

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/45812974>

Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux

Article · January 2010

Source: OAI

CITATIONS

7

READS

1,699

2 authors:



Charlotte S Becquart

National Graduate School of Engineering Chemistry of Lille (ENSCL)

171 PUBLICATIONS 4,919 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Michel Perez

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

137 PUBLICATIONS 2,112 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Precipitation [View project](#)



GraCoS [View project](#)

Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux

par Charlotte BECQUART et Michel PEREZ

Ce dossier a pour but de présenter une technique de simulation à l'échelle atomique appelée dynamique moléculaire. Cette méthode mise au point dans les années 1950 est de plus en plus utilisée, notamment dans le domaine des matériaux. Après une brève présentation de la technique et de ses points clefs, trois exemples sont proposés, choisis surtout pour leur originalité. Le premier a trait à la modélisation du dommage d'irradiation dans les matériaux de structure, les deux autres proposent des solutions au problème principal de la dynamique moléculaire : temps simulé très court. La première consiste à coupler la dynamique moléculaire avec une autre méthode appelée Monte-Carlo cinétique. L'autre solution présentée ici revient à faire de la dynamique moléculaire « gros grains ». Enfin, dans la dernière partie de ce dossier, des perspectives et améliorations possibles de la méthode sont décrites, ainsi que la description des principaux logiciels de dynamique moléculaire utilisés par la communauté scientifique.

Charlotte BECQUART est professeure à l'École nationale supérieure de chimie de Lille, laboratoire de métallurgie physique et génie des matériaux (UMR 8517).

Michel PEREZ est maître de conférences à l'Institut national des sciences appliquées de Lyon, laboratoire Matériaux, ingénierie et sciences (UMR 5510).

1. Introduction

Au cours des 70 dernières années qui ont vu un développement extraordinaire des outils de calcul, la puissance des ordinateurs a été multipliée par 10^{15} . Depuis la naissance de ce que l'on peut appeler le premier ordinateur : le Zuse 1 en 1938, le nombre d'opérations décimales par seconde (Flops) a été multiplié par 1 000 tous les 15 ans ! (figure 1). Actuellement, cette progression est encore tellement rapide qu'un simple PC du commerce est équivalent, en termes de puissance de calcul, aux supercalculateurs d'il y a une quinzaine d'années ! Réaliser des simulations à l'échelle atomique, qui nécessitent la réalisation d'un grand

nombre d'opérations par seconde, est donc maintenant à la portée des ingénieurs et des chercheurs.

L'utilisation de la **dynamique moléculaire** (DM) et des méthodes de **Monte-Carlo** (MC) date des années 1950, et l'intérêt pour ces techniques ne cesse de croître dans la communauté des matériaux. Outre l'augmentation de la puissance des moyens de calcul discutée plus haut, les raisons d'un tel engouement sont, d'une part, les avancées récentes en théorie de la matière condensée (par exemple, supraconducteurs, magnétorésistance géante), et, d'autre part, les progrès spectaculaires dans les techniques de caractérisation à l'échelle atomique (par exemple, microscopie haute résolution, sonde atomique tomographique...), qui vont contribuer à revisiter dans les prochaines années, un grand nombre de concepts laissés en suspens dans le domaine de la métallurgie (transformation de phase, plasticité...), mais aussi, plus largement, en science des matériaux.

Enfin, malgré ces progrès récents, l'échelle atomique reste encore difficilement accessible expérimentalement dans de nombreux domaines (par exemple, dommage d'irradiation dans les constituants des centrales nucléaires, plasticité dans les matériaux polymères...). Les simulations à

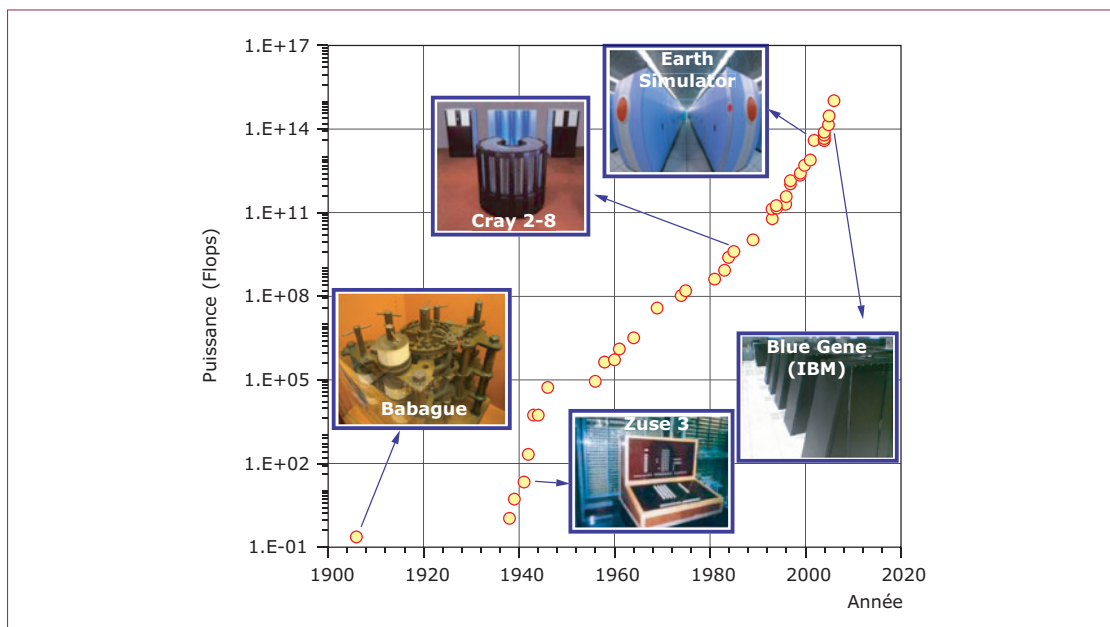


Figure 1 – Évolution de la puissance des calculateurs en Flops (Floating operations per second) au cours du dernier siècle

l'échelle atomique et, notamment, la dynamique moléculaire constituent alors un outil d'investigation très précieux.

Le but de cet article est de :

- donner les clefs pour comprendre les bases de la dynamique moléculaire ;
- présenter quelques exemples d'applications récentes et originales ;
- fournir des pistes pour l'ingénieur ou le chercheur qui désire « se lancer » dans la dynamique moléculaire.

2. Méthode

2.1 Équations du mouvement

La **dynamique moléculaire** (DM) classique est fondée sur la mécanique newtonienne : les propriétés d'un ensemble d'atomes ou particules sont déterminées en étudiant la trajectoire de chaque particule au cours du temps. Pour cela, on applique les lois de la mécanique classique aux atomes qui sont assimilés à une masse ponctuelle. On résout donc simultanément, pour tous les atomes i d'un système, les équations classiques du mouvement :

$$\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i$$

où \vec{f}_i est la somme des forces s'exerçant sur l'atome i , m_i sa masse et \vec{a}_i son accélération. Les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) peuvent être obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique, on parle

alors de DM *ab initio*, mais le plus souvent (pour des raisons de taille de système à simuler) elles dérivent d'un potentiel fixé empiriquement ; on parle alors de DM classique.

L'intégration des équations de mouvement doit se faire numériquement, en choisissant un pas de temps δt fini et en approximant les équations différentielles par des équations aux différences finies. À partir de ces calculs, l'ordinateur prédit les nouvelles positions, vitesses et forces de toutes les particules à l'instant $t + \delta t$. On peut ainsi remonter au comportement d'un matériau : par exemple, mouvement et réarrangement des atomes/défauts...

Les échelles de taille et de temps accessibles par la DM sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et de quelques picosecondes. Les informations obtenues peuvent être, soit utilisables telles quelles (vitesse de propagation de dislocations, nombre et arrangement des défauts créés par irradiation...) ou comme données de départ pour des calculs à une échelle plus large (éléments finis par exemple).

Les données d'entrée d'un calcul de DM sont donc : un ensemble d'atomes, des potentiels interatomiques et, éventuellement, une série de « contraintes » imposées par le milieu extérieur (température, pression...).

2.2 Intégration des équations du mouvement : qualités d'un bon algorithme

Le choix d'un algorithme d'intégration des équations de mouvement est guidé par sa rapidité d'exécution, c'est-à-dire la possibilité d'avoir des pas

d'intégration δt les plus grands possibles tout en conservant l'énergie du système : on se contente souvent de $\Delta E/E \approx 10^{-4}$. Notons que le but d'un tel algorithme n'est pas de prédire de façon exacte la trajectoire d'un atome particulier (la nature chaotique du mouvement à N-corps rend impossible cette prédiction), mais bien de prédire un comportement d'ensemble, avec comme critère principal de convergence, la conservation de l'énergie.

L'algorithme le plus simple est celui mis au point par Verlet [1] [2] qui dérive d'un développement de Taylor de $\vec{r}_i(t)$:

$$\begin{aligned}\vec{r}_i(t + \delta t) &= 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \cdot \vec{a}_i(t) \\ \vec{v}_i(t) &= \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t}\end{aligned}$$

On constate que cet algorithme donne les positions à l'instant $t + \delta t$ et les vitesses à l'instant t . Pour pallier ce problème, des versions plus élaborées de l'algorithme de Verlet ont été mises au point. Citons notamment le « *leapfrog* » [3], où l'on calcule les vitesses au milieu du pas d'intégration, par exemple, en appliquant :

$$\begin{aligned}\vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) &= \vec{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \cdot \vec{a}_i(t) \\ \vec{x}_i(t + dt) &= \vec{x}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\end{aligned}$$

ou bien le « Verlet vitesse » [4] qui prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}\vec{r}_i(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \cdot \vec{a}_i(t) \\ \vec{v}_i(t + \delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t \cdot [\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \delta t)]\end{aligned}$$

où l'on calcule les nouvelles vitesses après avoir calculé les nouvelles positions et forces.

Les autres familles algorithmes très utilisés sont les algorithmes prédicteurs-correcteurs tels ceux mis au point par Gear [5]. Dans un premier temps, on prédit les valeurs des positions, vitesses, accélérations, etc. par développement de Taylor. À partir de ces nouvelles positions, on calcule les forces. De ces forces on déduit l'accélération que l'on compare alors à l'accélération obtenue par le développement de Taylor et l'on applique un facteur correctif.

Le choix d'un algorithme résulte d'un compromis entre rapidité et justesse. À titre d'exemple, l'algorithme de Verlet est, de manière générale, plus rapide, mais moins juste que les algorithmes type prédicteurs-correcteurs. Il n'existe hélas pas de « recette » qui dicte le choix d'un algorithme et l'optimum dépend du problème traité. La meilleure stratégie consiste donc à tester les différents algorithmes en comparant le rapport justesse/temps de calcul.

2.3 Ensembles thermodynamiques : contraintes imposées par le milieu extérieur

2.3.1 Ensemble NVE

Par essence, la DM explore l'ensemble microcanonique NVE pour lequel le nombre d'atomes (N), le volume étudié (V) et l'énergie du système (E) sont fixes. Pour les autres ensembles (canonique NVT, isotherme-isobar NPT), on doit modifier les équations de Newton.

2.3.2 Ensemble NVT

Pour travailler dans l'ensemble canonique NVT, trois grandes méthodes sont utilisées : le scaling de vitesse, le thermostat d'Andersen et le thermostat de Nosé-Hoover.

Dans le **scaling des vitesses**, on calcule l'énergie cinétique du système E_K et celle que celui-ci devrait avoir E_K^{Consigne} et on multiplie toutes les vitesses par le facteur adéquat : par exemple $(E_K^{\text{Consigne}}/E_K)^{1/2}$.

Pour le **thermostat d'Andersen** [6], le système est couplé avec un thermostat qui impose la température. Le couplage est représenté par des forces stochastiques qui agissent de temps en temps sur des particules sélectionnées au hasard. Entre les collisions stochastiques, le système évolue à énergie constante suivant les lois de Newton habituelles.

Pour le **thermostat de Nosé-Hoover** [7] [8], on introduit un terme de frottement ζ dans l'équation du mouvement : $m_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i - m_i \zeta \cdot \vec{v}_i$. Son évolution temporelle est liée à la différence entre l'énergie cinétique mesurée et l'énergie cinétique désirée : $\dot{\zeta} = (E_K - E_K^{\text{Consigne}})/Q_T$, où Q_T détermine la rapidité de la réponse du thermostat.

2.3.3 Ensemble NPT

Pour l'ensemble isotherme-isobare NPT, on peut selon la méthode de Nosé-Hoover rajouter un degré supplémentaire de liberté représentant le volume de la boîte. Ce volume V devient une variable dynamique donnée par : $\dot{V} = (P - P^{\text{Consigne}})/Q_p$ où Q_p détermine la rapidité de la réponse du barostat. Si l'on veut imposer, non pas une pression, mais un état de contrainte donné, une variante de la méthode précédente consiste à introduire cette fois neuf autres degrés de liberté qui correspondent aux trois vecteurs définissant la boîte de simulation. Il s'agit de la méthode Parrinello-Rahman [9] [10]. Chaque degré de liberté est une variable dynamique qui évolue en fonction de l'état de contrainte désiré.

2.4 Aspects techniques

2.4.1 Conditions initiales

Les conditions initiales sont les positions et les vitesses correspondantes à la température à laquelle la simulation est faite. Les propriétés ne devant pas dépendre des conditions initiales, toute condition initiale raisonnable est en principe acceptable. Elles

doivent être cependant choisies en fonction de la structure que l'on souhaite simuler. Il paraît logique de prendre le système dans un état proche de celui que l'on veut simuler : solide, liquide... Le mieux, lorsque cela est possible, est de partir de la dernière configuration (bien équilibrée) d'un état très proche.

2.4.2 Conditions aux limites

Le nombre d'atomes que l'ordinateur peut simuler est limité. Généralement, ces N atomes sont contenus dans une boîte de dimension L_x, L_y, L_z . Pour simuler un cristal de taille pseudo-infinie, on applique souvent des conditions périodiques aux bords de la boîte. Chaque fois qu'un atome quitte la boîte par une face, il est remis dans la boîte par la face opposée avec la même vitesse. Les conditions aux limites périodiques (CLP) conservent la quantité de mouvement totale du système. Cette technique est très utilisée, car le rapport « quantité de surface/quantité de volume » serait beaucoup trop important sinon.

La force exercée sur chaque atome par ses voisins est alors calculée en utilisant les particules dans la boîte de simulation ou, si besoin est, les particules appartenant aux images périodiques. Les CLP, quoique très utiles, présentent quelques inconvénients : tout défaut sera répété à l'infini avec la périodicité de la boîte, ce qui peut introduire des erreurs en particulier si les champs de déformation induits par les défauts se superposent. Des transformations sensées donner naissance à de nouvelles phases de paramètre ou d'orientation différente de la phase mère sont très délicates à modéliser.

2.4.3 Calcul des forces et la liste des voisins

Les forces sont calculées à partir du potentiel interatomique qui dépend des coordonnées des particules. C'est la partie la plus coûteuse en temps de calcul. Si l'on considère un potentiel interatomique de paires et que l'on s'arrête aux interactions entre premiers voisins, il faut évaluer $N(N-1)/2$ forces entre paires (notons que l'on utilise la 3^e loi de Newton : $\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$). Le temps de calcul évolue donc comme N^2 .

Pour gagner du temps de calcul dans la recherche des voisins, on utilise en général une table de voisins (on sauvegarde pour chaque atome la liste de ses voisins) qui est définie de sorte que le calcul des forces ne s'effectue que sur les voisins situés dans un certain rayon de coupure r_c . La liste des voisins est déterminée avant la première itération et est remise à jour régulièrement. Cette liste peut être établie avec la méthode des « cellules liées » (*link cell*) dont le principe consiste à découper la boîte de simulation en cellules parallélépipédiques (de taille supérieure à r_c). Chaque atome appartient alors à une cellule et interagit uniquement avec les atomes qui appartiennent à l'une des 26 cellules voisines. Par conséquent, le nombre d'atomes interagissant avec un atome donné est indépendant de la taille du système et dépend uniquement de la densité atomique du matériau simulé et du rayon de coupure du potentiel. L'algorithme d'intégration des équations de mouvement est, par cette méthode, linéaire avec le nombre d'atomes, c'est-à-dire que le temps de calcul croît de manière linéaire avec le nombre d'atomes simulés.

2.4.4 Pas de temps

C'est un élément très important de la simulation puisqu'il représente le temps qui s'écoule entre chaque mouvement des atomes. Lorsque le pas de temps est trop petit, bien que l'on se rapproche de la solution exacte des équations différentielles, le temps simulé est trop court ; si ce pas de temps est trop grand, la simulation devient instable (augmentation trop importante de l'énergie du système). Généralement, on prend $\delta t \approx 10^{-15}$ s ($\delta t \leq \omega_D/30$ où ω_D est la fréquence de Debye du solide).

2.5 Potentiel interatomique : un ingrédient clef des simulations

L'ingrédient principal des simulations est la description des forces d'interactions entre les atomes ou, plus généralement, la connaissance de la dépendance de l'énergie totale du système avec la position des atomes. La justesse du modèle d'interaction entre les atomes influence bien évidemment la qualité du résultat et sa complexité détermine le temps de calcul nécessaire à l'obtention du résultat.

Les potentiels d'interaction peuvent être établis à l'aide de la mécanique quantique par des calculs de structure électronique. Cependant, ces méthodes de calcul, dites *ab initio*, sont très coûteuses en temps et leur introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible que pour des systèmes de petites tailles (quelques dizaines d'atomes). Afin de simuler des systèmes contenant plus de particules, on utilise des solutions approchées (potentiels empiriques ou semi-empiriques) de ces potentiels, ajustées sur des propriétés physiques du matériau étudié.

Le potentiel d'interaction interatomique est une fonction $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$ des positions des atomes qui représente l'énergie potentielle du système. Cette fonction est invariante vis-à-vis des translations et des rotations d'ensemble et elle est généralement construite à partir des positions relatives des atomes entre eux plutôt qu'à partir de leur position absolue. Les forces sur les atomes sont ensuite obtenues en calculant le gradient du potentiel.

La mise au point de tels potentiels se fait en deux étapes. D'abord, on choisit la forme analytique de la fonction (elle dépend souvent du type de liaisons mises en jeu), que l'on peut paramétrer. Puis, on ajuste la fonction suivant un certain nombre de propriétés physiques judicieusement choisies – énergie de cohésion, constantes d'élasticité, énergie de formation des lacunes, énergies de surface, énergie d'interface, spectre des phonons, relation pression-volume... – en fonction du domaine d'application.

Les premières simulations dans les métaux utilisaient des modèles d'interaction de paires pour lesquels l'énergie d'un système de particules est obtenue comme la somme d'interactions entre paires de particules. Ces modèles sont faciles à mettre en œuvre et peu coûteux en temps de calcul ; mais ils ne donnent pas de bons résultats lorsque la densité atomique n'est pas uniforme donc, par exemple, pour simuler des surfaces ou des interfaces. De plus, il est bien connu que dans

les métaux, l'intensité de la liaison entre deux atomes dépend de la coordinence (du nombre de voisins). Cela n'est pas pris en compte dans la formulation des potentiels de paires qui ne peuvent également pas être utilisés pour simuler des liaisons à caractère angulaire comme celles mises en jeu dans les matériaux covalents.

Pour pallier les problèmes des potentiels de paires, il faut prendre en compte la nature à N-corps des interactions entre les atomes. Vers le début des années 1980, un certain nombre de modèles de potentiels à N-corps (ou potentiels de fonctionnelle de paires) ont vu le jour. Citons notamment la méthode de l'atome entouré (*Embedded Atom Method EAM*) mise au point par Baskes et Daw [11], les approximations au second moment de la méthode des liaisons fortes avec les potentiels de Finnis et Sinclair [12], ceux de Ducastelle et Cyrot-Lackmann [13], ceux de Rosato, Guillopé et Legrand [14], la théorie du milieu effectif (*Effective Medium Theory*) de Norskov et ses collègues [15], le « *glue model* » de Ercolessi, Tosatti et Parinello [16]... La différence entre ces méthodes, qui sont pour la plupart chacune fondées sur une interprétation physique de la mécanique quantique, tient essentiellement à la manière de choisir les fonctions paramétriques. Les paramètres de ces fonctions peuvent être soit déterminés par des calculs *ab initio*, soit traités de manière purement empirique. Un des problèmes récurrents de ces potentiels est leur transférabilité, c'est-à-dire leur aptitude à modéliser correctement le matériau souhaité dans des conditions éloignées de celles utilisées lors de l'ajustement des paramètres. Par exemple, il n'est pas du tout certain (et c'est même rarement le cas) qu'un potentiel ajusté sur des propriétés d'équilibre du fer cubique centré, puisse être utilisé pour modéliser le fer cubique à faces centrées. De même, un potentiel ajusté sur les propriétés élastiques d'un matériau (ses constantes d'élasticité, par exemple) donnera-t-il des résultats satisfaisants dans des études mettant en jeu des problèmes de diffusion ou encore de glissement de dislocations ? Pour conclure, le modèle de cohésion constitue la clef de voûte de la simulation et il est nécessaire de bien le caractériser avant de commencer toute simulation.

Nota : on appelle effet à N-corps, le fait que l'intensité de la liaison entre deux atomes dépend de la position relative des deux atomes en question mais également de leur environnement.

3. Exemples d'application de la dynamique moléculaire

Dans ce qui suit, trois exemples récents et originaux d'application de la DM sont proposés. Le premier est typique de l'utilisation de la DM dans la modélisation multi-échelle appliquée à la prédiction des effets de l'irradiation pour les matériaux des centrales nucléaires. Les deux exemples suivants proposent des solutions au problème principal de la méthode qui est le très faible temps simulé (de l'ordre de la nanoseconde). La première solution consiste à coupler la dynamique moléculaire avec une autre méthode appelée Monte-Carlo cinétique qui n'est pas tributaire de la même limitation en temps. L'autre solution, présentée ici à travers un troisième exemple, revient à

faire de la DM « gros grains » dans laquelle chaque particule ou grain ne représente plus un atome mais un ensemble d'atomes.

Nota : voir par exemple les projets européens PERFECT (<http://www.fp6perfect.net/perfect>), GETMAT ou PERFORM-60.

3.1 Modélisation du dommage primaire

Les éléments proches d'un réacteur nucléaire sont soumis à un bombardement neutronique intense. Ce bombardement entraîne de nombreux changements microstructuraux et altère les propriétés mécaniques des matériaux utilisés (notamment leur résistance à la fissuration). Le premier événement de ce dommage est l'arrivée d'une particule source qui interagit avec les atomes composant la cible en leur transmettant (entre autre) une certaine quantité d'énergie cinétique. Si celle-ci est suffisante pour que l'atome (le *Primary Knocked-on Atom PKA*) quitte son site atomique, celui-ci entrera en collision avec les atomes de son voisinage. Ceux-ci peuvent à leur tour acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour produire de nouvelles collisions. Ce phénomène, se produisant de proche en proche (le phénomène à l'échelle atomique est comparable aux chocs entre des boules de billard), déclenche ainsi une avalanche de déplacements atomiques appelée « cascade de déplacements ». Le sillage du neutron dans le matériau est donc parsemé de cascades de déplacements (le libre parcours moyen entre deux collisions dans un matériau ferritique est de 40 nm pour un neutron de 1 MeV) jusqu'à ce que toute l'énergie cinétique du neutron ait été transférée au réseau. C'est au cours de ce processus que sont créés un certain nombre de défauts ponctuels (interstitiels et lacunes). Ils peuvent se recombinaison ou s'agglomérer pour former des petits amas d'interstitiels ou de lacunes ou encore s'échapper de la région de la cascade et ainsi augmenter la concentration en défauts « libres ». Finalement, les amas s'effondrent en formant des boucles de dislocations de type interstitiel ou lacunaire, des micro-cavités, ou encore – dans les matériaux cubiques à faces centrées surtout – des tétraèdres de défauts d'empilement.

Les cascades de collisions atomiques induites par l'irradiation neutronique représentent donc le premier stade du dommage d'irradiation ou dommage primaire : des zones plus ou moins étendues suivant l'énergie du PKA, composées d'un cœur riche en lacunes isolées ou regroupées en amas, entouré d'auto-interstitiels également isolés ou en amas (figure 2). L'évolution temporelle de ce dommage primaire, ses interactions avec les solutés ou les défauts pré-existants entraîneront des changements macroscopiques des propriétés mécaniques.

Le développement des cascades de collisions ne peut pas être systématiquement observé par les techniques expérimentales usuelles en raison de leurs très courtes durées de vie (quelques picosecondes), et de leurs faibles étendues spatiales (entre quelques angströms et quelques centaines d'angströms). Cependant, l'étude de ces phénomènes est tout à fait du ressort de la DM.

Les approximations usuelles dans ce genre de calculs sont la non-prise en compte des effets

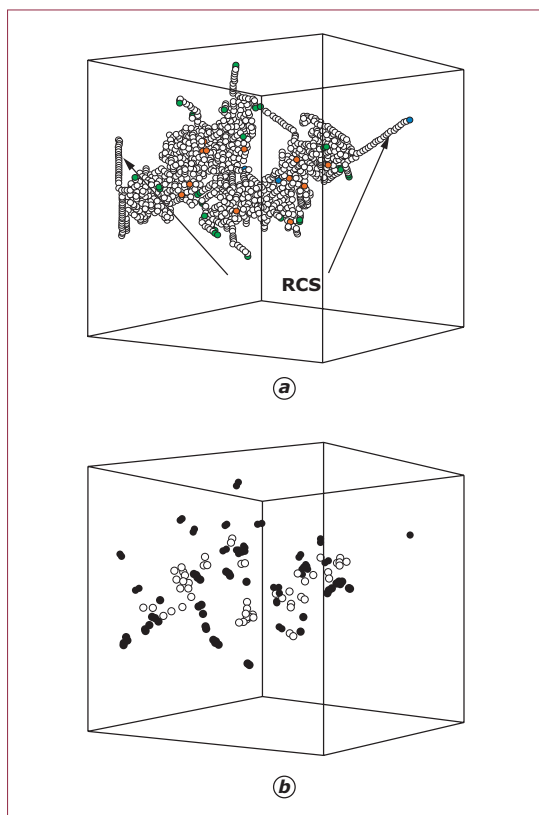


Figure 2 – Aspect typique d'une cascade initiée dans du fer cubique centré par un PKA de 20 keV à 600 K à la fin de la phase de recombinaison. (a) Atomes remplacés c'est-à-dire qui ont changé de site (sphères blanches). (b) Dommage résiduel : auto-interstitiels (sphères sombres) et lacunes (sphères blanches). La taille de la boîte est de 23 nm de côté. On observe la présence de longues séquences de déplacements focalisés avec remplacements associés (Remplacement Collision Sequences RCS) se terminant par un auto-interstitiel

électroniques (pas de couplage électron-phonon) au cours de la cascade et l'utilisation de conditions de bords périodiques. Le choix de taille de boîte dépend de l'énergie du PKA (aux alentours d'un million d'atomes pour un PKA de 20 keV dans du fer pur, ce qui correspond à des dimensions de la boîte de simulation de 23 nm de côté).

Au début de la simulation, le système de particules subit une phase de thermalisation de quelques picosecondes afin d'obtenir une distribution des vitesses de Maxwell correspondant à la température désirée. Quand le réseau est à l'équilibre thermique, un atome, le PKA, reçoit une quantité de mouvement correspondant à des énergies allant de 100 eV à plusieurs dizaines de keV. Le pas de temps est de l'ordre de 10^{-15} s, il est diminué (jusqu'à 10^{-17} s) dans les phases de collisions très énergétiques.

Pour étudier l'évolution du dommage primaire au cours du temps, on a ensuite recours à d'autres

méthodes de simulation de type Monte-Carlo cinétique (voir encadré 1) ou bien de champs moyen. Il est intéressant de noter que la simulation à l'échelle atomique a commencé précisément par l'étude du dommage d'irradiation puisque l'une des premières simulations réalistes de solide par DM fut réalisée en 1960 par Gibson *et al.* [17] pour étudier les cascades de déplacements générées par un neutron. La simulation a été faite avec un système de 500 particules, décrit à l'aide d'un potentiel de paires adapté au cuivre. Sur un IBM 704, le calcul d'une itération prenait une minute.

Encadré 1 – Le Monte-Carlo Cinétique

Les méthodes de Monte-Carlo tiennent leur nom de la ville renommée pour ses jeux de hasard. L'idée générale est d'utiliser des nombres aléatoires pour explorer au hasard différentes configurations d'un système. En partant d'un état i , on associe à chacune des j transitions possibles, une probabilité

$$p_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \text{ qui dépend de la température } T$$

et de la barrière d'énergie à franchir ΔE_{ij} pour passer de l'état i à l'état j . Le Monte-Carlo Cinétique (MCC) permet en plus de calculer le temps de résidence τ_i associé à chaque état i du système en fonction de la somme des probabilités de transition p_{ij} vers tous les états j possibles. Le MCC permet ainsi d'accéder aux cinétiques de transformations. Cette méthode est tout particulièrement adaptée à l'étude des transformations de phases. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter dans nos bases à l'article Modélisation moléculaire [J 013].

3.2 Exemple de couplage avec la méthode de Monte-Carlo cinétique

Pour augmenter l'échelle de temps accessible avec la DM, il peut s'avérer très intéressant de la coupler avec une autre technique à l'échelle atomique comme, par exemple, la méthode de Monte-Carlo Cinétique (MCC) (voir encadré 1).

Le couplage des méthodes de DM et de MCC peut s'effectuer de la manière suivante :

- 1- Les barrières d'énergie ΔE_{ij} pour passer de l'état i à l'état j sont évaluées par la méthode du « chemin d'énergie minimum » (voir encadré 2) ;
- 2- À partir de ces barrières, on effectue n pas de MCC ;
- 3- Le système est enfin relaxé par dynamique moléculaire et on retourne en 1.

3.3 Dynamique moléculaire « gros grains » (ou « Coarse Grained »)

Une autre façon d'augmenter l'échelle de temps accessible avec la DM est d'abandonner volontairement l'échelle atomique, lorsque le problème ou le matériau s'y prête, et de modéliser les interactions entre unités structurales d'un matériau : chaque

À titre d'exemple, présentons un cas simple pour lequel ce couplage présente des résultats intéressants. Considérons un système constitué d'atomes de carbone dilués dans une matrice ferritique. Si l'on applique une contrainte cyclique à ce système, les atomes de carbone vont se réorganiser pour aller dans les sites octaédriques rendus énergétiquement plus favorables par la contrainte. Cette réorganisation non aléatoire va donner lieu à une déformation, appelée anélastique (car elle dépend du temps). À très basse fréquence de sollicitation (ou très haute température), les atomes de carbones vont « avoir le temps » d'aller se placer dans les sites octaédriques favorables : la déformation totale (élastique + anélastique) sera en phase avec la contrainte. À très haute fréquence de sollicitation (ou très basse température), les atomes de carbone n'ont « pas le temps » de bouger : la déformation totale (élastique) sera là encore en phase avec la contrainte. Par contre, pour des fréquences de sollicitation (ou des températures) intermédiaires, on observe un phénomène de résonance durant lequel les atomes de carbone vont osciller d'un site à l'autre, de façon déphasée avec la contrainte. Si on trace l'énergie dissipée, appelée aussi frottement intérieur (voir dans nos bases l'article *Mesure de frottement interne* [P 1 310]), en fonction de la fréquence de sollicitation (ou de la température), on observe un pic, appelé pic de Snoek, qui est caractéristique de l'atome considéré (ici le carbone) et dont l'amplitude est proportionnelle à sa quantité en solution solide.

La figure 3 compare les valeurs de frottement intérieur obtenues par l'expérience sur un pendule de torsion et celles obtenues par l'approche couplant DM et MCC décrite plus haut [18]. L'accord obtenu a permis de valider cette approche et ouvre la porte à de nombreuses autres applications : interaction dislocation-carbone, premiers stades de la précipitation de carbures, etc.

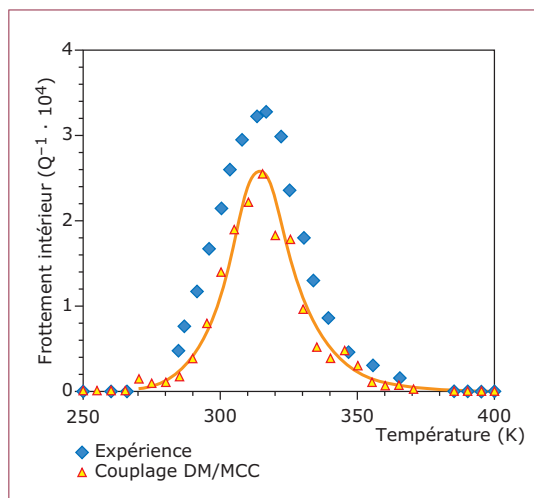


Figure 3 – Frottement intérieur modélisé par l'approche couplant dynamique moléculaire et la méthode de Monte-Carlo Cinétique et mesuré sur un pendule de torsion [18]

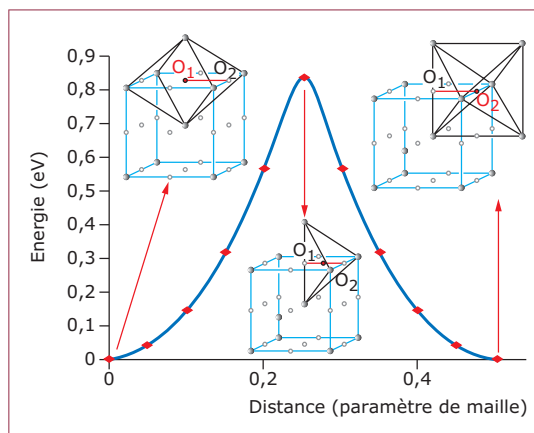


Figure 4 – Chemin d'énergie minimum pour faire passer un atome de carbone d'un site octaédrique au site octaédrique voisin

Encadré 2 – Évaluation des barrières d'énergie : exemple de la diffusion du carbone dans la ferrite

Imaginons un système constitué d'un atome de carbone en site octaédrique (noté O_1) dans une matrice de ferrite. On veut calculer la barrière d'énergie à franchir pour le faire passer dans le site octaédrique voisin (noté O_2). Pour cela, on peut utiliser la méthode du « chemin de moindre énergie ». On positionne l'atome de carbone en un point du segment $[O_1O_2]$ et on laisse le système relaxer pour trouver la position d'énergie minimum *en interdisant à l'atome de carbone tout mouvement dans la direction $[O_1O_2]$* . Si on répète l'opération en plusieurs points du segment $[O_1O_2]$, on obtient alors le chemin de moindre énergie pour passer d'un état à l'autre (figure 4). Le maximum de ce chemin correspond à la barrière d'énergie recherchée.

« atome », ou nœud de simulation, ne représente alors plus un atome au sens strict, mais un ensemble d'atomes (par exemple, quelques monomères dans une chaîne macromoléculaire). La figure 5 montre un exemple de dynamique moléculaire « gros grains » dans lequel un « grain » est constitué de quelques monomères d'une chaîne de polyéthylène.

Les matériaux polymères sont d'excellents candidats pour la dynamique moléculaire « gros grains ». En effets, leurs propriétés mécaniques dépendent du mouvement relatifs des macromolécules les uns par rapport aux autres (reptation, désenchevêtrement...) et ces mouvements peuvent être décrits en considérant une chaîne macromoléculaire comme un collier de « grains » ou billes.

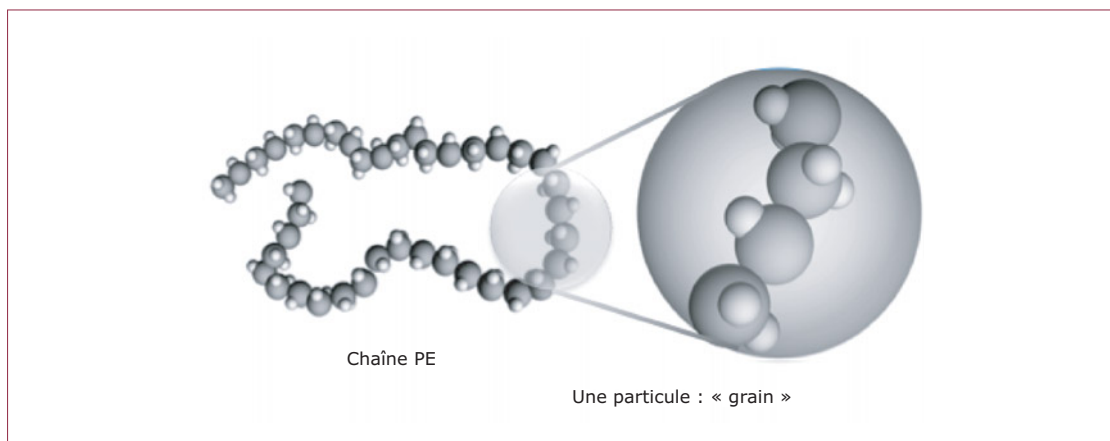


Figure 5 – Exemple de dynamique moléculaire « gros grains » dans lequel un « grain » est constitué de quelques monomères d'une chaîne de polyéthylène

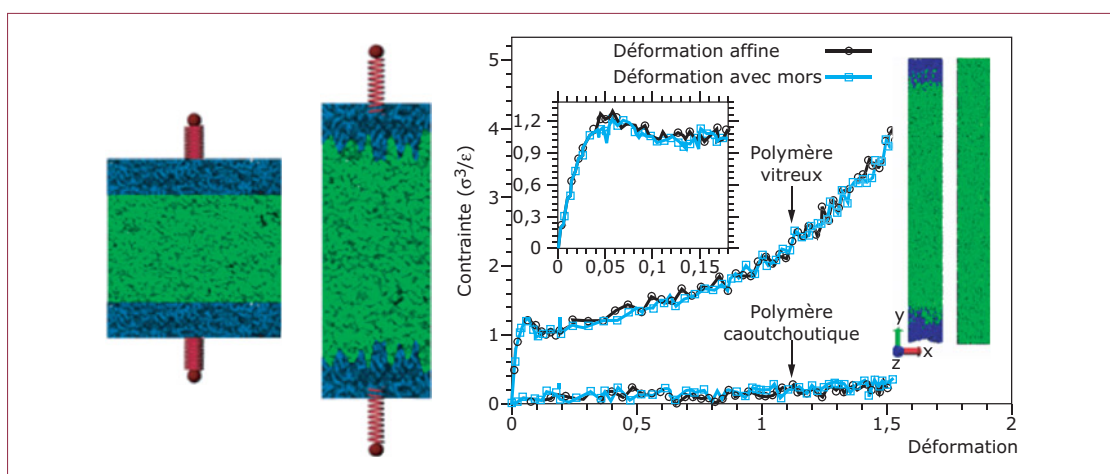


Figure 6 – Essai de traction sur un polymère en dynamique moléculaire « gros grains ». Comparaison entre une déformation affine de la boîte de simulation et une déformation avec mors (partie bleue). La boîte de simulation est constituée de 200 chaînes enchevêtrées : chaque chaîne fait une longueur de 200 « grains » [20]

Les potentiels généralement utilisés pour prendre en compte les interactions entre deux nœuds voisins d'une même chaîne (liaisons fortes) sont des potentiels de type *Finitely Extensible Nonlinear Elastic* (FENE), alors que les autres liaisons (liaisons faibles) sont modélisés par des potentiels de Lennard-Jones (LJ) :

$$U_{\text{FENE}} = \frac{kR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où k et R_0 décrivent la raideur et la largeur de la liaison FENE alors que ϵ et σ représentent l'énergie et la longueur de la liaison LJ.

Les expressions mathématiques de ces potentiels sont purement empiriques : elles ne font que prendre en compte trois aspects essentiels des polymères : (i) les atomes ne peuvent pas s'interpénétrer les uns, les autres ; (ii) les liaisons fortes sont « incassables » ; (iii) les liaisons faibles peuvent être cassées, puis reformées.

En prenant soin de générer des structures où les enchevêtrements entre chaînes sont déjà réalisés [19], il est possible de procéder à un « essai mécanique » sur un tel échantillon numérique [20]. Les résultats d'un essai de ce type sont représentés à la figure 6.

On observe toutes les étapes de la déformation des polymères (telles qu'on les observe lors d'essais de traction réels) : domaine élastique, crochet de traction, suivi d'un adoucissement, puis d'un durcissement dû à l'alignement des chaînes.

Ainsi, bien que la structure fine des molécules soit perdue en dynamique moléculaire « gros grains », les gains en volume, et surtout en temps, sont tels que cette méthode est de plus en plus répandue dans de nombreux domaines (biologie, science des matériaux...).

4. Perspectives de développement

La dynamique moléculaire est un domaine de recherche relativement jeune et actuellement en pleine expansion grâce au nombre d'utilisateurs (et donc de développeurs) toujours plus grand. Parmi les principales pistes de développement pour les années à venir, citons :

- le développement de potentiels « multi-atomes » décrivant des systèmes binaires, voire ternaires : FeC, FeCCr, FeCMn... ;

- la production de potentiels interatomiques en accord avec la thermodynamique « *Interatomic potentials consistent with thermodynamics* », méthode reposant sur la « *cluster variation method* » [21] ;

- le développement d'algorithmes pour accélérer la DM. Outre la parallélisation, un certain nombre d'algorithmes ont été proposés : l'hyper-DM [22] [23] [24], la méthode des répliques parallèles [25] et la DM accélérée par la température [26] [27] avec sa version parallèle [28]. Dans cette dernière approche particulièrement prometteuse, les simulations sont effectuées à des températures plus élevées que celle à laquelle on souhaite travailler et, en supposant que la théorie harmonique de la transition d'états s'applique, on transpose les résultats ainsi obtenus à la température voulue ;

- la dynamique moléculaire a aussi donnée naissance à la technique des éléments discrets (technique semblable à la DM « gros grains », mais pour laquelle chaque nœud représente un élément de matière). Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des milli-matériaux (matériaux architecturés à l'échelle du millimètre) qui sont en plein essor actuellement ;

- un autre couplage d'échelle est possible avec les éléments finis grâce à des maillages hybrides [29] [30] [31].

Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux

par **Charlotte BECQUART**

Professeur à l'École nationale supérieure de Chimie de Lille
Laboratoire de métallurgie physique et génie des matériaux (UMR 8517)

et **Michel PEREZ**

Maître de conférences à l'Institut national des sciences appliquées de Lyon
Laboratoire Matériaux, ingénierie et sciences (UMR 5510)

Sources bibliographiques

- [1] VERLET (L.). – Computer « experiments » on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 98, p. 159 (1967).
- [2] VERLET (L.). – Computer « experiments » on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 201, p. 165 (1968).
- [3] HOCKNEY (R.W.). – The potential calculation and some applications. *Methods, Comp. Phys.*, 9, p. 136 (1970).
- [4] SWOPE (W.C.), ANDERSEN (H.C.), BERENS (P.H.) et WILSON (K.R.). – A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76, p. 637 (1982).
- [5] GEAR (C.W.). – Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971).
- [6] ANDERSEN (H.C.). – Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72, p. 2384 (1980).
- [7] NOSÉ (S.). – A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52, p. 255 (1984).
- [8] NOSÉ (S.). – A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81, p. 511 (1984).
- [9] PARRINELLO (M.) et RAHMAN (A.). – Crystal structure and pair potentials : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45, p. 1196 (1980).
- [10] PARRINELLO (M.) et RAHMAN (A.). – Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. App. Phys.*, 52, p. 7182 (1981).
- [11] DAW (M.S.) et BASKES (M.I.). – Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50, p. 1285 (1983).
- [12] FINNIS (M.W.) et SINCLAIR (J.E.). – A simple empirical N-body potential for transition metals. *Phil. Mag. A*, 50, p. 45 (1984).
- [13] DUCASTELLE (F.) et CYROT-LACKMANN (F.). – Binding Energies of Transition-Metal Atoms Adsorbed on a Transition Metal. *J. Phys. Chem. Solids*, 32, p. 285 (1971).
- [14] ROSATO (V.), GUILLOPÉ (M.) et LEGRAND (B.). – Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Phil. Mag. A*, 59, p. 321 (1989).
- [15] NORSKOV (J.K.). – Chemisorption on metal surfaces. Reports on Progress in Physics, 53, p. 1253 (1990).
- [16] ERCOLESSI (F.), TOSATTI (E.) et PARINELLO (M.). – Au (100) Surface Reconstruction. *Surface Science*, 177, p. 314 ; *Phys. Rev. Lett.*, 57, p. 719 (1986).
- [17] GIBSON (J.B.), GOLAND (A.N.), MILGRAM (M.) et VINEYARD (G.H.). – Dynamics of radiation damage. *Phys. Rev.*, 120, p. 1229 (1960).
- [18] GARRUCHET (S.) et PEREZ (M.). – Modeling the snoek peak by coupling molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo methods. *Comp. Mat. Sc.*, 43, p. 286 (2008).
- [19] PEREZ (M.), LAME (O.), LEONFORTE (F.) et BARRAT (J.-L.). – Polymer chain generation for coarse-grained models using radical-like polymerization. *J. Chem. Phys.*, 128, p. 234904, p. 1 (2008).
- [20] MAKKE (A.), PEREZ (M.), LAME (O.) et BARRAT (J.-L.). – Mechanical testing of glassy and rubbery polymers in numerical simulations : Role of boundary conditions in tensile stress experiments. *J. Chem. Phys.*, 131, p. 014904, 2009.
- [21] PASIANOT (R.C.) et MALERBA (L.). – Interatomic potential consistent with thermodynamics : The Fe-Cu system. *Jour. Nucl. Mater.*, 360, p. 118 (2007).
- [22] VOTER (A.F.). – A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events. *J. Chem. Phys.*, 106, p. 4665 (1997).
- [23] VOTER (A.F.). – Hyperdynamics : Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Phys. Rev. Lett.*, 78, p. 3908 (1997).
- [24] MIRON (R.A.) et FICHTHORN (K.A.). – Multiple-time scale accelerated molecular dynamics : Addressing the Small-Barrier problem. *Phys. Rev. Lett.*, 93, p. 128301 (2004).
- [25] VOTER (A.F.). – Parallels replica method for dynamics of infrequent events. *Phys. Rev. B*, 57, R13985 (1998).
- [26] SORENSEN (M.R.) et VOTER (A.F.). – Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *J. Chem. Phys.*, 112, p. 9599 (2000).
- [27] MONTALENTI (F.) et VOTER (A.F.). – Exploiting past visits or minimum-barrier knowledge to gain further boost in the temperature-accelerated dynamics method. *J. Chem. Phys.*, 116, p. 4819 (2002).
- [28] SHIM (Y.), AMAR (J.), UBERUAGA (B.P.) et VOTER (A.F.). – Reaching extended length scales and time scales in atomistic simulations via spatially parallel temperature-accelerated dynamics. *Phys. Rev. B*, 76, p. 205439 (2007).
- [29] GUMBSCH (P.) et BELTZ (G.E.). – On the continuum versus atomistic descriptions of dislocation nucleation and cleavage in nickel. *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.*, 3, p. 597 (1995).
- [30] OLMSTED (D.L.), HARDIKAR (K.Y.) et PHILLIPS (R.). – Lattice resistance and Peierls stress in finite size atomistic dislocation simulations. *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.*, 9, p. 215 (2001).
- [31] DUPUY (L.M.), TADMOR (E.B.), MILLER (R.E.) et PHILLIPS (R.). – Finite-temperature quasicontinuum : Molecular dynamics without all the atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 95, p. 060202 (2005).

Ouvrages

- ALLEN (M.P.) et TILDESLEY (D.J.). – Computer simulations of liquids. Clarendon Press, Oxford (1987).
- FRENKEL (D.) et SMIT (B.). – Understanding molecular simulation. Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto (1996).
- HEERMANN (D.W.). – Computer simulation methods in theoretical physics. Springer Verlag, Berlin (1990).
- RAPAPORT (D.C.). – The art of molecular dynamics simulation. Cambridge University Press (1998).

À lire également dans nos bases

- SOLDERA (A.). – *Modélisation mésoscopique des polymères*. [AF 6 045] Base documentaire « Physique Chimie » (2008).
- SOLDERA (A.). – *Modélisation moléculaire des polymères linéaires*. [AF 6 042] Base documentaire « Physique Chimie » (2003).
- CHANTRENNE (P.) et VOLZ (S.). – *Thermique à l'échelle submicronique*. [BE 8 290] Base documentaire « Génie énergétique » (2002).
- MALLIAVIN (T.). – *Simulation de dynamique moléculaire en biochimie*. [AF 6 043] Base documentaire « Physique Chimie » (2003).
- TOULHOAT (H.). – *Modélisation moléculaire – Bases théoriques (partie 1)*. [J 1 011] Base documentaire « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique » (2007).
- TOULHOAT (H.). – *Modélisation moléculaire – Offres de logiciels et perspectives*. [J 1 015] Base documentaire « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique » (2007).
- FIVEL (M.) et FOREST (S.). – *Plasticité cristalline et transition d'échelle : cas du monocristal*. [M 4 016] Base documentaire « Étude et propriétés des métaux » (2000).
- FENG (Z.-Q.), JOLI (P.) et ZEI (M.). – *Simulation mécanique à micro-nanoéchelles*. [NM 6 050] Base documentaire « Nanotechnologie » (2006).
- DARDEL (F.) et MALLIAVIN (T.). – *Structure des protéines par RMN*. [AF 6 608] Base documentaire « Physique Chimie » (2002).
- GREFFET (J.-J.) et VOLZ (S.). – *Transfert de chaleur à l'échelle du nanomètre*. [NM 5 110] Base documentaire « Nanotechnologie » (2007).
- CARROT (C.) et GUILLET (J.). – *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*. [AM 3 620] Base documentaire « Plastiques et composites » (1999).
- TOULHOAT (H.). – *Modélisation moléculaire – Bases théoriques (partie 3)*. [J 013] Base documentaire « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique » (2007).
- MARTINEZ-VEGA (J.-J.) et RIVIERE (A.). – *Mesure de frottement interne*. [P 1 310] Base documentaire « Techniques d'analyse » (2000).

Outils logiciels

Vu la puissance des outils de calcul et la simplicité des logiciels (souvent libres) de dynamique moléculaire, il est relativement à la portée de tout ingénieur ou chercheur qui dispose d'un peu de temps de se « lancer » : les documentations sont souvent très bien rédigées et dotées de didacticiels ou d'exemples relativement faciles à mettre en œuvre. On trouvera ci-après la liste des principales distributions disponibles. Cependant, il est beaucoup

plus efficace de commencer par se « former » auprès de chercheurs expérimentés : soit lors d'un stage en laboratoire (ceux des auteurs par exemple), soit lors de workshops organisés par des groupements de laboratoires ou autres organisations (le CECAM par exemple, <http://www.cecarn.org/press.html>)

Distributions de Dynamique Moléculaire

- AMBER** (Assisted Model Building and Energy Refinement)
<http://ambermd.org/>
Univ. California. Version 10 (avril 2008). Payant sous licence (Rech./Educ. \$400 – Entreprise : \$25 000). Dédié molécules organiques.
- CHARMM** (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics)
<http://www.charmm.org/>
Harvard Univ. Version 36 (février 2009). Payant sous licence (Rech./Educ. \$600). Dédié molécules organiques, possibilité de couplage avec un module de calcul quantique.
- DL_POLY**
http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/index.shtml
Science & Technology Facility Council. Version 3 (septembre 2008). Licence académique (Rech./Educ. gratuit). Dédié macromolécules et polymères.
- GROMACS** (GROningen MACHine for Chemical Simulations)
<http://www.gromacs.org/>
Univ. Groningen. Version 4.0 (octobre 2008). Gratuit : licence GNU (Linux). Dédié molécules organiques.
- LAMMPS** (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)
<http://lammps.sandia.gov/>
Sandia National Laboratories. Version (janvier 2009). Gratuit : licence GPL. Dédié matière mole, métaux, semi-conducteurs, « coarse-grained » et méso (sable).
- NAMD** (NANoscale Molecular Dynamics)
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>
University of Illinois. Version 2.4 (mars 2009). Gratuit. Dédié protéines.
- XMD**
<http://xmd.sourceforge.net/>
University of Connecticut. Version 2.5 (juillet 2005). Gratuit : licence GNU. Dédié science des matériaux.