreted this feature as coming from covalent bonding effects.

The low frequency limit of $\Psi(\omega)$ corresponds to the diffusive characteristic of the system. In contrast to the solid and amorphous states, $\Psi(\omega)$ possesses a non-zero limit for $\omega = 0$, proportional to the self-diffusion coefficient D , indicating that, at $T = 1603$ and 1542 K, the system is supercooled but not amorphous. In Fig. 2, we display an Arrhenius plot of D . It has been extracted from several MD simulations, carried out between 1829 and 1500 K during the crunching procedure, by integrating the velocity autocorrelation function (open circles) as well as by taking the long time limit of the mean-square displacement of the atoms (black squares). $D(T)$ behaves as the Arrhenius law in the whole range of

temperatures investigated, albeit the values are more spread in the supercooled regime. The curve is similar to that of Yu *et al.*¹⁶ in the liquid state and the small differences can be attributed to the difference in the scaling parameter σ and density. Interestingly, the inset of Fig. 2 shows that D varies linearly with respect to density within the crunch.

In Fig. 3, we display the structure factor, $S(q)$ of liquid and supercooled silicon. At $T = 1829$ K, in the liquid state, the calculated curve compares remarkably well with experimental data of Ansell *et al.*⁴ as well as those of Waseda *et al.*¹¹. As shown by the dashed curve, increasing the density by 2% in our simulation has the effect of increasing the height of the first peak and reducing that of the shoulder but has a negligible effect on the position. As for the phase shift of $S(q)$ towards small q , with respect to the experiment, it is due to the intrinsic characteristics of the potential. In the supercooled states, a good agreement is found with the experimental curves of Ansell *et al.*⁴. It has been obtained at the price of increasing the density linearly up to $\rho = 2.71$ g/cm³ and $\rho = 2.75$ g/cm³ respectively at $T = 1603$ K and $T = 1542$ K. Except the phase shift that persists in the supercooled states, the height of the first peak and the shoulder are well reproduced. It is worth mentioning that such a linear increase of the density upon supercooling is consistent with the measurements of Egly¹ who used an electromagnetic levitation technique. Interestingly, the densities we have used in the MD simulations are higher than Egly's data but coincide with the upper limit of the error bars.

IV. CONCLUSION

In the present paper, we have investigated the supercooled states of silicon, using the empirical SW model, by means of MD simulations. By fitting the length scale σ of the SW potential on the thermodynamic state of the stable liquid, the new experimental results of the structure factor by of Ansell *et al.*⁴ and Waseda *et al.*¹¹ are correctly predicted. For the supercooled states, a crunching procedure in the MD simulation, inducing a linear increase of the density, has allowed to reproduce the first peak and the shoulder of the structure

factor with a reasonable precision. It is seen that the gradual increase of the density may be crucial in the description of the local order of liquid and supercooled silicon. The CINES is gratefully acknowledged for providing us with computer time on the IBM/SP2 under the project number TMC1928.

REFERENCES

- ¹ I Egry, *J Non-Cryst. Solids* **250-252**, 63 (1999).
- ² H Sasaki, E Tokizaki, K Terashima and S Kimura, *Japan. J. appl. Phys.* **33**, 3803 (1994).
- ³ H Sasaki, E Tokizaki, K Terashima and S Kimura, *Japan. J. appl. Phys.* **33**, 6078 (1994).
- ⁴ S Ansell, S Krishnan, J J Felten and D L Price, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L73 (1998).
- ⁵ N Jakse, Y Kadiri and J L Bretonnet, *Phys. Rev. B* **61**, 14287 (2000).
- ⁶ F H Stillinger and T A Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- ⁷ H Balamane, T Halicioglu and W A Tiller, *Phys. Rev. B* **46**, 2250 (1992).
- ⁸ J Q Broughton and X P Li, *Phys. Rev. B* **35**, 9120 (1987).
- ⁹ S J Cook and P Clancy, *Phys. Rev. B* **47**, 7686 (1993).
- ¹⁰ N Jakse and I Charpentier, *Mol. Sim.* **23**, 293 (2000).
- ¹¹ Y Waseda, K Sinoda, K Sugiyama and S Takeda, *Japan. J appl. Phys.* **34**, 4124 (1995).
- ¹² W A Kamitakahara, C M Soukoulis, H R Shanks, U Buchenau and G S Grest, *Phys. Rev. B* **36**, 6539 (1987).
- ¹³ W D Luedtke and U Landman, *Phys. Rev. B* **40**, 1164 (1989).
- ¹⁴ I Štich, R Car and M Parrinello, *Phys. Rev. B* **44**, 4262 (1991).
- ¹⁵ E Kim and Y H Lee, *Phys. Rev. B* **49**, 1743 (1994).
- ¹⁶ W Yu, Z Q Wang and D Stroud, *Phys. Rev. B* **54**, 13946 (1996).

Captions

Figure 1: Normalized velocity autocorrelation function $\Psi(t)$ at $T = 1829$ K (solid line), $T = 1603$ K (dashed curve) and $T = 1542$ K (dash-dotted line). The inset displays the corresponding spectral density (see text) expressed in arbitrary units.

Figure 2: Arrhenius plot of the self-diffusion coefficient D obtained by MD simulation. The open circles and the black squares correspond respectively to the integration of the velocity autocorrelation function and the long time limit of the mean-square displacement. The solid and dashed lines are the corresponding least-squares fits. The onset shows the variation of D as a function of the reduced density.

Figure 3: Structure factor for the stable liquid at $T = 1829$ K (upper curves) and the supercooled states at $T = 1603$ K (intermediate curves) and $T = 1542$ K (bottom curves). The solid line denotes the MD results, while the open circles and solid triangles correspond to the experimental data of Ansell *et al.*⁴ and Waseda *et al.*¹¹, respectively. At $T = 1829$ K the dashed line corresponds to a simulation in which the density was increased by 2%.

