

CHAPITRE XXVIII : MODELISATION MOLECULAIRE DES MATERIAUX

B. MONASSE

1 INTRODUCTION

La science des matériaux rencontre, avec l'introduction des modélisations moléculaires, une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Ces modélisations ne remplacent pas les méthodes expérimentales ou théoriques, précédemment développées, mais donnent un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux. Elles se situent à la jonction entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Les modélisations moléculaires décrivent les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique newtonienne pour prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent, entre autres, les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture ou des phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

2 MODELISATIONS MOLECULAIRES

2.1 LIAISONS ET INTERACTIONS ATOMIQUES

Dans le premier chapitre ont été rappelées les principales notions concernant les atomes, les types de liaisons ainsi que les différents états de la matière condensée (amorphe et cristallin) et les types de défauts présents dans les cristaux. Nous allons reprendre ces différents éléments, dans le cadre d'une modélisation moléculaire pour prédire les organisations et propriétés. La modélisation considère que les atomes sont décrits par une masse, essentiellement la masse du noyau atomique, et sont soumis à des forces d'interaction avec les autres atomes qui résultent essentiellement de la composante électronique des atomes. Donc chaque atome est représenté par une masse ponctuelle soumise à des forces d'interaction résultant des autres atomes voisins. Ces interactions correspondent à des forces qui sont soit dirigées suivant des directions précises, par exemple les liaisons covalentes, soit sans orientation préférentielle, telles que les liaisons ionique ou métallique (cf. Chapitre I). La liaison covalente est le principal type de force dirigée. Un atome peut également être soumis à différents types de champs de force. Ainsi dans une molécule organique, en plus des liaisons covalentes, les atomes sont soumis à des interactions intermoléculaires avec les atomes auxquels ils ne sont pas liés chimiquement, ce sont les interactions de van der Waals ou éventuellement les interactions électrostatiques. Chacune de ces liaisons, ou de ces interactions, sont des interactions de paires, entre deux atomes, décrites par une force qui dérive d'un potentiel. Par définition, un champ de force est constitué par l'ensemble de tous les potentiels d'interaction interatomique agissant dans le système. Il est ainsi possible de décrire les molécules organiques, les métaux, les céramiques et des matériaux ioniques. A chacune de ces interactions interatomiques correspond une énergie potentielle.

2.2 TYPES DE LIAISONS ATOMIQUES

La principale différence entre les matériaux métalliques, organiques et céramiques réside dans la nature des forces d'interaction qui lient les atomes. La liaison métallique, dans les métaux, assure la cohésion des atomes avec essentiellement les premiers voisins. S'ils sont de même nature les atomes peuvent être interchangeés indifféremment. Ce sont ces interactions de paire qui assurent la compacité maximum du cristal à l'état solide et dont la mobilité interatomique explique la faible viscosité newtonienne de l'état fondu.

Les céramiques sont constituées en grande partie d'ions qui interagissent par voie électrostatique. Ces interactions agissent à plus forte distance et assurent une plus grande force de cohésion expliquant par exemple leur module élastique et leur température de fusion très élevés.

Dans les matériaux organiques, les liaisons chimiques fortes assurent la structure chimique des molécules. L'organisation cristalline reste possible à l'état solide mais par arrangement, cette fois-ci, des molécules qui interagissent par l'intermédiaire essentiellement de liaisons de van der Waals, qui sont des interactions faibles vis-à-vis des liaisons chimiques. L'état fondu est également possible par changement de conformation et d'orientation relative des molécules. Si les propriétés des métaux dépendent uniquement des interactions

enthalpiques (énergie potentielle), les molécules organiques ont une contribution entropique qui croît fortement avec la longueur des molécules. Ces molécules ont un comportement très anisotrope qui va expliquer une très forte anisotropie dans des molécules très orientées ainsi que la rhéologie généralement non-newtonienne à l'état fondu. Ces différents comportements peuvent être prédits par des modèles à l'échelle atomique avec différents types de modèles.

Les phases cristallines de métaux purs sont classiquement représentées avec un modèle de sphères dures, chacune d'entre elles représente un atome. Le motif cristallin est ainsi constitué d'un assemblage de sphères, où chacune d'entre elles est au contact avec plusieurs autres. La position de chacun de ces atomes correspond à un noeud du réseau périodique. Le diamètre de chaque sphère permet de calculer la valeur des paramètres de maille du cristal. Ce modèle très simple signifie qu'il existe des forces attractives interatomiques qui assurent la cohésion du cristal et des forces répulsives, de type « mur » qui empêche toute interpénétration, même minime, des atomes. En fait, cette hypothèse de « mur » infiniment répulsif est une simplification extrême des forces répulsives. Les forces attractives résultent des interactions électroniques entre atomes, qui seront responsables dans ce cas des liaisons métalliques. Dans d'autres matériaux, elles seront responsables des liaisons covalentes intramoléculaires, dans les molécules organiques par exemple, ainsi que des interactions intermoléculaires, telles que les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène, ou des liaisons ioniques, dans les sels par exemple.

Si la distance entre noyaux atomiques diminue, les forces répulsives résultent, dans un premier temps, des forces de répulsion électronique puis des répulsions nucléaires. Ces forces peuvent être prédites par des méthodes de mécanique quantique. Dans le cas d'une modélisation newtonienne ces atomes sont décrits par des masses, la masse du noyau atomique essentiellement, soumises à des forces d'interaction essentiellement d'origine électronique. Les modèles de Modélisation Moléculaire cherchent l'état d'équilibre global par minimisation de l'énergie potentielle de l'ensemble du système, donc de l'énergie interne sans prise en compte de l'énergie thermique. Cet état stable est défini par une minimisation de l'énergie interne, en général avec une méthode de gradient, sans énergie thermique. La distance interatomique entre deux atomes voisins est proche de celle correspondant à leur minimum d'énergie potentielle. Ces modèles permettent de décrire les phases cristallines des métaux et des

Nous présenterons plus en détail la méthode de Dynamique Moléculaire qui permet de mieux comprendre la dynamique à l'échelle moléculaire, le lien avec la thermodynamique et la prédiction des propriétés, qui peuvent être comparées aux données expérimentales macroscopiques.

3 DYNAMIQUE MOLECULAIRE

3.1 PRINCIPES DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Nous avons vu que les atomes sont soumis à une énergie potentielle, d'interaction avec les autres atomes, et à une énergie cinétique, qui donne la température. A tout instant, l'énergie totale du système atomique, ou énergie interne, est la somme des énergies cinétiques et potentielles de tous les atomes. Chaque atome comporte trois composantes de position et trois composantes de vitesse, soit six degrés de liberté. L'énergie cinétique instantanée de chaque atome est $\frac{1}{2} m \cdot v^2$, où m est la masse atomique et v sa vitesse instantanée. La température est définie par :

$$T = \frac{2}{(3N - N_c)k_B} \sum_1^N \frac{1}{2} m v^2 \quad [1]$$

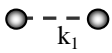
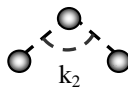
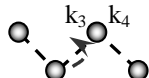
où $3N - N_c$ est le nombre de degrés de liberté de la vitesse, N_c est le nombre total de contraintes internes indépendantes. N_c est compris entre 3 et 6 si les translations et rotations globales sont empêchées. Dans les milieux denses correspondant aux matériaux, le calcul est effectué sur un volume élémentaire représentatif, auquel sont appliquées des conditions de triple périodicité. Le matériau devient alors infini, avec une infinité de cellules fantômes identiques à la cellule dans laquelle sont effectuées les simulations. Dans cette cellule, chaque interaction se comporte comme un oscillateur dont la fréquence propre correspond à la vibration des atomes. Le système est donc constitué par un ensemble d'oscillateurs couplés. Il est connu depuis Poincaré que la dynamique d'un système comprenant plus de deux masses ponctuelles couplées n'est pas déterministe et dépend fortement des conditions initiales. Par conséquent, l'évolution d'un système comportant plusieurs milliers ou millions d'atomes donnera une des évolutions possibles, sachant qu'il n'y a pas un chemin unique d'évolution. Par ailleurs, le schéma d'intégration doit être réversible dans le temps, si le signe des vitesses est changé les atomes doivent parcourir le trajet en sens inverse.

Au cours d'une simulation, même si l'organisation du matériau évolue, l'énergie totale du système n'évolue pas. Il y a conservation de l'énergie interne avec conversion partielle de l'énergie potentielle en énergie cinétique, le changement d'organisation s'effectue avec un changement de température. Cette condition ne correspond pas forcément à celle dans laquelle s'effectuent les expériences. En effet, très souvent la température et la pression sont imposées et non pas l'énergie interne. Par conséquent il faut définir un ensemble thermodynamique et une modification du mode de résolution numérique afin que la température et la pression soient imposées, c'est le rôle affecté aux thermostats et barostats qui vont réguler la vitesse des atomes. Les différentes propriétés sont alors calculées en même temps durant la simulation : son organisation, son énergie totale et chacune de ses composantes, la cinétique d'évolution, les statistiques de ces données ainsi qu'une réponse mécanique, s'il y a lieu.

3.2 RESOLUTION DU MODELE

3.2.1 Choix d'un champ de force

Le champ de force dépend de la nature du matériau simulé, car il contient toutes les données physiques caractérisant les atomes et éventuellement leur chimie. Les atomes constituant les molécules organiques sont soumis à des liaisons moléculaires covalentes et des interactions intermoléculaires. Chaque atome, dont la masse est fixée (carbone : 12 g/mol, hydrogène : 1g/mol), est soumis à trois types de potentiels intramoléculaires pour décrire les liaisons covalentes, nous prendrons ici une forme harmonique des potentiels :

Elongation	$U_e = k_1 (r - r_0)^2$	
Angle de valence	$U_v = k_2 (\theta - \theta_0)^2$	
Angle dièdre	$U_d = k_3 \{1 - \cos [k_4(\phi - \phi_0)]\}$	

où r_0 , θ_0 et ϕ_0 sont respectivement les distance, angles de valence et dièdre d'équilibre. Ces valeurs sont connues et dépendent de la nature des atomes et du type de liaison. Les forces dérivant de potentiels harmoniques sont

indépendantes de la déformation, dont la raideur des ressorts est définie par les paramètres k_1 , k_2 , k_3 et k_4 , lorsque les atomes s'écartent de leur position d'équilibre en particulier sous l'effet de l'énergie cinétique. Ces constantes dépendent également de la nature et de la valence des atomes. Des potentiels plus complexes et plus réalistes, tels que le potentiel de Morse, induisent une dissymétrie entre la traction et la compression des liaisons ou des angles (Figure 1).

Figure 1 : Energie potentielle d'une liaison en fonction de la distance pour un modèle harmonique (—) et un potentiel de Morse (----)

Les potentiels de van der Waals sont les potentiels intermoléculaires qui agissent entre atomes non directement liés car n'appartenant pas à la même molécule ou parce qu'ils sont trop éloignés sur la même molécule pour être impliqués dans une liaison covalente. Le modèle le plus classique est le modèle de Lennard-Jones 6-12 avec une variante plus réaliste proposée par Buckingham (Figure 2).

Modèle de Lennard-Jones 6-12 :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad [2]$$

Modèle de Buckingham :

$$U(r) = A \cdot \exp\left(\frac{r}{r_0}\right) - \frac{B}{r^6} \quad [3]$$

Ce sont des potentiels très dissymétriques faiblement attractifs

$$U(r) = \epsilon \left\{ \sum_{i < j} \left(\frac{a}{r} \right)^n - C \sum_i \left[\sum_j \left(\frac{a}{r} \right)^m \right]^{1/2} \right\} \quad [4]$$

où les paramètres ϵ et a dépendent de la nature des atomes, et m et n doivent être les mêmes pour tous les atomes d'un alliage. Le premier terme, d'attraction, est complété par un terme de répulsion imposant une densité maximale locale limite.

3.2.2 Résolution mécanique

Les interactions de paires ne s'appliquent qu'à des distances où les atomes interagissent. Hormis les interactions électrostatiques, les interactions de van der Waals ont la plus grande portée, limitée à environ 1 nm. Tous les calculs d'interactions s'effectuent, pour chaque atome, avec les atomes compris dans la sphère centrée sur cet atome. Comme la résolution s'effectue sur un volume élémentaire qui est reproduit à l'infini dans les trois dimensions de l'espace avec des cellules fantômes, les atomes ne doivent pas interagir avec eux-mêmes dans les cellules fantôme. Cette condition impose que les dimensions de la cellule doivent être supérieures au diamètre de la sphère d'interaction, soit 2 nm.

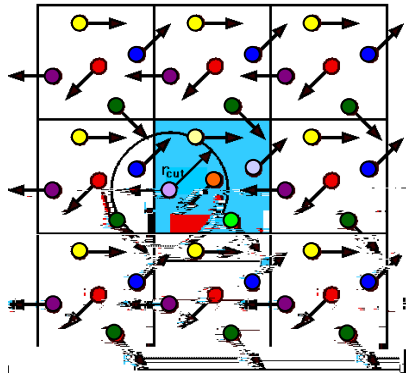


Figure 3 : Volume de contrôle associé aux conditions de triple périodicité

Chacun de ces atomes vibre sous l'action de ces interactions comme n'importe quel oscillateur. Dans les molécules organiques, la fréquence la plus élevée est celle de la liaison C-H du fait de la faible masse de l'hydrogène. Elle est de 10^{14} Hz, ce qui correspond à la bande d'absorption infrarouge à $3,43 \mu\text{m}$. Pour décrire une période de 10^{-14} s, il faut prendre un pas de temps Δt au moins dix fois plus court, soit 10^{-15} s, une femtoseconde. Par conséquent une simulation comportant un million de pas de calcul permettra de décrire une durée réelle d'une nanoseconde.

Pour chaque pas de calcul, la vitesse est calculée avec un schéma de différences finies semi-implicites réversible dans le temps. Le schéma standard a été proposé par Verlet [Verlet]

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{f(t)}{m} \cdot \Delta t \quad [5]$$

où l'accélération est déduite de la force $f(t)$ dérivée du potentiel suivant la direction de déplacement et de la masse m de l'atome, v est la vitesse et Δt l'incrément de temps. La nouvelle position est déduite de la vitesse :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t \quad [6]$$

la vitesse $v(t)$ est simplement obtenue par moyenne des vitesses de l'équation [5] :

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad [7]$$

Les vitesses et les positions sont connues aux mêmes instants ce qui permet de calculer les énergies cinétique et potentielle et donc l'énergie totale. L'énergie totale étant conservée, il s'agit d'un ensemble thermodynamique NVE où le nombre d'atomes N , le volume V et l'énergie interne E sont imposées.

Les expériences sont réalisées essentiellement à température imposée. La pression est généralement imposée et plus rarement le volume. Il faut donc changer d'ensemble thermodynamique en régularisant la température, donc les vitesses moyennes des atomes en utilisant un thermostat virtuel qui modifie les équations [5] à [7] en appliquant un terme de frottement sur le déplacement des atomes. L'énergie gagnée ou perdue par le milieu est calculée, elle correspond à un échange avec le monde extérieur. De même la pression peut être régulée en laissant varier le volume et en régulant les vitesses avec un barostat. Les simulations réalisées à pression et température imposées, correspondent à un ensemble thermodynamique de Gibbs (NPT).

4 RESULTATS DE SIMULATIONS DE METAUX ET POLYMERES

Les simulations sont réalisées par étapes successives pour prédire le comportement lors d'un chauffage, d'un refroidissement, d'une mise en pression ou par application d'une déformation ou d'une contrainte.

4.1 ETAT D'EQUILIBRE PAR MECANIQUE MOLECULAIRE

La mécanique moléculaire est le modèle le plus simple. Il permet de prédire l'organisation d'équilibre de cristaux à 0K. Ainsi les molécules de paraffines linéaires, de faible masse (moins de 50 carbones), cristallisent sous une phase qui dépend de leur nombre de carbones. Celles incluant un nombre pair de carbones cristallisent en phase monoclinique alors qu'avec un nombre impair elles cristallisent en phase orthorhombique [Schaerer]. Un ensemble de 30 molécules comportant 20 atomes de carbone (eicosane) initialement positionnées en phase orthorhombique, dans un volume avec une condition de triple périodicité, s'organisent après minimisation en phase monoclinique. Le nombre de molécules est nécessaire pour que la taille du système soit supérieure à 1 nm, distance limite des interactions de van der Waals.

4.2 ETAT D'EQUILIBRE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

La même simulation réalisée par dynamique moléculaire, à température (300K) et pression contrôlées, se produit en moins de 50 picosecondes (50 000 pas de 1 femtoseconde). Elle montre un basculement d'ensemble des molécules pour former un cristal monoclinique (Figure 4).

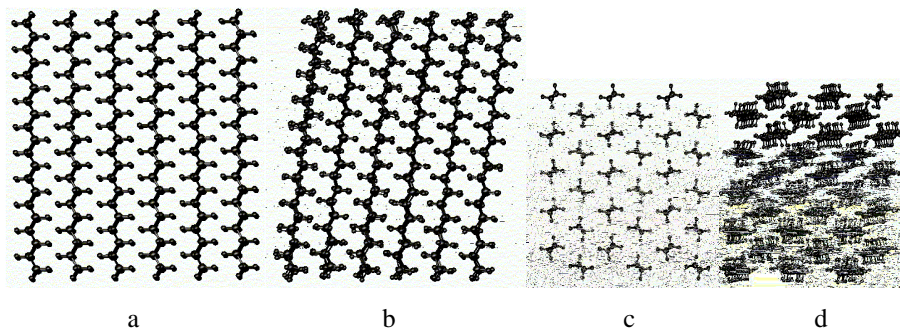


Figure 4 : Recherche d'un état d'équilibre monoclinique (b et d) à partir d'un état initial orthorhombique (a et c) de 30 molécules d'eicosane ; a et b : vues de côté ; c et d : vues perpendiculairement au plan de base [Dehaudt]

La transformation coordonnée correspond à une transformation martensitique. Elle se produit avec un changement de volume et de forme. De telles transformations se produisent dans les métaux et sont également simulées, au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

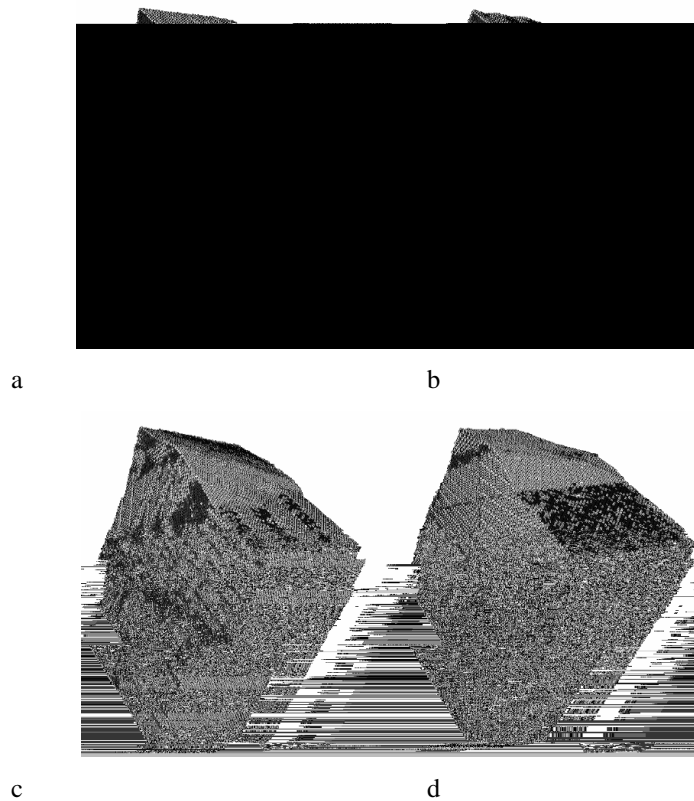


Figure 5 : Transformation martensitique d'un alliage $Fe_{80}Ni_{20}$ d'une austénite (sombre) vers une martensite (clair) à 50K ; a, 3ps ; b, 21ps ; c, 33ps ; d, 60ps [Kadau]

Le changement de couleur de la Figure 5 traduit la transition progressive à partir de la surface et des coins du cristal de la phase austénite, en domaines martensitiques séparés par des macles. Le changement de phase s'accompagne également de changements de volume et de géométrie qui vont avoir des conséquences similaires à l'échelle macroscopique.

4.3 PREDICTION DE LA FUSION PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Chacun des états d'équilibre peut être simulé sur des paliers de température croissants pendant des temps imposés, ce qui permet de définir une vitesse moyenne de chauffage. Il est possible d'analyser l'évolution morphologique du matériau, de son énergie et d'autres paramètres d'analyse de la dynamique. Nous l'illustrerons avec les mêmes molécules d'eicosane [Dehaut].

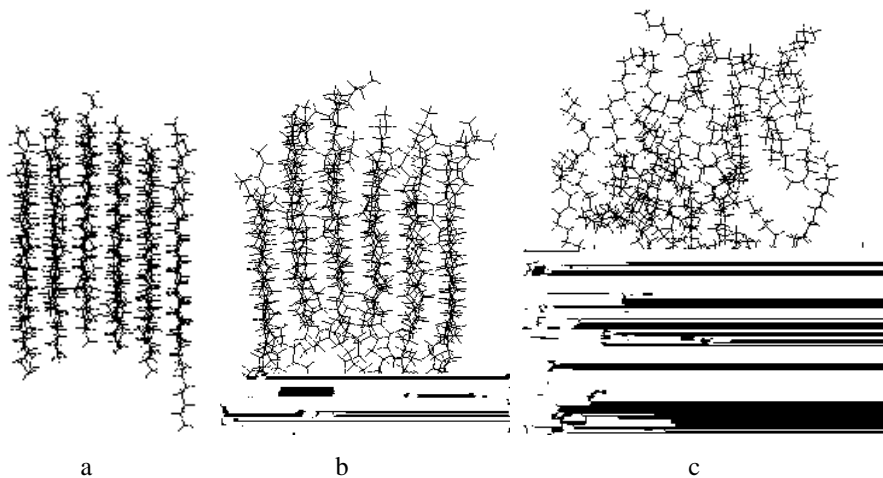


Figure 6 : Fusion progressive du cristal d'eicosane a, cristal (150°C) ; b, fondu orienté (300°C) ; c, fondu (350°C)

La Figure 6 montre que la fusion s'effectue en deux étapes : le glissement des molécules le long de la chaîne puis une désorientation des molécules. Cette perte d'organisation se traduit également par une variation d'énergie qui est due à la capacité calorifique, la dérivée de l'énergie par rapport à la température (C_p), à laquelle se superpose la chaleur latente de fusion, décomposée en deux étapes visualisées sur la Figure 7. Cette étape transitoire de glissement a été quelquefois décrite dans la littérature, mais est difficile à mettre en évidence car c'est un phénomène transitoire très rapide.

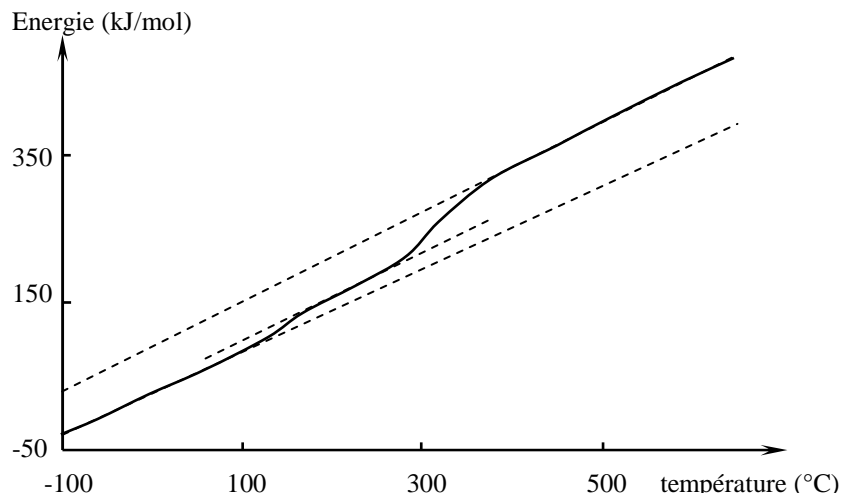


Figure 7 : Evolution de l'énergie lors des étapes de fusion au cours d'un chauffage. Chaque étape est repérée par ----- donnant la capacité calorifique

Ces méthodes permettent également de prédire de nombreux phénomènes tels que la cristallisation, la diffusion, et les propriétés mécaniques en traction compression ou cisaillement des matériaux, ainsi que la compressibilité des matériaux.

5 CONCLUSION

Les méthodes de dynamique moléculaire permettent de prédire le comportement des matériaux par résolution des équations de la mécanique de Newton. Les potentiels d'interaction contiennent toutes les informations sur la physique et la chimie des atomes. Une résolution temporelle associée à un ensemble thermodynamique permet de prédire la cinétique d'évolution du matériau. Chacune des étapes peut être analysée en considérant :

- l'organisation du matériau : amorphe, cristallin (phase, paramètres de maille) ;
- l'énergie interne et chacune des composantes de cette énergie (cinétique, distance, angles de liaison et dièdre, van der Waals). Ces données ne sont pas accessibles individuellement expérimentalement.
- Les distributions définissant la statistique d'organisation des matériaux désordonnés.

C'est la prédiction simultanée de cet ensemble de propriétés qui permet de les confronter à des résultats expérimentaux obtenus par un ensemble de méthodes indépendantes. De plus, elles donnent directement accès à des informations qui, expérimentalement, sont parfois accessibles très indirectement ou uniquement sous forme de moyennes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

M.P. Allen, D.J. Tildesley, « *Computer simulation of liquids* », Oxford Science Publications, New York (1987)

- E. Dehaudt**, « *Fusion et cristallisation de paraffines et polyéthylènes, prediction par dynamique moléculaire* », Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2001)
- M.W. Finnis, J.E. Sinclair**, « *A simple empirical N-body potential for transition metals* », *Philosophical Magazine A*, 50, 1 (1984) 45-55
- D. Frenkel, B. Smit**, « *Understanding molecular simulation, from algorithms to applications* », Academic Press, New York (1996)
- K. Kadau, P. Entel, T.C. Germann, P.S. Lomdahl, B.L. Holian**, « *Large-scale molecular-dynamics study of the nucleation process of martensite in Fe-Ni alloys* », *Journal de Physique IV*, 11 (2001) 8-17
- A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner**, « *Properties of pure normal alkanes in the C₁₇ to C₃₅ range* », *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 2017-2019
- A.P. Sutton, J. Chen**, « *Long-range Finnis-Sinclair potentials* », *Philosophical Magazine Letters*, 61, 3 (1990) 139-146
- L. Verlet**, « *Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamics of Lennard-Jones molecules* », *Physical Review*, 159 (1967) 98