

Sommaire

Chapitre 1 Les alliages métalliques amorphes

1. 1 Introduction Générale.....	2
1. 2 Concept de base sur les verres et les verres métalliques.....	4
1. 2. 1 Les verres et les verres métalliques (définition).....	4
1. 2. 2 Formabilité des verres métalliques.....	6
1. 2. 3 Critère de formabilité des verres.....	7
1. 2. 3. 1 La température de transition vitreuse réduite (T_{rg}).....	7
1. 2. 3. 2 Principe de confusion.....	8
1. 2. 3. 3 Critère de différence de taille atomique.....	9
1. 2. 3. 4 Critère de concentration.....	9
1. 2. 3. 5 Considération de base sur les diagrammes de phases.....	10
1. 3 Techniques expérimentales.....	11
1. 3. 1 Méthodes de préparation des matériaux métalliques Amorphes.....	11
1. 3. 2 Trempe rapide.....	12
1. 3. 2. 1 Aspect cinétique.....	12
1. 3. 2. 2 Conditions d'amorphisation.....	13
1. 3. 2. 3 Compositions amorphisables.....	14
1. 3. 3 Dispositif de trempe rapide.....	14
1. 3. 3. 1 Les appareils à piston (splat-cooling).....	14
1. 3. 3. 2 Méthode des laminoirs.....	14
1. 3. 3. 3 Méthode à effet centrifuge.....	15
1. 3. 3. 4 Méthode du melt drag.....	15
1. 3. 3. 5 Méthode du melt extraction.....	15

Chapitre 2 Méthode de la dynamique moléculaire

2. 1 Introduction.....	18
2. 2 Principe de la dynamique moléculaire.....	20
2. 3 Equations du mouvement.....	20
2. 4 Algorithmes.....	22
2. 5 Le choix d'un algorithme d'intégration	23
2. 6 Conditions Périodiques	24
2.7 Méthodes d'optimisation.....	26
2. 7. 1 Rayon de coupure et Liste de Verlet.....	26
2. 7. 2 Méthodes des cellules.....	28
2. 8 Potentiel.....	29
2. 9 Ensembles statistiques.....	30
2. 9. 1 Algorithme d'Andersen.....	31
2. 9. 2 Algorithme de Nosé-Hoover.....	32
2. 10 Implémentation de la dynamique moléculaire.....	33
2. 11 Déroulement des simulations de la dynamique moléculaire.....	34
2. 12 Vérification du code	36
2. 12. 1 Conservation de l'énergie totale.....	37

Chapitre 3 Développement d'un Potentiel Interatomique

3. 1 Introduction.....	39
3. 2 Potentiels à deux corps.....	40
3. 3 Potentiels à trois corps.....	41
3. 4 Potentiel À N-corps.....	42
3. 4. 1 Potentiel de type Tersoff-Brenner.....	42
3. 4. 2 Méthode de l'atome "immergé" (EAM).....	43
3. 5 Model utilisé dans ce travail de thèse.....	44
3. 5. 1 Approximation du second moment des liaisons fortes (TB- SMA).....	44
3. 5. 2 Calcul des paramètres du potentiel.....	45
3. 5. 3 Equilibration du système cristallin.....	46
3. 5. 3. 1 Cas du Nickel pure (cfc).....	46
3. 5. 3. 2 Cas du Zirconium pure (hcp).....	50
3. 5. 3. 3 Cas d'un Alliage Binaire de différentes concentrations.....	56

Chapitre 4

Propriétés thermodynamiques

4. 1 Métal de transition pure.....	58
4. 1. 1 Cas du Nickel (Ni).....	58
4. 1. 1. 1 Amorphisation et recristallisation du Ni pure.....	60
4. 1. 2 Cas du Zirconium (Zr).....	67
4. 1. 2. 1 Amorphisation et recristallisation du Zr pure.....	68
4. 2 Alliages binaires de différentes concentrations.....	72
4. 2. Cas d'un l'alliage binaire NiZr_2	72
4. 2. 2 Cas d'un l'alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	79

Chapitre 5

Propriétés structurales

5. 1 Introduction.....	86
5. 2 Fonctions de distributions radiales.....	86
5. 3 Le nombre de coordination.....	88
5. 4 Facteur de structure	88
5. 5 Résultats et Discussions.....	90
5. 5. 1 Fonction de distribution radiale (RDF) pour un corps pure.....	90
5. 5. 1. 1 Cas du Nickel (Ni).....	90
5. 5. 1. 2 Cas du Zirconium (Zr).....	94
5. 6 Fonction de distribution radiale globale et partielle pour un Alliage binaire à deux Concentrations.....	99
5. 6. 1 Cas de l'alliage binaire NiZr_2	99
5. 6. 1. 1 Fonction de distribution radiale globale (RDF).....	99
5. 6. 1. 2 Fonction de distribution radiale partielle (PRDF).....	104
5. 6. 1. 3 Facteur de structure statique.....	110
5. 6. 2 Cas de l'alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	112
5. 6. 2. 1 Fonctions de distributions radiales.....	112
5. 6. 2. 2 Fonctions de distributions radiales partielles.....	118
5. 7 Conclusion générale.....	123

Annexe A

A. 1 Méthode de calcul de la dynamique moléculaire classique.....124

Annexe B

B. 1 *Calculs des constantes élastiques*.....130

B. 1. 1 Définitions.....130

B. 1. 1. 1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes

<i>Elastiques.....</i>	<i>130</i>
------------------------	------------

B. 1. 1. 2 Tenseur des constantes et équilibre mécanique.....131

B. 1. 1. 3 Notation de Voigt.....131

B. 2 Constantes élastiques pour les phases du Nickel (cfc) et du Zirconium (hcp).....133

B. 2. 1. Cristal à symétrie hexagonale.....133

B. 2. 1. 1 Tenseur des constantes élastiques.....133

B. 2. 1. 2 Déformation.....134

B. 2. 2. Cristal à symétrie cubique à face centré.....136

B. 2. 2. 1 Tenseur des constantes élastiques.....136

B. 2. 2. 2 Déformation.....136

Références 138

Liste des Figures

Chapitre 1

1. 1 Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b) ; analogie à deux dimensions.....	3
1. 2 Variation du volume (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température T <i>Au cours du processus d'échauffement et de refroidissement.....</i>	5
1. 3 Logarithme du taux de nucléation (en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), $\log I_v$, en fonction de la température <i>Réduite, T_r calculer à des différentes valeurs de température de transition vitreuse</i> <i>Réduite T_{rg}</i>	8
1. 4 Diagramme de phase du système binaire Ni-Zr	11
1. 5 Appareil de trempe rapide imaginé par P. Duwez.....	12
1. 6 Diagramme temps-température-transformation(TTT), et diagramme correspondant <i>De transformation en refroidissement continu (TRC) pour l'amorphisation par trempe</i> <i>Rapide du Nickel et de différents alliages. Les courbes sont calculées pour une fraction</i> <i>Volumique de germe cristallin de 10^{-6}</i>	13
1. 7 Schéma des dispositifs de trempe rapide.....	15
1. 8 Dispositif de trempe par melt-spinning.....	16

Chapitre 2

2. 1 Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un Instant t à un Instant $t + \delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous forme vitesse.....	23
2. 2 Conditions périodiques pour une boîte de simulation en deux dimensions.....	25
2. 3 Sphère de troncature des interactions liée à r_c et de la liste des particules voisines, liée À r_v , de la molécule	27
2. 4 Représentation d'une boîte de simulation découpée par la méthode des cellules À deux dimensions. Les cellules notées prime sont déduites des conditions Périodiques.....	28

Chapitre 3

3. 1	Variation du potentiel interatomique du Nickel en fonction de la distance interatomique	
	Cas d'un rayon de coupure de $4.65\text{\AA}$	45
3. 2	Variation de l'énergie de cohésion du Ni en fonction du : a) le paramètre de maille a,	
	b) le volume V.....	47
3. 3	Variation de l'énergie élastique en fonction des différentes contraintes :	
	a) déformation par cisaillement : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait) ;	
	b) déformation par allongement : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait).....	49
3. 4	Variation de l'énergie élastique du Ni en fonction du volume V pour Une déformation par	
	Dilatation : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait)	49
3. 5	Variation de l'énergie de cohésion du Zr pure en fonction du :a) paramètre de maille a,	
	b) paramètre de maille c, c) volume V.....	52
3. 6	Variation de l'énergie élastique du Zr en fonction du volume V pour une Déformation	
	par dilatation : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait).....	53
3. 7	Variation de l'énergie élastique du Zr en fonction des différentes Contraintes :	
	Nos calculs (petits cercles), ajustement (trait), a) par cisaillement, b) par dilatation,	
	c) par allongement suivant l'axe xy, d) par allongement suivant l'axe z	55

Chapitre 4

4. 1	Structure Cristalline (cfc) de 864 atomes de Nickel (Ni) à 300K.....	59
4. 2	Structure Amorphe liquide de 864 atomes du Nickel à 2500K.....	60
4. 3	Variation du Volume V (a) et de l'énergie potentielle E_p (b) de la maille de	
	Simulation en fonction de la température T pour le Nickel pure au cours	
	D'échauffement et du refroidissement.....	62
4. 4	Variation du volume V en fonction du temps de simulation pendant Le processus	
	D'échauffement, pour une vitesse de 12.5k/ps.....	63
4. 5	Variation du volume V en fonction du temps de simulation pendant Le processus de	
	Refroidissement, pour une vitesse de 2k/ps.....	64
4. 6	Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de cristallisation.	
	Pour le Nickel. (a) le Volume (b) l'énergie potentielle.....	65
4. 7	Vitesse de refroidissement $\Delta T/\Delta t$ en fonction de la température de cristallisation T_c pour	
	le Ni pure.....	66
4. 8	Structure cristalline du Zirconium (Zr) de 432 atomes à 300K.....	67
4. 9	Structure amorphe liquide du Zirconium (Zr) de 432 atomes à 2500K.....	68

4. 10	Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température	
	<i>T pour le Zr pure au cours d'échauffement et du refroidissement.....</i>	69
4. 11	Variation du Volume V en fonction du temps de simulation du Zr pure	
	a) pendant l'échauffement à une vitesse de 12.5K/ps,	
	b) pendant le refroidissement à une vitesse de 2K/ps.....	70
4. 12	Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T	
	<i>Pour le Zr pure pendant l'échauffement et le refroidissement, à trois vitesses (2K/ps,</i>	
	<i>4K/ps et 12.5K/ps).....</i>	71
4. 13	Vitesse de refroidissement $\Delta T/\Delta t$ en fonction de la température de cristallisation T_c	
	<i>Pour le Zr pure.....</i>	72
4. 14	Structure cristalline de l'alliage binaire NiZr₂ de 768 atomes, dont 256 atomes de Ni	
	<i>(Marron) et 513 atomes de Zr (orange).....</i>	73
4. 15	Structure amorphe de l'alliage binaire NiZr₂ de 768 atomes, dont 256 atomes de Ni	
	<i>(Marron) et 513 atomes de Zr (orange) à 2500K.....</i>	74
4. 16	Variation du volume V de la maille de simulation en fonction de la température T	
	<i>Pour l'alliage binaire NiZr₂ au cours d'échauffement et du refroidissement.....</i>	75
4.17	Variation du Volume V en fonction du temps de simulation de l'alliage binaire NiZr₂ à	
	<i>Une vitesse de refroidissement de 12.5K/ps, a) pendant l'échauffement,</i>	
	<i>b) pendant le refroidissement.....</i>	76
4. 18	Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T	
	<i>Pour l'alliage binaire NiZr₂ pendant l'échauffement et le refroidissement,</i>	
	<i>à trois vitesses (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).....</i>	77
4. 19	Variation de l'énergie potentielle E_p de la maille de simulation en fonction	
	<i>De la température T pour l'alliage binaire NiZr₂ pendant l'échauffement et le</i>	
	<i>Refroidissement, à trois vitesses (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).....</i>	78
4. 20	Structure cristalline de l'alliage binaire Ni_{0.5}Zr_{0.5} de 1344 atomes, dont 672 atomes	
	<i>Pour chaque type d'atome, Ni (marron) et Zr (orange).....</i>	79
4. 21	Structure amorphe de l'alliage binaire Ni_{0.5}Zr_{0.5} de 1344 atomes, dont 672 atomes	
	<i>Pour chaque type d'atome Ni (marron) et Zr (orange) à 1900K.....</i>	80
4. 22	Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T	
	<i>Pour l'alliage binaire Ni_{0.5}Zr_{0.5} au cours d'échauffement et de refroidissement.....</i>	81
4. 23	Variation du Volume V en fonction du temps de simulation de l'alliage binaire	
	<i>Ni_{0.5}Zr_{0.5} a) pendant l'échauffement à une vitesse de 12.5K/ps. b) pendant</i>	
	<i>Le Refroidissement à une vitesse de 2K/p.....</i>	82

4. 24	<i>Variation du Volume V (a) et de l'énergie potentielle E_p (b) de la maille de Simulation en fonction de la température T, pour l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ pendant L'échauffement et le Refroidissement, à trois vitesses (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).....</i>	84
--------------	---	-----------

Chapitre 5

5.1	<i>Principe du calcul de la fonction de distribution de paires : à partir d'une Particule, on détermine le nombre de paires situées dans les couronnes.....</i>	87
5. 2	<i>Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$, de la structure du Ni pure obtenue à partir du cycle d'échauffement et du refroidissement à des différentes vitesses de Refroidissements et à a) 300K, b) 1600K, c) 2000K et d) 2100K.....</i>	92
5. 3	<i>Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$ de la structure du Ni pure à des différentes températures au cours d'un processus, a) d'échauffement et b) de refroidissement.....</i>	94
5. 4	<i>Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$, de la structure du Zr pure obtenue à partir d'un processus d'échauffement et de refroidissement à des différents taux de Refroidissements, et à a) 300K, b) 1300K, c) 2000K et d) 2500K.....</i>	96
5. 5	<i>Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$ de la structure du Zr pure à des Différentes températures au cours d'un processus, a) échauffement et b) refroidissement.....</i>	98
5. 6	<i>Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $NiZr_2$ pendant le processus D'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 2K/ps. a) 300K, b) 1700 K et c) 1800K.....</i>	101
5. 7	<i>Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $NiZr_2$ pendant le processus d'échauffement Et de refroidissement à des différentes taux de refroidissements (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps). a) 300K, b) 1700 et c) 1800K.....</i>	103
5. 8	<i>Fonction de distribution partielle (PRDF) du $NiZr_2$ pour les différentes paires De liaisons pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à un tau de 2K/ps, a) 300K processus d'échauffement, b) 2500K états liquide, et c) 300K Processus refroidissement.....</i>	105
5. 9	<i>Fonction de distribution partielle (PRDF) du $NiZr_2$ pour des différentes paires Liaisons au cours du cycle de refroidissement à une vitesse de 2K/ps, a) la paire Ni-Ni, b) la paire Ni-Zr, et c) la paire Zr-Zr.....</i>	108
5. 10	<i>Facteur de structure statique en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ à 12.5K/ps Pendant l'échauffement.....</i>	111

5. 11	Facteur de structure statique en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ à 12.5K/ps.....	112
5. 12	Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pendant le processus	
	<i>D'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 12.5K/ps.</i>	
	a) 300K, b) 1300, c)1400K, et d) 1900K.....	114
5. 13	Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pendant le processus	
	<i>D'échauffement et de refroidissement à des différents taux de refroidissements</i>	
	<i>(2K/ps, 4K/ps et 2.5K/ps). a) 300K, b) 1300 et c)1900K.....</i>	17
5. 14	Fonction de distribution partielle (PRDF) du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pour les différentes paires	
	<i>De Liaisons pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à un tau</i>	
	<i>De 12.5K/ps, a) 300K processus d'échauffement, b) 1900K états liquide,</i>	
	<i>Et c) 300K processus de refroidissement.....</i>	120
5. 15	Fonction de distribution partielle (PRDF) du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pour des différentes paires	
	<i>De liaisons au cours du cycle de refroidissement à un taux de 12.5K/ps,</i>	
	a) la paire Ni-Ni, b) la paire Ni-Zr, et c) la paire Zr-Zr.....	122

Liste des Tableaux

Chapitre 1

1. 1 Dimensions maximales et vitesse de refroidissement critique (R_c) de verres métalliques
Massif.....4

Chapitre 3

3. 1 Paramètres du potentiel pour le système NiZr_246
3. 2 Valeurs des paramètres fittées pour Ni pure (cfc), par différentes modèles : notre travail par le modèle des liaisons fortes (TB), les valeurs expérimentales $a(\text{\AA})$ et $E_c(\text{eV})$ à partir De Kittel [30], les constantes élastiques en (Mbar) à partir de Simmon et wang [106], modèle EAM [107], et modèle F.S [108].....50
3. 3 Valeurs des paramètres fittées pour Zr pure (hcp), par différentes modèles : notre travail par le modèle des liaisons fortes (TB), les valeurs expérimentales $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$ et $E_c(\text{eV})$ à partir de Kittel[30], les constantes élastiques en (Mbar) à partir de Simmon et wang [106], modèle EAM [107], modèle des liaisons fortes pour $\beta = \beta_{\text{exp}}$ [109].....56
3. 4 Valeurs des paramètres ajustées pour NiZr_2 (tétragonale) et $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ (Orthorhombique).....57

Chapitre 4

4. 1 Formation de verre (glass) pour le NiZr_2 en fonction de la vitesse de refroidissement...78
4. 2 Formation de verre (glass) pour le $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ en fonction du taux de refroidissements....84

Chapitre 5

5. 1 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour Ni Pure amorphe à une vitesse de refroidissement de 2K/s.....94
5. 2 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour Zr pure amorphe à une vitesse de refroidissement de 2K/ps.....99
5. 3 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour l'alliage NiZr_2 amorphe à Une vitesse de refroidissement de 2K/ps.....103
5. 4 Les positions des pics de la fonction de distribution partielle des paires
De l'alliage NiZr_2 . Une comparaison entre nos calculs, les données expérimentales

(Refs.121 et 122) et d'autres calculs théoriques (Refs. 123).....	109
5. 5 La distance des plus proches voisins d_{ij} et le nombre de coordination N_{ij}	110
5.6 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour l'alliage $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ amorphe à Une vitesse de refroidissement de 2K/ps.....	117
5. 7 Comparaison des positions du premier pic de la fonction de distribution partielle Des paires de l'alliage $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ avec les données expérimentales (Refs.121, 122) Et d'autres calculs théoriques (Refs 121).....	122

Chapitre 1

Les Alliages Métalliques Amorphes

1. 1 Introduction Générale

Le développement d'un nouveau matériau est une activité très importante dans la continuité et la progression de la science et de la technologie. Les alliages métalliques amorphes [1-3] sont l'une des catégories des matériaux qui attire l'attention des chercheurs au cours de ces derniers temps. Ces matériaux sont passés d'un intérêt de recherche de base à un statut de matériaux utilisés dans des diverses applications industrielles. Pour aborder la différence entre matériau amorphe et cristallin, il nous faut tout d'abord clarifier la notion d'ordre. L'ordre existe dans un assemblage d'atomes quand ils ne sont pas assemblés de manière totalement aléatoire, que ce soit par leur nature (ordre chimique) ou par leurs arrangements dans l'espace (ordre géométrique). En conséquence, parmi les trois étapes de la matière, l'état gazeux peut être considéré comme désordonné, l'état liquide présente un ordre à courte distance (amorphe) et l'état solide peut présenter un ordre à courte distance ou à longue distance (solide cristallin).

En générale les alliages métalliques présentent une structure cristalline c'est-à-dire les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille qui est répétée à l'identique suivant un réseau régulier dans les trois directions de l'espace. Ainsi connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translations, on connaît toutes les informations concernant la structure des matériaux, cela veut dire qu'on a un ordre à longue distance.

A l'inverse du cristal, dans l'état amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude, figure (1.1).

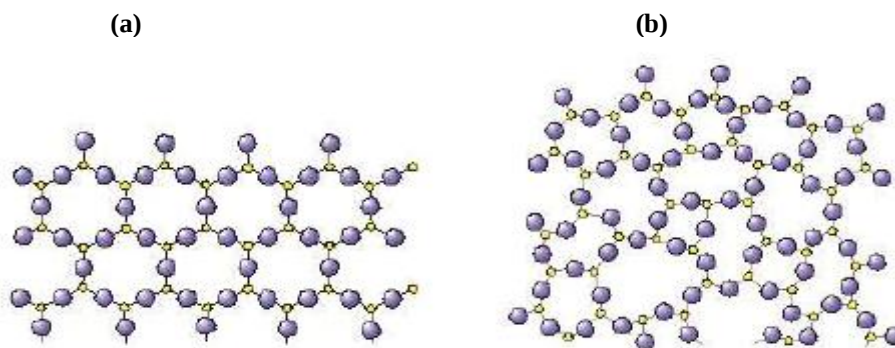


Figure 1. 1 Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b) ; analogie à deux dimensions

Au cours de ces recherches relatives à l'effet de la vitesse de trempe sur les limites de solubilité des alliages binaires P. Duwez en 1960 [4] est considéré comme le premier qui a découvert les matériaux métalliques amorphes. La matière à l'état amorphe était déjà connue depuis longtemps car c'est l'état structural des verres usuels élaborés par refroidissement naturel de mélange d'oxydes fondus, mais c'était la première fois que l'état amorphe était obtenu par refroidissement de composés essentiellement métallique comme $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$. Les propriétés de ces nouveaux matériaux ont été rapidement identifiées, leur originalité a initiée un grand nombre de recherche fondamentales et appliquées.

Les alliages métalliques amorphes contenant les métaux de transitions Fe, Co, Ni comme composant de base possède une dureté deux fois plus grande que celle des alliages cristallins et une haute résistance à la corrosion qui est liée à leur composition chimique. Leur utilisation se trouve en tant que matériaux de renfort dans des composites, pour le renforcement des liants hydraulique ciments et mortiers. Sur le plan magnétique ils présentent des propriétés exceptionnelles, leurs cycles d'hystérésis ayant des champs coercitifs très faibles et des perméabilités élevées. Ils ont aussi des applications dans la construction des transformateurs de puissance [5]. Cependant ces alliages ont l'inconvénient de devenir très fragiles relativement à basse température et vu la difficulté de les obtenir sous forme massique, ils sont souvent fabriqués sous forme de rubans, de fils ou de feuilles [6].

Pour la formation d'une phase amorphe par solidification rapide du liquide (trempe), il est essentielle de contrôler les facteurs favorisant la cristallisation afin d'éviter la nucléation et la croissance de la phase cristalline dans le régime liquide surfondu, entre le point de fusion T_f et la température de transition vitreuse T_g . La production de cette nouvelle classe d'alliage s'est principalement développée à partir des techniques de trempe rapide. Tel que les vitesses de refroidissements sont de l'ordre de 10^4 - 10^5 K/s. En générale, ces vitesses de refroidissements sont atteintes par la solidification rapide du liquide sur un support métallique froid qui limite la géométrie de l'échantillon à des rubans fins de l'ordre de 50 à 100 μm d'épaisseur. Dans quelques systèmes d'alliages, on ne peut pas observer la transition vitreuse lorsque l'alliage amorphe se transforme en phase cristalline avant d'atteindre la température de transition vitreuse. Exceptionnellement l'alliage amorphe à base du Pt et Pd ont une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10^2 - 10^3 K/s et sont amorphes d'une épaisseur de l'ordre de 4mm. Malheureusement, le palladium est un composant très coûteux.

La réalisation d'un alliage métallique amorphe avec de très petites vitesses de refroidissements a été le désir des scientifiques. Il a fallu attendre 15 ans pour que de nouvelles compositions ternaires abaissent la vitesse critique de refroidissement à des valeurs

inférieurs à 10^3 K/s permettant d'obtenir des diamètres critiques de 0.3 mm [7] puis 3mm [8]. Le véritable essor des verres métalliques n'a eu lieu qu'à partir de la fin des années 80 où de nombreux nouveaux systèmes amorphes ont été découverts tel que les alliages à base de Mg [9] puis Zr-Ti-Al [10], La-Ni-Al [11], Zr-Ni-Al-Cu [12], Zr-Ti-Cu-Ni-Be [13], etc... Dans ces systèmes les vitesses de trempe limite descendant jusqu'à 0.1 K/s permettent d'obtenir des échantillons amorphes d'une épaisseur vitrifiable allant jusqu'à 75mm dans le cas de l'alliage Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ [14]. Le Tableau (1.1) donne les valeurs critiques des vitesses de refroidissements et de dimensions pour différents verres métalliques massifs [15].

Systèmes d'alliages	Taille maximale (mm)	R _c (k /s)
L _n – Al – (Cu, Ni)	10	200
Mg – Al – (Cu, Ni)	10	200
Zr – Al – (Cu, Ni)	30	1 - 10
Zr – Ti – Al-(Cu, Ni)	30	1 - 5
Zr – Ti-(Cu, Ni)-Be	30	1 – 5
Fe – (Al, Ga) – (P, C, B, Si)	3	400
Pd – Cu – Ni - P	75	0.1
Fe – (Co, Ni) – (Zr, Hf, Nb)- B	6	200
Ti – Ni – Cu – Sn	6	200

**Tableau 1. 1 Dimensions maximales et vitesse de refroidissement critique (R_c)
De verres métalliques massifs [15].**

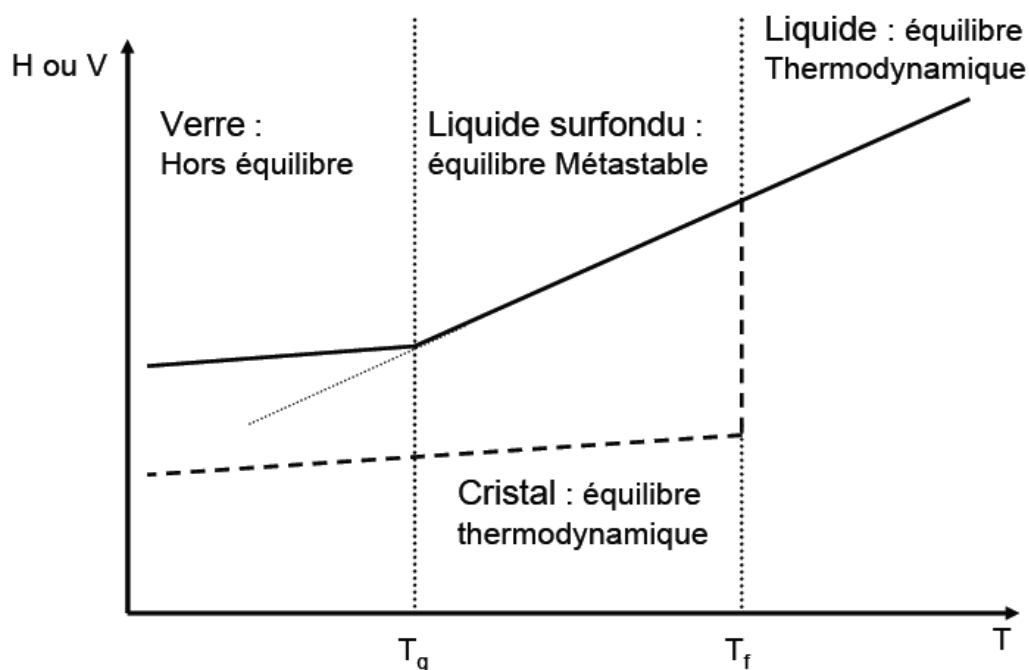
1. 2 Concept de base sur les verres et les verres métalliques

1. 2. 1 Les verres et les verres métalliques (définition)

Un verre est un solide amorphe qui ne possède pas une longue périodicité comme le cas d'un cristal. L'obtention d'un alliage sous forme de verre exige le contrôle des facteurs favorisant la cristallisation. En générale, lorsque un liquide est refroidi à partir d'une haute température, il peut se cristalliser à la température de fusion T_f ceci résulte en une décroissance brusque du volume.

Un liquide qui peut être au-dessous de la température de fusion sans se cristalliser est appelé liquide surfondu (Supercooled). En refroidissant de plus en plus le liquide à une température plus basse, la constante de diffusion diminue, la viscosité augmente [16] et les

molécules bougent de plus en plus lentement. A quelques températures plus basse le mouvement des molécules est tellement lent qu'elles n'ont pas la chance de se réarrangées, tandis que ce réarrangement est nécessaire pour le liquide de trouver le volume d'équilibre pour cette température. Les expérimentateurs observent que le volume V commence a dévié de sa valeur d'équilibre à partir de ce point. A une température qui n'est pas très basse de la dernière, l'échelle de temps pour le réarrangement moléculaire devient très long comparativement à l'échelle de temps observé par les expérimentateurs. Dans ce cas, la structure de ce matériau est brisée et on a un verre (glass) [17] figure (1.2).



*Figure 1. 2 Variation du volume (V) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température T [17].
Au cours du processus d'échauffement et de refroidissement.*

Un verre peut être aussi défini comme un liquide refroidi après sa température de transition vitreuse. La transition vitreuse ressemble à une phase de transition du second ordre, mais ce n'est pas exactement une phase de transition dans le sens thermodynamique. La différence entre un liquide et un verre apparaît plus cinétiquement que thermodynamiquement. Le verre d'après sa définition n'est pas une phase d'équilibre.

Pour la plupart des métaux et des alliages, l'état d'équilibre à la température ambiante est une phase cristalline ou un mélange de phase cristalline [18]. Dans la plus part des cas, si la périodicité à long terme n'est pas détectée au-delà d'une échelle de 1–2nm, le solide peut être considéré comme un verre. Le verre n'est pas un solide thermodynamiquement stable, il

peut avoir une excellente métastabilité [19]. Pour cette raison, le verre a une tendance de se transformer en une forme cristalline stable par le processus de cristallisation.

Par définition, la température de transition vitreuse T_g est celle où la chaleur spécifique augmente en chauffant le solide, on peut la définir aussi comme la température à laquelle un liquide refroidi atteint sans se cristalliser une viscosité de 10^{13} poise. Cette valeur spécifique de viscosité a été choisie arbitrairement pour faire la distinction entre un liquide visqueux et un solide. Pendant les cycles de refroidissement et d'échauffement d'un matériau, la transition vitreuse est réversible, si la valeur de la vitesse de refroidissement $[\frac{\Delta T}{\Delta t}]_c$ est égale à celle de la vitesse d'échauffement $[\frac{\Delta T}{\Delta t}]_H$. Si $[\frac{\Delta T}{\Delta t}]_H \gg [\frac{\Delta T}{\Delta t}]_c$, la transition vitreuse est atteinte à une haute température au cours d'échauffement (T_g^H) qu'au cours du refroidissement (T_g^C). De l'autre côté, si $[\frac{\Delta T}{\Delta t}]_H \ll [\frac{\Delta T}{\Delta t}]_c$, la transition vitreuse apparaît à une basse température pendant l'échauffement que pendant le refroidissement [11].

1. 2. 2 Formabilité des verres métalliques

Les verres métalliques peuvent être formés au cours d'un refroidissement continu du liquide et cela à partir d'une température plus haute que la température vitreuse [20,21].

Pour éventuellement former un verre au cours d'un refroidissement continu, le liquide doit réussir à briser la cristallisation. Logiquement, si le liquide est refroidi instantanément de T_f à T_g en utilisant une vitesse de refroidissement infiniment grande, il n'aura pas suffisamment le temps pour réaliser la cristallisation et le liquide se transforme directement en verre. Il existe une infinité de valeurs critiques de vitesses de refroidissements R_c pour chaque liquide. Le liquide peut former un verre si et seulement si la vitesse de refroidissement actuelle est plus grande que celle de R_c . la vitesse de refroidissement dépend de la thermodynamique et le cinétique de cristallisation et elle peut varier d'un liquide à un autre. Par exemple un liquide qui est composé à partir de plusieurs éléments, $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ a une vitesse critique R_c de l'ordre de 1,4 K/s [22], par contre un alliage binaire liquide $Zr_{65}Be_{35}$ a une vitesse de refroidissement critique R_c de l'ordre de 10^7 K/s [23]. On peut considérer que la vitesse de refroidissement critique R_c et un facteur de jugement pour la formabilité des verres [glass forming ability (GFA)].

1. 2. 3 Critère de formabilité des verres

Des études précédentes ont montrées que les alliages métalliques remplissant les critères suivants ont une grande probabilité à former un verre (GFA) pour, des vitesses de refroidissement relativement basses.

- ❖ Le nombre de composants dans le système en question doit être supérieur à trois.
- ❖ La différence de rapports de taille atomique parmi les constituants de base est supérieure à 12 %.
- ❖ L'enthalpie du mélange est négative.
- ❖ Leurs compositions est proche d'un eutectique profond

1. 2. 3. 1 La température de transition vitreuse réduite (T_{rg})

Juste après la découverte du premier verre métallique ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$) en 1960, Turnbull [24] propose que le verre peut se former facilement à partir du liquide, avec une grande température de transition vitreuse réduite ($T_{rg} = \frac{T_g}{T_f}$), où T_g et T_f sont respectivement la température de transition vitreuse et la température de fusion. Des recherches de Turnbull conduit au fait que la vitesse de nucléation cristalline diminue quand le degré de surfusion $\Delta T = T_f - T$ augmente [25,26]. L'évolution de la vitesse de germination est donnée par :

$$I_v = \frac{K_n}{\eta} \exp \left(\frac{-b\alpha_n^3\beta_n}{T_r \Delta T_r^2} \right) \quad (1.1)$$

Où K_n est une constante spécifique pour le model, b est une paramètre déterminée par la forme du nucléus, ($b = \frac{16\pi}{3}$ pour des nucléus sphériques), α et β sont des paramètres de

dimension, tel que $\alpha = (NV^2)^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma}{\Delta H_m}$ (N est le nombre d'Avogadro, V est le volume molaire,

σ est l'énergie inter faciale entre le liquide et le cristal, ΔH_m est l'enthalpie molaire, η est la

viscosité et $\beta = \frac{\Delta S_m}{R}$ (ΔS_m est l'entropie de fusion molaire et R est la constante du gaz universel). T_r et ΔT_r sont respectivement la température réduite et la température de

surfusion réduite $T_r = \frac{T}{T_f}$ et $\Delta T_r = \frac{(T_f - T)}{T_f} = 1 - T_r$. La viscosité est donnée par

$$\eta = 10^{-3,3} \exp\left(\frac{3,34}{T_r - T_{rg}}\right) \quad (1.2)$$

En donnant les valeurs des paramètres suivantes :

$K_n = 10^{32} \text{ pas (m}^3\text{s)}$; $b = \frac{16\pi}{3}$ et $\frac{1}{\alpha\beta^3} = 1/2$, Turnbull obtient la variation de $\log(I_v)$ en fonction de la température réduite pour des différentes valeurs de T_{rg} , figures (1.3). D'après cette courbe on remarque que pour $T_{rg} > 2/3$ il n'y a plus de nucléation.

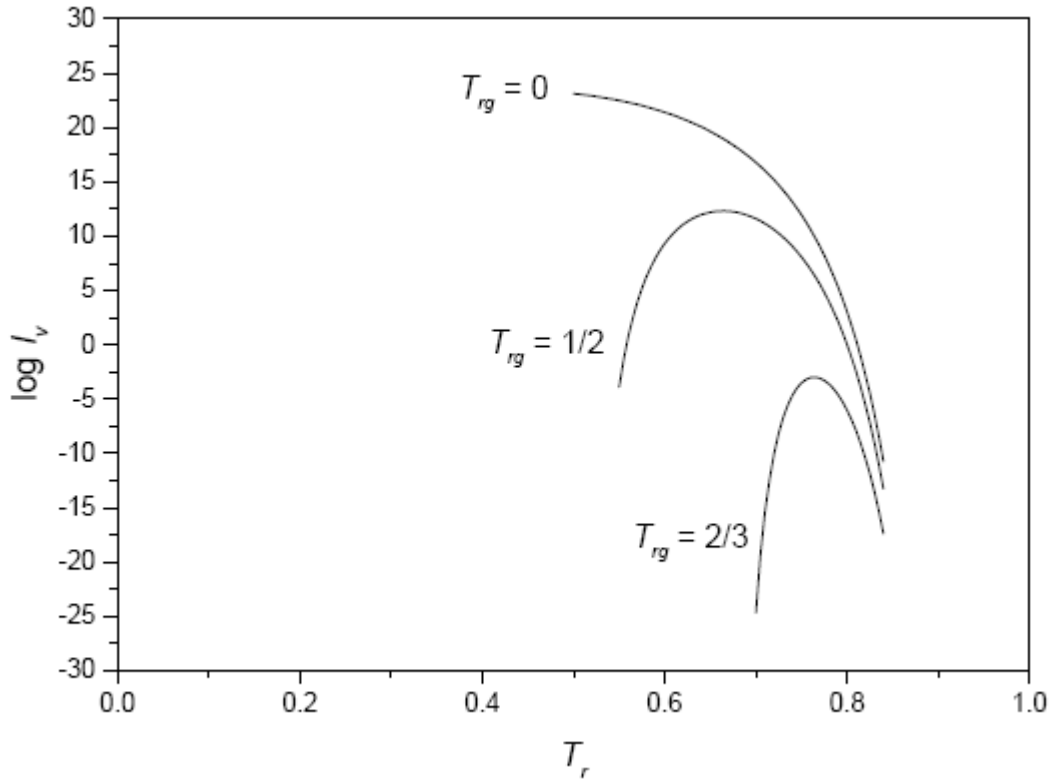


Figure 1. 3 Logarithme du taux de nucléation (en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), $\log I_v$, en fonction de la température réduite, T_r calculer à des différentes valeurs de température de transition vitreuse réduite T_{rg} .

1. 2. 3. 2 Principe de confusion

Depuis longtemps il a été considéré qu'un système à trois éléments, peut facilement former un verre métallique massif [Bulk metallic glasses (BMG)] [27]. Cependant un principe de confusion a été proposé pour le développement de nouveaux BMG composés de plusieurs éléments, la faible chance que l'alliage puisse former une structure cristalline et la forte chance de former un verre [28]. Cette approche a montré que l'aptitude à former un verre augmente avec le nombre de composants. La conclusion est que l'augmentation du nombre de

composants contribue à la diminution de la probabilité de nucléation dans les verres formés à partir du liquide à plusieurs composants.

1. 2. 3. 3 Critère de différence de taille atomique

L'addition d'atomes « B » dans une structure « A » produit des déplacements des atomes par rapport aux nœuds du réseau, la distance entre deux atomes n'est plus constante. Si les atomes ont des tailles très différentes, la phase cristalline sera déstabilisée en produisant une grande contrainte dans le réseau et par la suite une augmentation de l'énergie de l'état cristallin et une distorsion considérable dans la structure [29-32]. Egami et Waseda [33] ont trouvés une corrélation entre les tailles atomiques constituantes dans les alliages binaires et leurs compositions. Cette corrélation est exprimée par la relation suivante :

$$C_{\min} = \frac{0.1}{\left| \left(\frac{R_B}{R_A} \right) - 1 \right|} \quad (1.3)$$

$C_{\min}$ est la composition minimum du soluté pour la matière amorphe.

R_A et R_B sont respectivement les rayons de l'atome hôte A et de l'atome soluté B.

Si ont fait un refroidissement rapide des alliages liquides nous trouvons trois régimes définis par le rapport de taille tel que [34] :

- ❖ $0,95 \leq \frac{R_B}{R_A} \leq 1$ La cristallisation se produit
- ❖ $0,6 \leq \frac{R_B}{R_A} \leq 0,95$ La phase vitreuse se forme
- ❖ $\frac{R_B}{R_A} \leq 0,6$ L'alliage se sépare en phases cristallines pures

2. 3. 4 Critère de concentration

Le concept de volume atomique efficace conduit à admettre que les atomes ont une taille donnée dans une structure donnée, le volume atomique varie linéairement avec la composition et donc avec le paramètre de maille [35]. Du point de vue thermodynamique, le changement de l'énergie libre causée par le mélange de deux éléments différents (A et B) est exprimée par :

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Omega X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.4)$$

Où X_A et X_B sont les concentrations atomiques, Ω est une constante proportionnelle à la chaleur molaire du mélange (interaction chimique) entre ces deux éléments. Pour des concentrations données de X_A et X_B , la chaleur négative du mélange (interaction attractive) tend à réduire l'énergie du système. Si l'effet de ce mélange est plus influencé dans l'état liquide (undercooled) que dans l'état cristallin, la différence de l'énergie libre de Gibbs entre ces deux états (dérivée de la force pour la cristallisation) peut être diminuée et par la suite la chance de formation de verre augmente. Cette considération a été proposée comme un autre critère empirique pour le développement du BMG [36].

1. 2. 3. 5 Considération de base sur les diagrammes de phases

Les diagrammes de phases sont des outils très utiles pour le développement du BMG, parce qu'ils fournissent des informations importantes sur les phases liquides et cristallines. De plus, plusieurs autres critères empiriques comme celles introduits dans la section précédente sont souvent reflétés par les diagrammes de phases. D'habitude la formabilité des verres métalliques qui apparaît autour d'un eutectique profond, offre un bon choix pour commencer la formation d'un système d'alliage où le diagramme de phase contient un eutectique profond. La figure (1.4) montre le diagramme de phase du système binaire Zr-Ni [37]. Le point de fusion des compositions près d'un eutectique profond est bas et inférieur à la température de fusion de chaque constituant, donc une température de transition vitreuse réduite plus élevée. Cela est dû au fait que pendant le refroidissement, il y a réarrangement atomique et par conséquent, rupture des liaisons et donc difficulté de cristallisation est facilitée pour le liquide surfondu (supercooled) de se transformer en verre. Cependant les facteurs cinétiques jouent un rôle important dans la formation de l'état vitreux, puisque si la vitesse de refroidissement n'est pas assez rapide le liquide eutectique cristallise en un mélange intime de A et B [38-41]. Il faut ajouter aussi que le point eutectique est déterminé par le fait que les énergies libres du liquide et du solide sont égales : $G_l = G_s$.

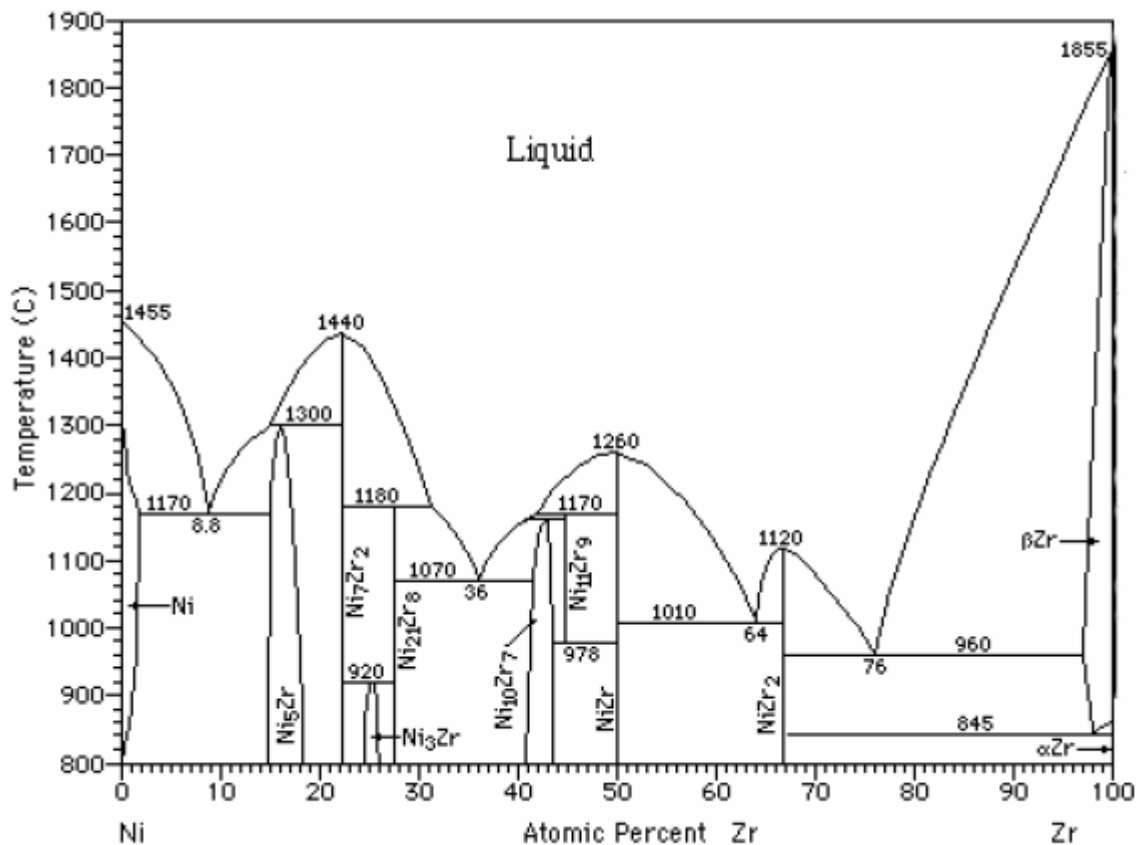


Figure 1. 4 Diagramme de phase du système binaire Ni-Zr (reproduit du Réf [37]).

1. 3 Techniques expérimentales

1. 3. 1 Méthodes de préparation des matériaux métalliques

Amorphes

Les premiers alliages métalliques amorphes obtenus par trempe rapide ont été élaborés dans un dispositif imaginé par l'équipe de P. Duwez, où une gouttelette d'alliage liquide était pulvérisée par un jet de gaz, avant de s'écraser sur un tambour en cuivre refroidi figure (1.5).

Les premiers échantillons, Au-Si, Pd-Si ont été obtenus sous la forme de particules de quelques mg. De gros efforts ont alors été nécessaires pour trouver des méthodes de trempe rapide produisant des quantités appréciables de matériaux puis des quantités à l'échelle industrielle [42]. D'autres méthodes permettent de préparer des alliages amorphes, ce sont les méthodes par condensation de vapeurs sur substrat froid comme l'évaporation, la pulvérisation cathodique, les méthodes de bombardement d'ions, l'électrolyse, les méthodes d'amorphisation à l'état solide (colaminage et recuit, broyage).

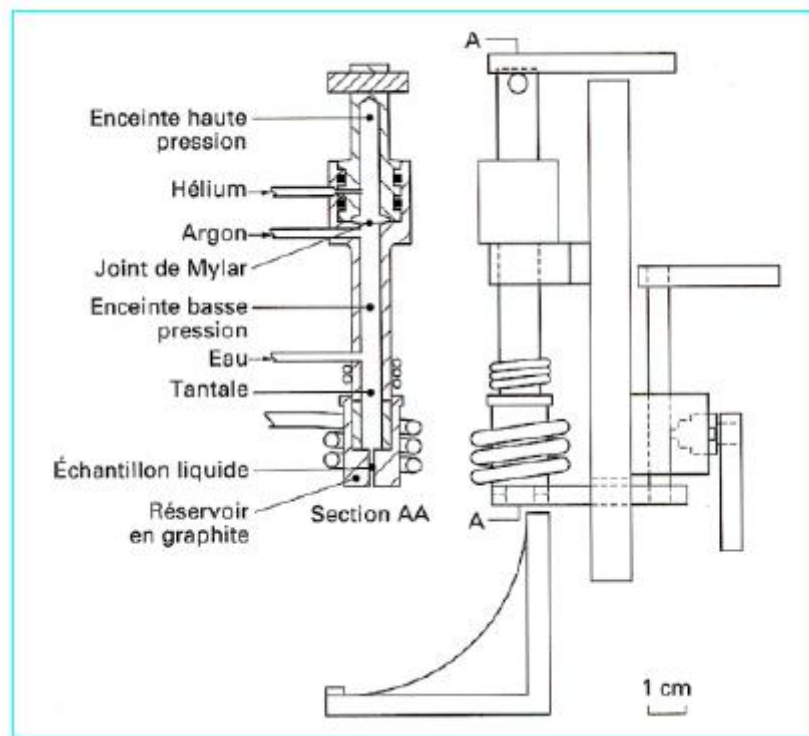


Figure 1. 5 Appareil de trempe rapide imaginé par P. Duwez.

1. 3. 2 Trempe rapide

1. 3. 2. 1 Aspect cinétique

Le refroidissement rapide est nécessaire pour figer la structure du métal liquide et éviter la formation des germes et leur croissance. Différentes approches théoriques ont été faites montrant l'existence d'une vitesse critique de trempe qu'il faut dépasser pour atteindre ce résultat. La vitesse critique de trempe dépend de la composition chimique du matériau, certaines compositions sont amorphisables à des vitesses relativement faibles (PdSiCu), de l'ordre de quelque 30 K/s, alors que pour les métaux purs cette vitesse est très élevée 10^{10} K/s, inaccessible expérimentalement. Plusieurs approches théoriques ont été proposées. Elles font intervenir la vitesse de germination homogène dans le liquide surfondu et la vitesse de croissance des germes. H. A. Davis et al [43] détermine le temps nécessaire à la formation d'une petite fraction volumique de cristaux ($X = 10^{-6}$) à la température T . Les auteurs ont ainsi pu calculer les diagrammes temps-température-transformation (TTT) et le diagramme de transformation en refroidissement continu (TRC) où le nez des courbes permet d'évaluer la vitesse critique de trempe : $v_c \approx 10^{10}$ K/s pour le Nickel, $v_c \approx 10^5$ K/s pour $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$; $v_c \approx 10^2$ K/s pour $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ figure (1. 6). Une des difficultés importantes de ces approches est la connaissance des variations de viscosité dans l'état surfondu.

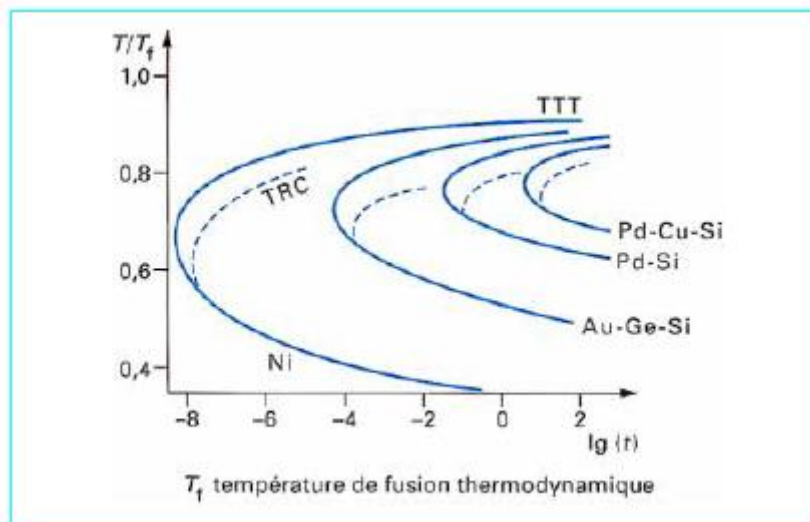


Figure 1. 6 Diagramme temps-température-transformation(TTT), et diagramme Correspondant de transformation en refroidissement continu (TRC) pour L'amorphisation par trempe rapide du Nickel et de différents alliages. Les Courbes sont calculées pour une fraction volumique de germe cristallin de 10^6 .

1. 3. 2. 2 Conditions d'amorphisation

Toutes les compositions d'alliages ne peuvent être amorphisées. L'origine de l'aptitude à l'amorphisation par trempe rapide n'est pas bien identifiée, mais quelques critères simples sont assez bien vérifiés. Le critère le plus courant est issu de la comparaison des résultats expérimentaux et des diagrammes d'équilibre. Par ailleurs, il a été constaté que la probabilité d'amorphisation est importante pour les alliages ayant une composition proche de celle d'un eutectique profond où les écarts de température entre les éléments purs et l'alliage sont très grands. Cela implique de fortes interactions entre atomes et une enthalpie de mélange très négative (H. Hicter, P. Desré [41]). C'est le cas de $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ et de $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$.

D'autres auteurs ont introduit le critère de taille des atomes à l'état métallique. Pour qu'un alliage soit amorphisable par trempe rapide, le rapport des rayons doit être $r_1/r_2 < 0,88$ ou $r_1/r_2 > 1,12$ (B. Giessen [44]).

L'amorphisation d'un alliage binaire est facilitée par l'addition d'un troisième élément, ce que P. Duwez [44] a appelé le principe de confusion. La trempe rapide d'un alliage Fe-P produit une structure amorphe avec des cristaux de Fe_2P , mais si l'on ajoute un peu de carbone, l'alliage est complètement amorphe. C'est également le cas des alliages Fe-B pour lesquels l'addition du silicium facilite l'amorphisation. La facilité d'amorphisation est également évaluée par la valeur des rapports T_g/T_f ou $(T_g - T_f)/T_f$ (T_f température de fusion de

l'alliage). Ainsi, pour $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, alliage assez difficile à tremper, le rapport est de 0,52 et pour $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ alliage facile à tremper, il est de 0,64.

1. 3. 2. 3 Compositions amorphisables

Les compositions amorphisables peuvent être groupées schématiquement, en trois catégories :

- ❖ les alliages de métaux de transition comprenant autour de 20 % at de métalloïdes (B, C, Si, P) ;
- ❖ les alliages entre métaux de transition Fe, Co, Ni, Cu avec les métaux des groupes IV et V, Ti, Zr, Nb ;
- ❖ les alliages entre métaux du groupe IIA, Mg, Ca, Sr avec les métaux Al, Zn, Ga.

1. 3. 3 Dispositif de trempe rapide

Les possibilités de la trempe rapide depuis l'état liquide ont été montrées par le dispositif de Duwez, plusieurs techniques ont été imaginées puis développées.

1. 3. 3. 1 Les appareils à piston (splat-cooling)

Une goutte d'alliage liquide est écrasée entre deux disques de cuivre projetés l'un contre l'autre figure (1.7.a). L'échantillon produit a une surface de l'ordre du centimètre carré et une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. L'aspect thermique de cette méthode a été particulièrement étudié.

1. 3. 3. 2 Méthode des laminoirs

Une veine de métal liquide est dirigée entre deux cylindres d'un laminoir Figure (1.7.b). L'écart entre les rouleaux doit être faible ($\approx 0,1$ mm), et le débit de liquide bien contrôlé. Par certains aspects cette technique est intéressante puisque le refroidissement est symétrique. Cependant, le ruban quitte rapidement les rouleaux et reste longtemps à haute température ce qui favorise la relaxation et parfois la cristallisation.

1. 3. 3. 3 Méthode à effet centrifuge

Le jet de liquide est introduit à l'intérieur d'un cylindre tournant à grande vitesse Figure (1.7.c). Le ruban est plaqué contre la paroi ce qui assure un bon transfert de la chaleur et donc un bon refroidissement. Après la solidification, le ruban reste en contact avec le substrat froid.

1. 3. 3. 4 Méthode du melt drag

Le jet du métal liquide s'échappe de la paroi latérale du réservoir et forme le ruban au contact du tambour figure (1.7.d).

1. 3. 3. 5 Méthode du melt extraction

Un disque vient toucher la surface du bain liquide et entraine le ruban figure (1.7.e).

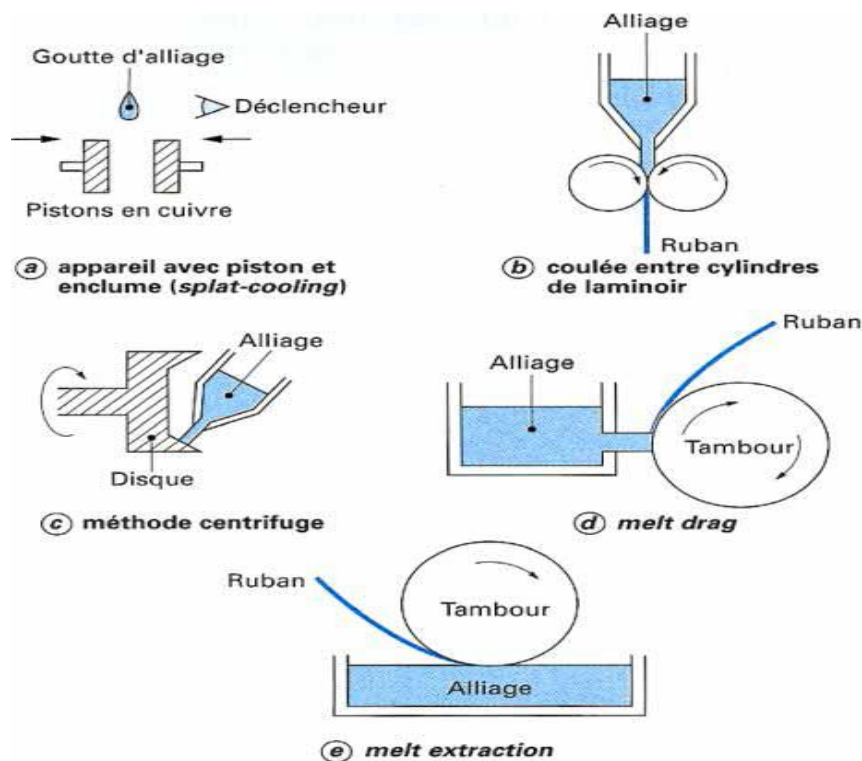


Figure 1. 7 Schéma des dispositifs de trempe rapide

1. 3. 3. 6 Méthode du melt-spinning

C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre. Un jet de métal liquide de 0,1 à 1 mm de diamètre est projeté par une pression de 0,4 à 0,6 MPa contre la surface externe d'un tambour en cuivre tournant avec une vitesse linéaire comprise entre 10 et 30 m/s figure (1.8). À l'impact du jet, il se forme une

petite boule de liquide ou flaque (puddle) en équilibre sur le substrat mobile d'où sort le ruban avec une épaisseur de 10 à 30 μm . Les paramètres expérimentaux agissant sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe sont bien connus. L'épaisseur du ruban augmente avec la pression d'injection et diminue avec la vitesse du tambour. La largeur dépend du flux de liquide introduit, c'est-à-dire de la pression et du diamètre de la buse. L'inclinaison du jet sur la surface agit sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe. Les observations par caméra rapide montrent que le ruban est extrait de la petite bille liquide (H. Hillman, H.Hilsinger [43]). Lorsque la vitesse du substrat diminue la bille s'allonge dans la direction du mouvement ce qui augmente le temps de contact et l'épaisseur du ruban (H.H. Lieberman [43]).

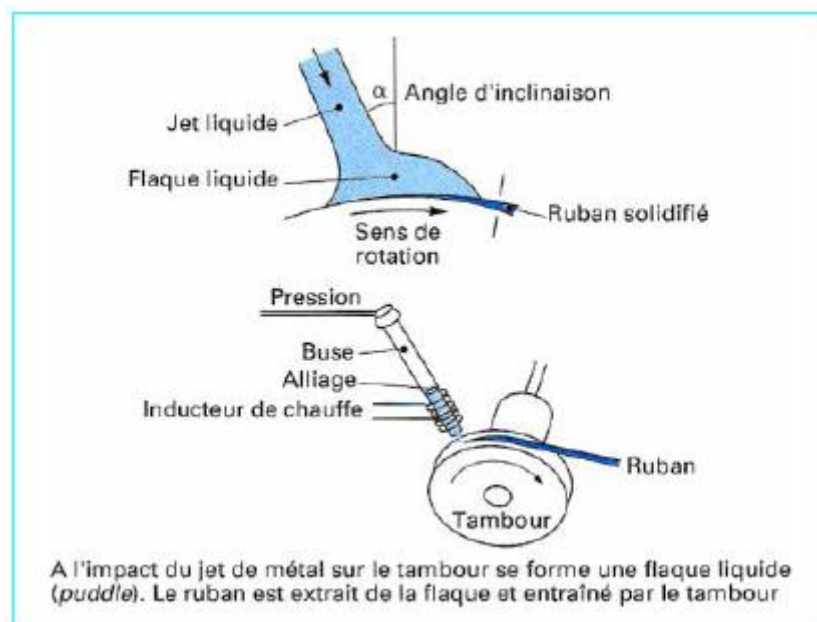


Figure 1. 8 Dispositif de trempe par melt-spinning.

J.H. Vincent propose une relation empirique pour obtenir l'épaisseur t du ruban à partir des conditions de trempe [44] :

$$t = Q v^{-B} \cdot \theta^m \quad (1.5)$$

Avec

- Q débit du liquide,
- v vitesse du substrat,
- $\theta = l/v$, l est la longueur de la flaque,
- A, B, m constantes.

Chapitre 2

Méthode De La Dynamique Moléculaire

2. 1 Introduction

La simulation numérique est l'une des outils qui permettent d'étudier un système à un niveau microscopique. Parmi ces différentes méthodes, on peut observer celles utilisant les approches quantiques et d'autre utilisant les lois de la mécanique classique. Les approches quantiques sont très coûteuses en temps de calcul et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, ces méthodes restent réservées à la description des systèmes contenant un nombre restreint d'atomes et sur un intervalle de temps relativement court de l'ordre de picoseconde. Etant donné que l'étude des matériaux vitreux implique l'utilisation des modèles pouvant contenir plusieurs milliers d'atomes et que leur dynamique doit être suivie pendant plusieurs centaines de picosecondes, notre choix se pose sur une approche utilisant la mécanique classique. Cette méthode peut fournir des informations thermodynamiques, structurales et dynamiques sur le système étudié. Les méthodes classiques sont basées sur deux hypothèses essentielles :

- ❖ Le comportement du système est gouverné par les lois de la mécanique classique.
- ❖ Les interactions entre les particules du système sont décrites par des potentiels effectifs.

En mécanique classique un système de N particules considérées comme des points matériels est caractérisé par $6N$ variables : $3N$ relatives aux positions des particules q_i ($i = 1, \dots, 3N$) et $3N$ relative aux quantités de mouvements associés p_i . Ces $6N$ coordonnées constituent l'espace des phases et chaque position du système dans cet espace s'appelle "micro-états". Une grandeur quelconque peut être calculée en réalisant une moyenne de ses valeurs sur l'ensemble de micro-états. Il nous faut donc explorer l'espace des phases en utilisant un modèle d'interaction entre particules pour voir ces grandeurs. L'exploration de l'espace des phases peut être réalisée suivant deux approches, une approche stochastique et une autre déterministe.

Les approches stochastiques permettent d'explorer la partie configurationnelle de l'espace des phases. C'est équivalent au cas des simulations réalisées avec les méthodes Monte-Carlo. Dans sa version la plus simple illustrée par l'algorithme de Métropolis [45], un des atomes du système est choisi au hasard et déplacé de façon aléatoire l'énergie du système dans cette nouvelle configuration E_F est comparée avec l'énergie du système au point initial E_i . Si $E_F < E_i$, la nouvelle configuration est acceptée puis on répète le processus à partir de cette configuration. Si $E_F > E_i$, on calcul P tel que $P = \exp[-(E_F - E_i)/k_B T]$ où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. La quantité P est comparée à un nombre aléatoire ξ choisi

au hasard dans l'intervalle $[0,1]$. Si $P < \xi$, la configuration est rejetée ; sinon la configuration est acceptée et le processus réitéré. Cette méthode stochastique nous permet de calculer des grandeurs thermodynamiques et d'obtenir des informations sur la structure du système. Cependant, les configurations obtenues ne sont pas ordonnées dans le temps, ce qui rend impossible toute étude dynamique des systèmes.

Parmi les méthodes qui utilisent la deuxième approche, les méthodes déterministes, la propagation du système dans l'espace des phases se fait selon les équations classiques du mouvement des particules. Ces techniques sont rassemblées sous le nom de dynamique moléculaire (DM). La dynamique moléculaire est une technique numérique permettant de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, cette technique a connu un essor directement lié à l'amélioration des performances des calculateurs. La dynamique moléculaire est utilisée pour la recherche. Elle permet d'étudier et de prédire des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux dans des conditions telles que l'observation expérimentale est très délicate voire impossible : échelle spatiale trop petite, phénomènes extrêmement rapides, températures et pressions très élevées, matériaux dangereux (radioactifs, corrosifs).

Les nouvelles approches permettent non seulement d'étudier la matière à l'échelle atomique, mais aussi de la modéliser pour fabriquer des nano-composants électroniques, optiques, thermiques et mécaniques. Grâce aux ordinateurs actuels et aux logiciels existants, la dynamique moléculaire est devenue un outil facilement accessible. Les chercheurs et les ingénieurs disposent donc de moyens expérimentaux et théoriques pour relever les défis propres aux nanotechnologies dont les enjeux sont majeurs. Afin de simplifier la modélisation, plusieurs approximations peuvent être effectuées. Parmi celle-ci l'approximation de Born Oppenheimer, dans laquelle les masses des noyaux sont très grandes devant celles des électrons. Dans cette approximation on considère que les noyaux atomiques sont quasiment en permanence à l'équilibre vis-à-vis des électrons qui baignent dans un champ électrique généré par une moyenne temporelle des positions des électrons. Ce qui justifie le terme adiabatique car les noyaux ne perçoivent à leur échelle qu'un bain d'électrons et n'échangent que très peu de chaleur avec ces derniers [46].

Dans ce chapitre notre objectif est de faire découvrir les coulisses de la dynamique moléculaire. Il s'agit de comprendre les fondements de la dynamique moléculaire pour juger de son utilité et de ses applications potentielles. La technique en elle-même est relativement simple et peut être mise en œuvre facilement. En effet, la dynamique moléculaire est basée sur l'intégration de l'équation fondamentale de la dynamique proposée par Newton.

Quelques schémas d'intégration les plus courants sont présentés. Les principes de base pour la mise en œuvre de la dynamique moléculaire sont expliqués. Cependant, si seul cet aspect de la dynamique moléculaire était abordé, une grande partie des questions qui doivent être posées pour une étude sérieuse seraient omises. En schématisant, la dynamique moléculaire est une étape dans le processus de simulation de la matière qui comprend :

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

2. 2 Principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à étudier le mouvement des atomes en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne. Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exercent sur elle. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un minimum à un autre. Cette méthode peut être définie comme une méthode de simulation numérique dans laquelle l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est obtenue par la résolution numérique des équations classiques du mouvement. Il existe plusieurs références dans lesquels cette technique est présentée en détails [47-52].

2. 3 Equations du mouvement

Les équations du mouvement à résoudre dépendent des degrés de liberté pris en compte dans l'étude du système. Considérons un système de N atomes avec les coordonnées $\{r_i\}$ $i = 1, 2, \dots, N$ et les quantités de mouvements $\{P_i\}$ $i = 1, 2, \dots, N$. Ces atomes ayant une énergie cinétique E_c est une énergie potentielle V .

Les atomes sont traités comme des particules ponctuelles décrites par un Hamiltonien classique :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} + V \quad (2.1)$$

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

$$V = V(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \quad (2.2)$$

Le potentiel de l'équation (2.2) est souvent simplement approché par une somme d'interactions de paires.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.3)$$

Où le potentiel de pair, V_{ij} , dépend des espèces atomiques (Zr, Ni, Cu,...) et des distances interatomiques, $r_{ij} = |r_i - r_j|$.

Les équations de Hamilton du mouvement,

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} \quad (2.4)$$

Se réduisent pour l'Hamiltonien (2.1) à la seconde loi de Newton,

$$m_i \ddot{r}_i = F_i \quad \text{Avec} \quad F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (2.5)$$

Où

$F_i = \{f_{xi}, f_{yi}, f_{zi}\}$ est la force totales exercée sur ce même atome.

La seule information nécessaire pour la dynamique moléculaire est donc la donnée de l'énergie potentielle équation (2.2). Une fois donnée un état initial $\{r_i(0), p_i(0)\}$,

Les équations (2.5) sont intégrées numériquement pour donner les trajectoires de l'espace des phases :

$$r_i = r_i(t), \quad p_i = p_i(t) \quad (2.6)$$

En effectuant des moyennes sur les trajectoires équations (2.6), il est possible de calculer les propriétés du système à l'équilibre (quantités thermodynamiques, corrélations structurales et dynamiques). Les simulations de la dynamique moléculaire offre aussi, et surtout l'avantage d'étudier des processus hors équilibre, tels que l'évolution microstructurale, le transport thermique, la dislocation,...

2. 4 Algorithmes

Une grande variété d'algorithmes d'intégration est disponible pour résoudre les équations du mouvement (2.5). Comme le calcul des forces à chaque pas de temps est très coûteux, il est préférable d'utiliser des schémas d'intégration qui autorisent de grand pas de temps tout en maintenant une précision et une stabilité suffisante. Il est connu que deux trajectoires de l'espace des phases avec une différence arbitrairement petite de conditions initiales divergent exponentiellement après un temps très long. En fait compte-tenu de la nature statistique du problème, une telle solution exacte n'est pas nécessaire. On a donc besoin d'un algorithme qui permettent une telle discrétisation temporelle des équations du mouvement et qui ont les caractéristiques suivantes :

- ❖ Ils doivent être rapides et demander un coût informatique le plus faible possible.
- ❖ Ils doivent permettre l'utilisation de grand pas d'intégration δt .
- ❖ Ils doivent satisfaire aux lois de conservations de l'énergie et de la quantité du mouvement.
- ❖ Enfin, ils doivent être sous forme simple et être facile à programmer.

Un algorithme très simple qui remplit la condition de stabilité sur une grande période est l'algorithme de Verlet vitesses [53]. Cet algorithme fonctionne de la façon suivante. Supposons données les positions atomiques $\{r_i(t)\}$, les vitesses $\{v_i(t)\}$, et les accélérations $\{a_i(t) = F_i(t)/m_i\}$ au temps t . Nous pouvons calculer les positions, les vitesses et les accélérations au temps $t + \delta t$ en utilisant les équations suivantes :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\delta t^2 \quad (2.7)$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}\delta t[a_i(t) + a_i(t + \delta t)] \quad (2.8)$$

Où :

Les vecteurs r , v et a désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations de la particule « i ». L'évolution d'un système de particules d'un instant t vers un instant $t + \delta t$, peut être décomposée selon les étapes schématisées sur la figure (2.1).

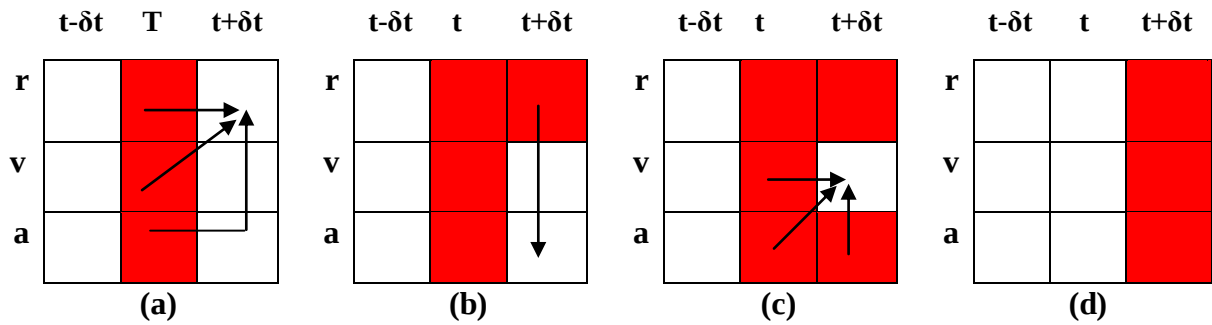


Figure 2. 1 Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un instant t à un instant $t + \delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous forme vitesse [54].

- a. A partir des positions, vitesses et accélérations des particules à l'instant t et de l'équation (2.7), on peut obtenir les positions des particules à l'instant $t + \delta t$.
- b. A partir des positions à l'instant $t + \delta t$ et du potentiel V , on peut obtenir via Les équations (2.5) les accélérations des particules à l'instant $t + \delta t$
- c. A partir des vitesses à l'instant t et des accélérations aux instants t et $t + \delta t$, L'équation (2.8) nous permet d'aboutir aux vitesses à l'instant $t + \delta t$.
- d. Nous avons maintenant en notre possession les positions, vitesses et accélérations à l'instant $t + \delta t$ ainsi nous pouvons retourner à la première étape pour obtenir l'état du système au $(t + \delta t) + \delta t$.

Cet algorithme est stable, rapide et permet l'utilisation d'un grand pas d'intégration [54]. Par conséquent, il a été choisi pour l'intégration des équations du mouvement des atomes dans notre système étudié. Il existe une autre famille d'algorithmes qui peuvent être utilisés pour l'intégration numérique des équations du mouvement, ce sont les algorithmes predictor-corrector [55]. Parmi ces algorithmes on cite l'algorithme de Gear [56].

2. 5 Le choix d'un algorithme d'intégration

Plusieurs algorithmes sont proposés dans la littérature. Le choix est le résultat d'un compromis entre différents critères :

- ✓ Stabilité.
- ✓ Précision.
- ✓ Simplicité.
- ✓ Temps de calcul.
- ✓ Place mémoire nécessaire.

L'erreur de discrétisation de l'algorithme de Gear diminue plus rapidement que celle de l'algorithme de Verlet quand le pas de temps diminue. Par contre, l'algorithme de Gear est plus compliqué à mettre en œuvre et nécessite plus de temps de calcul et de mémoire. L'algorithme de Verlet est symétrique par rapport au temps. En d'autres termes, si le pas de temps devient négatif (ou si toutes les vitesses voient leur sens inversé à un instant t), alors toutes les particules vont suivre leur trajectoire dans le sens inverse aux erreurs d'arrondi près. Ce n'est pas le cas pour l'algorithme de Gear. Cela peut se traduire par une tendance à une déviation de l'énergie totale au cours du temps qui dépend principalement de l'ordre de troncature.

2. 6 Conditions Périodiques

Les simulations de la dynamique moléculaire sont utilisées pour des systèmes contenant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de particules. Comme il n'est pas possible de considérer un tel nombre de particules lors de nos simulations, nous ne reproduisons qu'une portion du système réel que l'on place dans un espace fini appelle boîte de simulation.

Imaginons que l'on souhaite simuler un système de 1000 particules en interactions placées uniformément dans une boîte de simulation cubique. On a alors plus que la moitié des particules qui sont situées sur les surfaces de la boîte et qui possèdent un environnement différent de celui des particules situées au centre de la boîte de simulation. Les caractéristiques de ces particules seront donc différentes de celle situées au centre de la boîte. Pour éviter que les résultats ne soient brisés par la taille finie du système et les effets de surface, on utilise des conditions périodiques aux frontières. La boîte de simulation est dupliquée suivant toutes les directions de l'espace, figure (2.2).

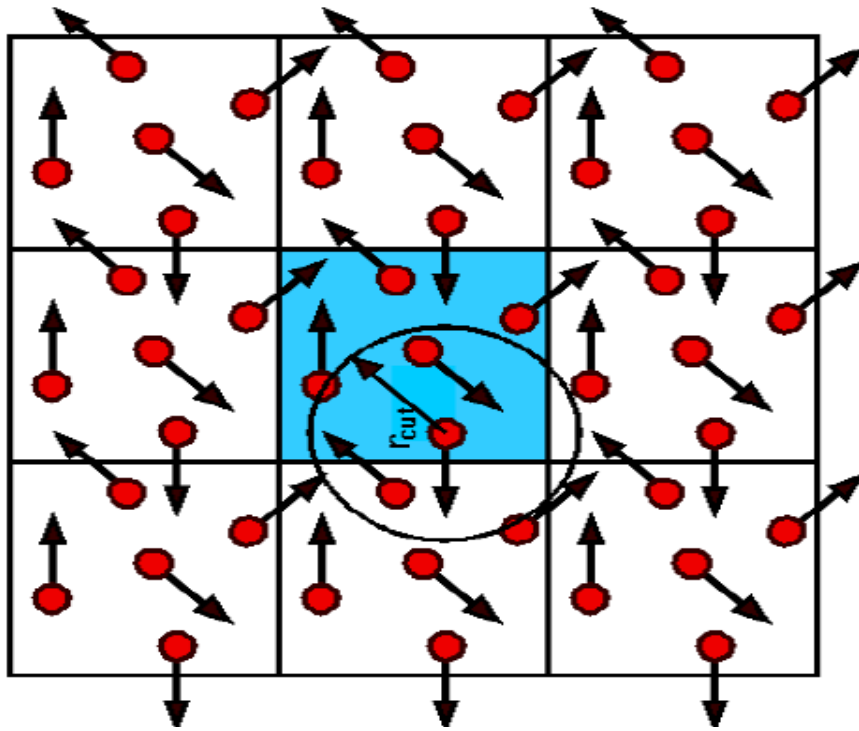


Figure 2. 2 Conditions périodiques pour une boîte de simulation en deux dimensions.

Pour un espace à deux dimensions. Lorsqu'une particule sort de la boîte de simulation par une des faces, l'image de cette particule entre dans la boîte par la face opposée, ce qui permet de garder un nombre constant de particule dans la boîte de simulation.

Pour le calcul des interactions entre les particules de la boîte principale ainsi qu'entre les images des atomes dans les images de la boîte on utilise la convention de l'image la plus proche. Comme la plupart des interactions interatomiques sont des interactions à courte portée, parmi toutes les distances entre l'atome i et l'atome j et ses images j' , on ne prend en compte que la distance la plus courte. De plus pour diminuer le nombre d'interactions à calculer, on utilise un rayon de coupure R_c au-delà duquel les interactions ne sont pas prises en compte. La portée des interactions est assumée d'être plus petite que $L/2$, où L est la longueur de la boîte cubique. La forme de la boîte de simulation peut varier suivant les systèmes étudiés. Pour les liquides ou les solides amorphes, on adopte la forme cubique dont les conditions périodiques génèrent un milieu isotrope. Par contre pour une structure cristalline les conditions périodiques doivent refléter la symétrie translationnelle du cristal, et les conditions périodiques sont donc appliquées dans le système d'axes cristallographiques.

Durant la simulation d'un tel système, deux systèmes d'axes sont employés : le calcul des positions, vitesses et forces se fait dans le système d'axes cartésiens tandis que l'application des conditions périodiques aux frontières est réalisée dans le système d'axes cristallographiques.

2. 7 Méthodes d'optimisation

La simulation des métaux de transitions par dynamique moléculaire nécessite des ordinateurs ou supercalculateurs rapide et/ou parallèles, car le nombre de pas d'intégration nécessaires est relativement important vu le temps caractéristique du processus et sa nature.

Dans ces conditions, il apparaît clairement que toutes les possibilités permettant d'obtenir un gain de temps sur la résolution numérique du problème sont utiles et nécessaires. Néanmoins comme ce processus croisé est très sensible à la dynamique du système, ces méthodes d'optimisation ne doivent pas être trop intrusives. Les deux méthodes que nous avons choisi de mettre en place sont essentiellement basées sur le fait qu'au-delà d'une certaine distance intermoléculaire, les interactions ne sont plus prises en compte. Dès lors, cette sphère d'interaction des forces de Van der Waals n'étant pas de rayon infini il est possible d'appliquer deux méthodes d'optimisation, la liste de particule voisins ou liste de Verlet [57] et la méthode des cellules [58]. Il est par ailleurs possible de combiner les deux [59]. Ces méthodes d'optimisation peuvent s'avérer très efficaces car dans un programme de dynamique moléculaire environ 90% du temps de calcul est utilisé pour le calcul des forces intermoléculaires [60]. On comprend mieux pourquoi une optimisation du temps passé à calculer les interactions peut considérablement réduire les temps de calculs globaux.

2. 7. 1 Rayon de coupure et Liste de Verlet

Dans la modélisation des métaux par la dynamique moléculaire, le potentiel est toujours utilisé à courte distance. Pour un atome donné les interactions sont limitées aux proches voisins dont la distance est inférieure à r_c . L'utilisation d'un rayon de coupure permet de limiter le nombre de forces à calculer, mais le nombre de tests des distances intermoléculaires reste le même que sans rayon de coupure. Verlet suggère, de créer des listes de particules voisines à celle en cours de traitement. Ceci en profitant du fait que les particules restent dans une même région de l'espace durant quelques pas d'intégration. Le nouveau rayon r_v qui permet de créer cette liste de Verlet est choisi de telle manière qu'une particule située en dehors de la sphère décrite par ce rayon n'a pas le temps entre deux remises à jour

de la liste soit pendant « p » pas, de pénétrer dans la zone d'interaction de la particule étudiée.

Ainsi sur la figure (2.3) seule la particule 2 n'est pas répertoriée dans la liste des voisins de la particule 1. Entre deux mise à jour cette même particule, qui se déplace jusqu'à la position de celle notée 2' n'a pas le temps entre deux remises à jour de la liste d'entrer dans la sphère d'interaction de la particule 1. Le rayon de la liste de Verlet s'écrit :

$$r_v = r_c + \delta r \quad (2.9)$$

Où δr est le déplacement maximum possible d'une particule durant les p pas de calcul correspondant à la remise à jour de la liste de voisins.

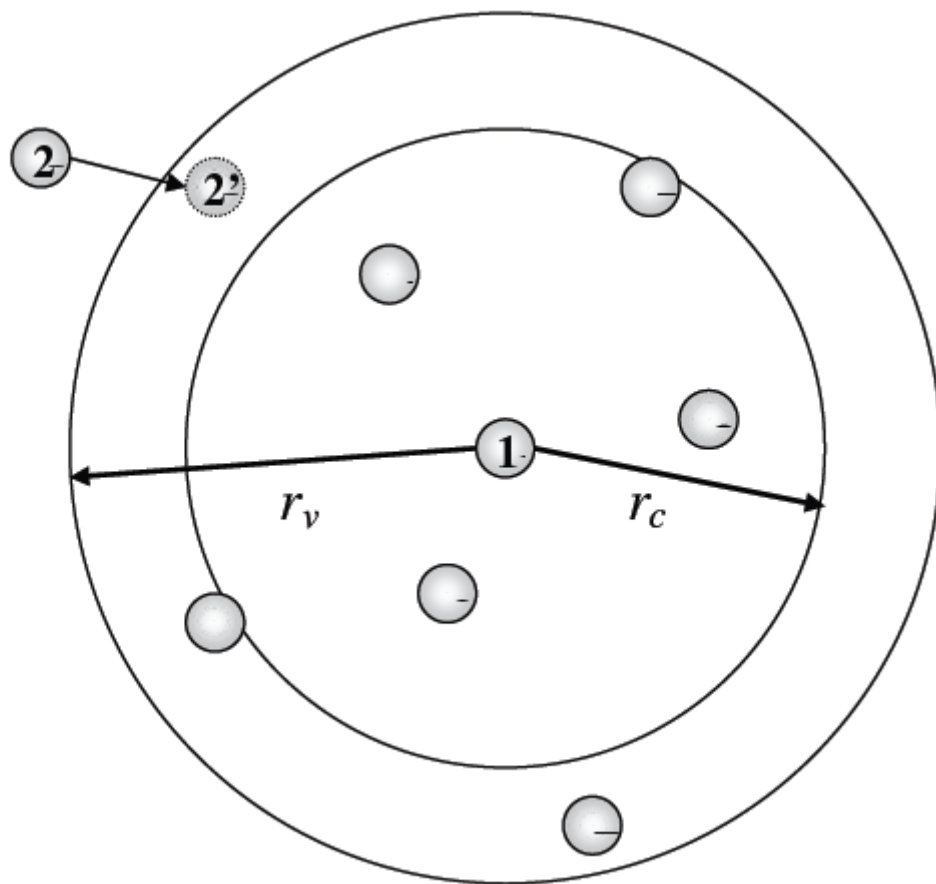


Figure 2. 3 Sphère de troncature des interactions liée à r_c et de la liste des particules voisines, liée à r_v , de la molécule 1.

En utilisant cette technique on limite alors le nombre de tests à effectuer uniquement aux particules de la liste de voisins. Néanmoins la création de cette liste prend du temps et occupe de la place mémoire, dès lors il faut trouver un compromis. Nous supposons qu'il était possible de réécrire l'équation (2.9) sous la forme.

$$r_v = D r_c \quad (2.10)$$

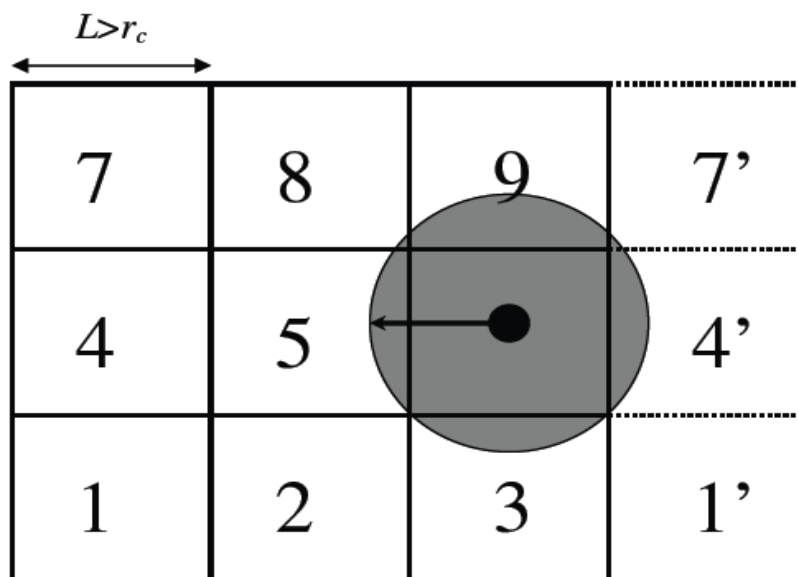
Où D est un coefficient fonction de p . En évaluant les vitesses maximales pour les phases et les températures que nous avons simulées nous avons remarqué que l'expression,

$$D = 1 + 3p/20 \quad (2.11)$$

Permettait de s'assurer un bon fonctionnement de la liste de Verlet[57]

2. 7. 2 Méthodes des cellules

Parallèlement à la méthode de la liste de Verlet, il est possible d'utiliser une autre technique qui est basée sur un concept analogue. Cette méthode consiste à partitionner la boîte en un nombre entier de cellules cubiques de taille identique dont la dimension est supérieure au rayon de coupure. Ainsi une particule donnée ne va interagir qu'avec des particules se trouvant soit dans la même cellule soit dans les cellules mitoyennes, au nombre de 26 dans un système à trois dimensions. Par ailleurs si l'on tient compte de la troisième loi de Newton, action-réaction, seule la moitié des cellules voisines sont prises en compte pour le calcul des forces intermoléculaires, soit 13 en trois dimensions.



*Figure 2. 4 Représentation d'une boîte de simulation découpée par la méthode
Des cellules à deux dimensions. Les cellules notées prime sont déduite des
Conditions périodiques.*

La figure (2.4) décrit la méthode des cellules appliquée à une boîte de simulation bidimensionnelle. La largeur des cellules L a été choisie de manière à être supérieure au rayon de coupure des interactions. Cette technique, comme celle de la liste de Verlet permet de réduire notablement le nombre de test de distances intermoléculaires et donc de réduire le

temps de calculs. Il existe néanmoins un inconvénient à cette méthode des cellules, c'est que sa forme très simple dans le cas de la boîte de simulation cubique, mais devient très difficilement utilisable pour des boîtes parallélépipédiques quelconques, ce qui se trouve être le cas en ce qui concerne les simulations en milieu poreux, où seules la liste de Verlet a été utilisée.

2. 8 Potentiel

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

$$E = \sum_i V_1^e(r_i) + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} V_2^{ij}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} V_3^{ij}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.12)$$

Le premier terme correspond à l'énergie potentielle due à un champ externe : gravité, champ électrostatique ou magnétique. Le second terme est l'énergie potentielle due aux interactions de paires. Les termes suivants sont, en quelque sorte, une correction des interactions de paires puisque l'énergie potentielle d'une paire d'atomes ou de molécules dépend de la présence simultanée d'autres atomes ou molécules. L'énergie potentielle due au troisième terme peut représenter plus de 10 % de l'énergie potentielle totale comme c'est le cas pour le silicium et le germanium. Les termes d'ordre supérieur sont souvent négligés car ils entraînent une augmentation trop importante en temps de calcul. L'expression des potentiels V_2 et V_3 dépend du matériau étudié et de la méthode utilisée pour les déterminer. La détermination ou le choix d'un potentiel d'interaction est au cœur de la dynamique moléculaire. De sa complexité et de sa précision dépendent :

- la dynamique des atomes ou des molécules ; le potentiel doit permettre de simuler des phénomènes physiques observés. Par exemple, suivant le potentiel utilisé pour l'or, il est possible de ne pas mettre en évidence les phénomènes de reconstruction des surfaces libres. Qualitativement, les propriétés calculées doivent correspondre à celles mesurées expérimentalement dans la limite des incertitudes des résultats numériques et expérimentaux.
- le temps de calcul ; celui-ci est principalement dû à l'évaluation des forces d'interaction, donc au calcul de l'énergie potentielle et de sa dérivée. Plus le nombre de termes du potentiel est important, plus le temps de calcul est important.

Pour cette raison, les potentiels de paires et les potentiels à trois corps sont les plus courants. Dans la littérature, des potentiels de paires effectifs ont été proposés pour prendre en compte les interactions multiples sans pénaliser le temps de calcul.

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

2. 9 Ensembles statistiques

Les méthodes de simulations par dynamique moléculaire permettent de considérer la dépendance des propriétés vitreuses, des vitesses de refroidissements ou encore des potentiels interatomiques. Pour cela, on considère le mouvement d'un nombre constant de particules dans une boîte dont la taille et la forme sont fixes. Le système est supposé être libre de toute force extérieure et donc l'énergie totale est conservée. Cet ensemble micro-canonique est simple mais difficile à le comparer avec les résultats expérimentaux, parce que généralement ces expériences se font à une pression constante. Il existe d'autres ensembles statistiques, on peut en particulier citer :

- ❖ L'ensemble canonique (NVT), où le nombre de particule N , le volume V et la température T sont constants. C'est l'ensemble correspondant à l'utilisation de l'algorithme de Metropolis dans la méthode de Monté-Carlo.
- ❖ L'ensemble grand-canonique ($\mu V T$), où le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont constants. Cet ensemble est souvent employé pour le calcul d'isothermes d'adsorption de molécules dans des structures nano-poreuses par la technique de Monté-Carlo.
- ❖ L'ensemble isobare-isotherme (NPT), où le nombre de particule N , la pression P et la température T sont constants, qui permet d'étudier des changements structuraux dus à des transitions de phase ou à la pression.

Il faut noter que l'ensemble "naturel" pour la dynamique moléculaire est l'ensemble micro-canonique ($N V E$). L'échantillonnage de l'espace des phases dans un autre ensemble statistique nécessite une modification des équations de mouvement. Cette formulation

classique de Verlet n'est pas appliquée directement de cette façon dans le cas de nos conditions de simulation : en effet, nos simulations sont effectuées dans les conditions de l'ensemble isotherme-isobare (NPT), c'est-à-dire où le nombre de particule N est constant, la pression P et la température T sont constamment réajustées par des variables d'échelle. Ces variables, qui modifient les vitesses (ajustement de la température) et le volume (ajustement de la pression) introduisent des degrés de liberté supplémentaires dans les équations des mouvements, afin d'obtenir une distribution des vitesses qui tendent vers la distribution de Boltzmann que l'on doit obtenir à l'équilibre dans un ensemble canonique. Nous allons voir deux méthodes pour réaliser cet objectif

2. 9. 1 Algorithme d'Andersen

Le principe de l'algorithme d'Andersen [61] est le suivant : le système est couplé à un thermostat. Ce couplage est réalisé par des forces stochastiques instantanées qui modifient aléatoirement les vitesses des particules. Ce mécanisme peut être interprété comme des déplacements de type Monte-Carlo du système entre des surfaces d'iso-énergie. Entre les collisions stochastiques, le système évolue selon une dynamique Newtonienne habituelle. L'importance du couplage est contrôlée par le paramètre de la fréquence de collision noté ν . De plus, on suppose que les collisions stochastiques doivent rester totalement décorrélées, Ce qui conduit à choisir une distribution de collision de forme Poissonnienne, $P(\nu, t)$.

$$P(\nu(t)) = \nu e^{-\nu t} \quad (2.13)$$

Ainsi $P(\nu, t)$ représente la probabilité que la prochaine collision d'une particule avec le bain intervienne dans un intervalle de temps δt . En pratique, l'algorithme se compose de trois étapes :

- ✓ Le système suit la dynamique Newtonienne sur un (ou plusieurs) pas de temps élémentaire(s) de la dynamique Newtonienne. On note par commodité ce temps d'intégration δt .
- ✓ On choisit aléatoirement un nombre de particules candidates aux collisions stochastiques. La probabilité qu'une particule soit choisie dans un intervalle de temps δt est $\nu \delta t$.
- ✓ Si une particule a été sélectionnée, sa vitesse est sélectionnée aléatoirement dans une distribution Maxwellienne à la température T . Les vitesses des autres particules ne sont pas alors mises à jour.

On est assuré que le système converge vers une distribution canonique, mais bien évidemment, on a tué la dynamique réelle du système. En particulier, les fonctions de corrélation temporelles ont des temps de relaxation qui dépendent très fortement du couplage imposé avec le thermostat.

2. 9. 2 Algorithme de Nosé-Hoover

Par construction, le principe de l'algorithme d'Andersen conduit à détruire la dynamique de la simulation ce qui est très gênant car il s'agit de l'un des intérêts premiers de la méthode de la dynamique moléculaire. Une approche plus systématique a été introduite par Nosé sur la notion de degrés de liberté supplémentaires que l'on ajoute au système. Ce degré de liberté permet de modifier la dynamique hamiltonienne en introduisant une force de "friction" qui va soit augmenter les vitesses des particules soit les diminuer. La plupart des simulations de dynamique moléculaire se font à température constante. La relation entre la température T et l'énergie cinétique est :

$$k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle \quad (2.14)$$

Où v_α est la composante dans la direction α de la vitesse. Pour maintenir la température constante, il est nécessaire d'introduire un thermostat. Il en existe plusieurs sortes mais un seul sera développé ici, le thermostat de Nosé-Hoover [62-64]. Nosé [62, 63] a montré qu'il était possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique (NVT) en introduisant une nouvelle coordonnée ξ . Cette variable représente le thermostat dont la masse est Q et son moment conjugué $P_\xi = Q \dot{\xi}$. De même, on notera le moment conjugué des particules $P_i = m_i \dot{r}_i$.

Les équations du mouvement associées à ce nouveau système $\{r_i, P_i, \xi, P_\xi\}$ sont [65] :

$$\dot{r}_i = \frac{P_i}{m_i} \quad (2.15)$$

$$\dot{P}_i = f_i - P_i \frac{P_\xi}{Q} \quad (2.16)$$

$$\dot{\xi} = \frac{P_\xi}{Q} \quad (2.17)$$

$$i\hbar \left(\sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - L \mathbf{H} \right) \quad (2.18)$$

Où L le nombre de degrés de liberté du système. Pour un système à N particules, dans l'ensemble canonique, on a : $L = 3N + 1$.

L'Hamiltonien qui traduit la quantité d'énergie conservée s'écrit alors :

$$H_{NH} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(r^N) + \frac{P_\xi^2}{2Q} + Lk_B T_\xi \quad (2.19)$$

La constante Q est appelée constante de couplage. Elle représente l'inertie du thermostat. Plus sa valeur est faible et plus les fluctuations de la température sont rapides. A l'inverse, une haute valeur de Q rend les fluctuations de température très lentes avec une période longue. La bonne valeur est celle qui permet de recréer, dans l'ensemble canonique (NVT), les fluctuations du système dans l'ensemble micro-canonique (NVE). On peut également relier Q à un temps τ caractéristique de la relaxation du système par :

$$Q = Lk_B T \tau^2 . \quad (2.20)$$

En pratique, il est plus aisé d'imposer τ qui est une caractéristique de la nature du système que Q qui dépend aussi de sa taille L . Dans les systèmes gaz/polymère, la valeur de τ utilisée classiquement est de 0.1ps.

2. 10 Implémentation de la dynamique moléculaire

Dans les simulations de la dynamique moléculaire, les $3N$ équations couplées, équation (2.5) sont intégrées durant un certain laps de temps. Cet intervalle de temps discrétisé en devisant en pas de temps δt . A chaque pas de temps, il est nécessaire de calculer les forces sur toutes les particules et de mettre à jour toutes les positions en utilisant un schéma de différence finie appropriée. Le pas de temps doit être suffisamment petit de sorte que les dérivées soient bien approchées par des expressions de différences finies.

Un test important de la qualité de l'algorithme d'intégration est la conservation de l'énergie totale. Afin d'obtenir une simulation significative dans l'ensemble micro canonique, l'Hamiltonien, de l'équation (2.1) doit être conservé avec une bonne précision relative

(Typiquement de l'ordre de 10^{-4} – 10^{-5}). Une valeur acceptable du pas de temps est de l'ordre d'une fraction de l'échelle de temps d'une oscillation atomique. Les simulations typiques impliquent des échelles de temps comprise entre $10^3\delta t$ et $10^8\delta t$ avec $\delta t = 10^{-15}$ s. δt peut être réduit considérablement en présence de particules énergétique, et en particulier de molécules (pour le traitement de la vibration et de la rotation). $\delta t = 10^{-15}$ s convient pour des énergies cinétiques $E_c \leq 1$ ev, au-delà on peut utiliser la règle suivante [66] :

$$\Delta t = \frac{a}{\sqrt{\max_i \frac{2E_i}{m_i}}} \quad (2.21)$$

Les parties les plus consommatrices de ressources sont les calculs des interactions à chaque pas de temps. A titre d'exemple au premier ordre, le calcul d'une force à deux corps requiert un temps CPU en $O(N^2)$. Pour une force N-Corps, il devient $O(N^N)$. Ceci peut être considérablement réduit si l'on utilise des techniques de choix des interactions pertinentes. Pour les interactions de pair à portée finie, on peut réduire l'effort à $O(N)$ en utilisant la technique de la liste chaînée (link- cell list).

L'efficacité des algorithmes peut être améliorée en utilisant une technique "à plusieurs pas de temps" [67-69]. Dans cette approche, la force subie par une particule est séparée en une première composante variant rapidement et une deuxième composante variant lentement. Habituellement, les forces à courte portée sont incluses dans la première catégorie alors que les interactions à longue portée forme la deuxième catégorie. La première composante est calculée à chaque pas de temps, tandis que la seconde l'est au bout de quelque pas de temps. Ce schéma peut être tendu à autant d'échelles de temps qu'il est nécessaire.

2. 11 Déroulement des simulations de la dynamique Moléculaire

Les simulations par la méthode de la dynamique moléculaire se déroulent en deux phases qui sont : équilibration et production.

- ✓ Pendant la phase d'équilibration le système oublie son état initial et les caractéristiques macroscopiques atteignent leur valeur d'équilibre. Ainsi, au Début d'une simulation les atomes du système sont habituellement placés aux nœuds d'un réseau cristallin et comme un tel système est trop ordonné par rapport à une structure réelle de verre, cet ordre est détruit par le mouvement thermique lors de la

phase d'équilibration. comme il est par ailleurs souhaitable que le système explore une large partie de l'espace des phases lors de la phase d'équilibration afin d'éviter d'être piégé dans un minimum local d'énergie, la température initiale du système (donc les vitesses initiales des atomes) est choisie plus élevée que la température d'équilibre. On doit avoir donc un moyen de baisser la température du système et/ ou de la fixer à la valeur prescrite. De la même façon, la densité initiale du système peut être différente de la densité du système réel. Ceci signifie que l'on doit aussi avoir un moyen de changer la densité du système durant la phase d'équilibration. Dans les modélisations par la dynamique moléculaire, les changements de la densité du système se font en choisissant les calculs avec la pression P constante (donc en changeant la taille de la boîte de simulation, ce qui se fait dans l'ensemble (NPT).

Il y a plusieurs techniques permettant d'effectuer les modélisations avec soit une pression P soit une température T constante (ou les deux). La technique utilisée dans ce travail pour équilibrer le système à la température prescrite T_0 est basée sur le thermostat de Berendsen et al [70]. Dans cette technique, les vitesses v_i des particules du système sont multipliées à chaque pas d'intégration par le facteur :

$$\mathbf{x} = \left[\mathbf{1} + \frac{\delta t}{T_T} \left(\frac{T_0}{T} \right) \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

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

$$T = \frac{1}{3NK_B} \sum_{i=1}^N m_i V_i^2 \quad (2.23)$$

Et T_T dénote un paramètre qui contrôle la vitesse de variation de la température du système (couplage avec le thermostat). Compte de l'isotropie du système désordonné, les calculs avec la pression constante ont été entrepris en utilisant une technique similaire, le couplage du système à « bain de pression » [70].

Dans cette technique le volume V de la boîte de simulation est changé à chaque pas d'intégration par le facteur :

$$\eta = 1 - \beta_T \frac{\delta t}{T_T} (p_0 - p) \quad (2.24)$$

Tandis que les positions des atomes sont multipliées sur $\eta^{1/3}$. Dans l'équation (2.24), le rapport β_T/T_T peut être considéré comme un paramètre de couplage entre le système et le « bain de pression ». La pression actuelle P est calculée selon la formule :

$$P = \frac{1}{V} \left[N K_B T + \frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right] \quad (2.25)$$

Où N est le nombre d'atomes dans le système, k_B la constante de Boltzmann et

La température T est donnée par l'équation (2.23).

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

En changeant lentement les vitesses v_i des atomes de masse m_i , on fait redescendre la température du système jusqu'à la température d'équilibre.

Pour plus d'information sur la méthode de la dynamique moléculaire classique et sur la dérivation des forces voir Annexe A.

2. 12 Vérification du code

Quelques tests sont indispensables pour la production des résultats avant d'utiliser un code de la dynamique moléculaire. Ces tests ont pour objectif de vérifier :

- La cohérence de l'algorithme et de la programmation.
- Que le potentiel est utilisé dans de bonnes conditions.

En effet, comme tout code numérique, la validité des résultats obtenus dépend du choix des paramètres numériques.

2. 12. 1 Conservation de l'énergie totale

Les conditions initiales étant fixées, le premier test à effectuer est de laisser le système évoluer de manière isolée. Aux erreurs numériques près, l'énergie totale du système doit rester constante. Si ce n'est pas le cas, il existe alors deux possibilités :

- le pas de temps est trop grand ; dans ce cas, le problème diverge car l'hypothèse selon laquelle la force exercée sur chaque particule au cours d'un pas de temps est constante

n'est plus valable. Typiquement, une particule pourra passer d'un puits de potentiel à un autre sans avoir passer par-dessus la barrière de potentiel qui sépare les deux puits. Il faut noter que plus la température d'un Système augmente, plus le pas de temps de calcul devra être petit (Car les vitesses moyennes augmentent).

- il y a un problème de programmation.

Chapitre 3

Développement d'un Potentiel Interatomique

3. 1 Introduction

Le comportement du système est défini par les interactions entre les atomes du système. L'utilité de mener des calculs de dynamique moléculaire repose en grande partie sur la qualité des potentiels interatomiques qui seront choisis. L'utilisation d'un bon potentiel est d'une importance centrale pour les simulations atomiques.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que pour intégrer les équations de la dynamique moléculaire, il faut connaître la force s'exerçant sur chaque atome. Nous devons donc connaître l'énergie potentielle du système $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$. La force se déduit par

$$f_a = -\frac{\partial U}{\partial r_a}.$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les degrés de liberté des électrons et des noyaux sont découplés. Ainsi on peut considérer que les noyaux se déplacent dans un champ de potentiel moyen créé par les électrons, ce qui nous permet de traiter à part les degrés de liberté électroniques. On peut pour cela utiliser les méthodes ab-initio, qui pour chaque valeur des positions de N atomes du système, donnent l'énergie du système et les forces exercées sur les atomes. Néanmoins, cette approche est très lourde numériquement, et ne permet de traiter que de petits systèmes et avec un faible nombre de pas de temps. On a donc utilisé des potentiels interatomiques empiriques, permettant d'obtenir le potentiel à N corps ressenti par les atomes $U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ à partir d'une formule analytique. Les paramètres de la formule analytique sont ensuite ajustés sur des grandeurs expérimentales ou calculées du matériau.

De manière générale, les potentiels les plus simples, les potentiels des paires sont adéquats pour des systèmes monoatomiques à structure dense. Cependant il est souvent nécessaire d'aller au-delà de l'approximation d'interaction à deux corps. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes fortement covalents du fait de la forte directionnalité des liaisons.

Dans ce chapitre nous allons donner une brève description de quelques potentiels [71-73], qui va répondre à un souci de donner aux chercheurs des potentiels qu'ils pourront utiliser directement, par la suite nous allons parler du potentiel développé dans notre travail de thèse. Le rôle de ces potentiels est de reproduire l'énergie potentielle V qui est de façon générale une fonction complexe des $3N$ coordonnées des atomes.

3. 2 Potentiels à deux corps

Il existe deux approches différentes pour décrire les interactions interatomiques en termes de potentiels des paires.

- La première approche est de décrire l'énergie totale d'un arrangement atomique comme une somme de tous les potentiels de paires.

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i < j} \Phi(R_{ij}) \quad (3.1)$$

Où Φ est le potentiel des paires et R_i les coordonnées de l'atome.

Ce potentiel peut décrire les systèmes ioniques et les gaz rares. Il est très utile de décrire les potentiels à deux corps puisque certains d'entre eux s'avèrent très performants, en particulier pour les liquides, où les potentiels de Lennard-Jones rendent relativement bien compte de leurs propriétés. Ces mêmes potentiels vont bien décrire les métaux de structure cubique à face centrée lorsqu'ils sont très denses. Ces potentiels de Lennard – Jones prennent la forme [48,49] :

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

Où ε et σ sont des paramètres qui définissent respectivement l'énergie maximale d'interaction (énergie de Van Der Waals), et la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés.

En fait, le potentiel Lennard-Jones est composé de deux potentiels :

- ✓ L'un répulsif (terme en puissance 12) qui traite les interactions à courte distance.
- ✓ L'autre attractif (terme en puissance 6) pour les interactions à longue distance.

Les potentiels de Morse [48,49] :

$$V_{ij} = D_0 \left(\exp \left[-2\alpha(r_{ij} - r_m) \right] - 2 \exp \left[-\alpha(r_{ij} - r_m) \right] \right) \quad (3.3)$$

Où D_0 l'énergie de liaison, α la raideur du potentiel et r_m la distance d'équilibre.

Ces trois paramètres sont fixés à partir des propriétés expérimentales du matériau en question.

Deux potentiels à deux corps sont également très populaires, en particulier pour décrire le verre (SiO_2). Ce sont les potentiels de Van Beest –Kramer – Van santen (BKS) [74] et Garofalini-Fenston [75].

Le reproche qui est couramment fait aux potentiels à deux corps est leur inadéquation à rendre compte de certaines propriétés telles que l'orientation des liaisons covalentes, l'énergie de surface (ceci est vrai en particulier pour les métaux), l'énergie de formation des lacunes,... ceci est critique pour les potentiels de Lennard-Jones qui n'ont que deux paramètres ajustables. Cependant lorsqu'il s'agit de décrire l'énergie de cohésion, la distance interatomique de phases ordonnées, ils deviennent satisfaisants. Les grandeurs statistiques comme la fonction de corrélation de pair, le facteur de structure, la densité, peuvent être calculées et comparées directement avec les résultats expérimentaux. Ceci est utile pour simplement donner des informations qualitatives pour l'organisation d'un dépôt, la morphologie d'un traitement de surface par exemple. C'est la raison pour laquelle un grand nombre d'idées est testé avec des potentiels de ce type.

- La deuxième approche du potentiel à deux corps pour la description de l'énergie totale est basée sur la théorie de réponse Linières qui est souvent utilisée pour les métaux simple. Dans la théorie de perturbation du second ordre, l'énergie totale du métal est de la forme [76] :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{vol}} + \sum_{ij} \frac{1}{2} \phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.4)$$

Où E_{vol} est un terme énergétique indépendant de la structure du métal, mais dépend du volume totale du système. Dans cette approche, le pseudo-potentiel E_{vol} est très différent de celui de l'équation (3.1). Généralement, le potentiel interatomique basé sur l'approche du pseudo-potentiel fonctionne bien pour les propriétés des métaux lorsque les fluctuations des densités sont petites.

3. 3 Potentiels à trois corps

Introduire des potentiels à trois corps est le premier pas pour rendre compte d'effets multi- corps. Ce type de potentiel est très utilisé pour les matériaux covalents. Ils sont basés sur l'identification des voisins deux à deux, de sorte, qu'ils se traitent en réalité comme des potentiels à deux corps. La première tentative a été formulée par Stillinger et Weber (SW) [77] pour décrire le silicium, puis sont apparus des raffinements pour inclure les liaisons

SiF [78,79] ; SiCl [80]. À la suite de ces travaux, d'autre améliorations ont été introduites pour traiter les matériaux SiO₂ [81, 82], SiC [83], Si₃N₄ [84] et SiSe₂ [78]. N'importe quelle fonction V décrivant les interactions entre N particules peut se mettre sous la forme d'une somme de terme à 1, 2, 3, ..., n corps, selon :

$$V(1,...,N) = \sum_i V_i(r_i) + \sum_{i,j \neq i} V_i(r_i, r_j) + \sum_{i,j \neq i, k \neq j} V_3(r_i, r_j, r_k) + ... + V_n(r_1, ..., r_n). \quad (3.5)$$

Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes V_n convergent rapidement vers 0 lorsque n augmente. V_1 Décrit en principe les forces externes. Dans le cas présent ce terme est absent, de sorte que le développement démarre avec les interactions de paires. Comme les matériaux covalents, tel que le silicium, présentent des liaisons très directionnelles, il semble raisonnable d'ajuster le potentiel V à une combinaison de potentiels de paires et de triplés V_2 et V_3 .

3. 4 Potentiel à N-corps

3. 4. 1 Potentiel de type Tersoff-Brenner

Les potentiels à N-corps de type Tersoff-Brenner sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons covalentes et plus généralement tétraédrique. L'ingrédient principal est d'introduire un angle moyen privilégié, la simulation conduisant alors à la largeur de la distribution angulaire. Cette simple introduction d'un paramètre géométrique ajoutée à un potentiel de pair très cohésif a non seulement permis de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents, mais elle a également permis de décrire correctement les énergies de cohésions des divers poly-types. L'un des plus simples et des plus utilisés est le potentiel de Tersoff [85-87] dont par ailleurs, il existe de nombreuses versions, (potentiel de Brenner [88],...). Une structure de ce potentiel peut s'écrire [89] :

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \{ V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij}) \}, \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (3.6)$$

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

$$V_R = \frac{D}{S_1} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{12} \quad V_A = \frac{D}{S_2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^6$$

$$V(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_0} \right) \exp \left(-\frac{r - R_0}{D_0} \right)$$

Où D_0 , R_0 , S , β sont des paramètres du potentiel.

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

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D}\right) & \text{Pour } R - D < r < R + D \\ 0 & r \geq R + D \end{cases}$$

Ou encore

$$f_c(r) = \frac{1}{1 + e^{\frac{r - R}{D}}}$$

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

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

$$\chi_{ij} = \sum_{k(i,j)=1}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3],$$

Où n est le nombre de voisins considérés

$$V(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_0} \right) \exp \left(-\frac{r - R_0}{D_0} \right)$$

Où γ , n , c , d et h sont des paramètres du potentiel.

3. 4. 2 Méthode de l'atome "immergé" (EAM)

Cette technique très populaire a été introduite par Daw et Baskes [90-93]. Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [94] qui stipule que l'énergie d'un solide peut s'écrire comme unique fonction de la distribution électronique. Celle-ci est supposée être la densité locale à chaque site atomique. Ainsi l'énergie totale du métal peut être écrite comme :

$$E_{Tot} = \sum_i V_i \quad \text{et} \quad V_i = \frac{1}{2} \sum \phi_{ij}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad (3.7)$$

$$\text{Avec} \quad \rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij}) \quad (3.8)$$

Où, V_i est l'énergie interne de l'atome i , ρ_i est la densité électronique sur l'atome i due aux autres atomes du système.

$F_i(\rho_i)$ Est l'énergie requise pour immerger l'atome i dans la densité de charge électronique locale ρ_i . $\phi_{ij}(r_{ij})$ Est un potentiel à deux corps qui peut être choisi le plus simple possible (Lennard-Jones (généralisé), Morse, Borne-Meyer,...

Lorsque $\phi_{ij}(r_{ij})$ est Born-Meyer et que $\phi_{ij}(r_{ij}) = \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^2} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$, on trouve le

potentiel des liaisons fortes (TB-SMA). Lorsque $F_i(\rho_i) \propto \rho_i^{\frac{1}{2}}$ et que $\rho_i = \sum_j \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^m$, on

trouve les potentiels de Finnis-Sinclair [95] ou Sutton-Chen [96]. L'avantage de l'expression de l'énergie totale de l'équation (3.7) est très efficace dans les simulations computationnelles. Par conséquent le potentiel EAM décrit parfaitement les propriétés de surfaces et de volumes pour les métaux de transitions.

3.5 Model utilisé dans ce travail de thèse

3.5.1 Approximation du second moment des liaisons fortes (TB- SMA)

Dans cette partie nous décrivons le potentiel atomique utilisé dans cette thèse pour l'étude des propriétés physique des verres métalliques de l'alliage binaire $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ de différentes concentrations. L'approximation du second moment est issue du développement de la théorie des liaisons fortes [97- 100]. Elle permet de bien décrire le comportement des métaux de transitions de fin de série que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface. De plus l'approximation du second moment permet également de traiter les alliages. De nombreux travaux s'intéressent actuellement aux effets de ségrégations [101, 102].

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

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp \left[-P_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2Q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \right\} \quad (3.9)$$

Le premier terme est un potentiel répulsif Born-Meyer. Le second terme est une énergie de bande attractive. α, β Indique la nature de l'atome, $r_0^{\alpha\beta}$ est la distance du plus proche voisin entre l'atome α et β dans la structure du cristal, ζ est une intégrale de saut effective. Les paramètres q et p décrivent la dépendance en distance des intégrales de sauts effectives et des liaisons de paires répulsives. r_{ij} Est la distance entre l'atome i et j .

Notons que dans tous nos calculs les interactions aux quatrième voisin sont prises en compte, pour les différents systèmes ; Ni (cfc), Zr (hcp), NiZr₂ (tétragonale), et Ni_{0.5} Zr_{0.5} (orthorhombique). Les cinq paramètres du potentiel (TB-SMA) $A_{\alpha\beta}, p_{\alpha\beta}, q_{\alpha\beta}, \zeta$ et $r_0^{\alpha\beta}$ sont généralement déterminées par ajustement (fit) des données du système étudié.

3. 5. 2 Calcul des paramètres du potentiel

Le potentiel TB-SMA est composé de Cinq paramètres qui sont $A_{\alpha\beta}, p_{\alpha\beta}, q_{\alpha\beta}, \zeta$ et $r_0^{\alpha\beta}$ ces paramètres sont ajustées à partir des valeurs expérimentales [103,104] de l'énergie de cohésion E_c , du paramètre de maille a , des constantes élastiques ($C_{11}, C_{12}, C_{44}, C_{33}...$) et du module d'élasticité B pour chaque système. Nous considérons l'ajustement pour une structure cristalline quelconque et a une température $T=0K$. Notons aussi que l'énergie potentielle peut être calculée à la limite d'un rayon de coupure de l'ordre de $r_c = 5.4$ (Å) qui peut s'élargir au quatrième voisin figure (3.1).

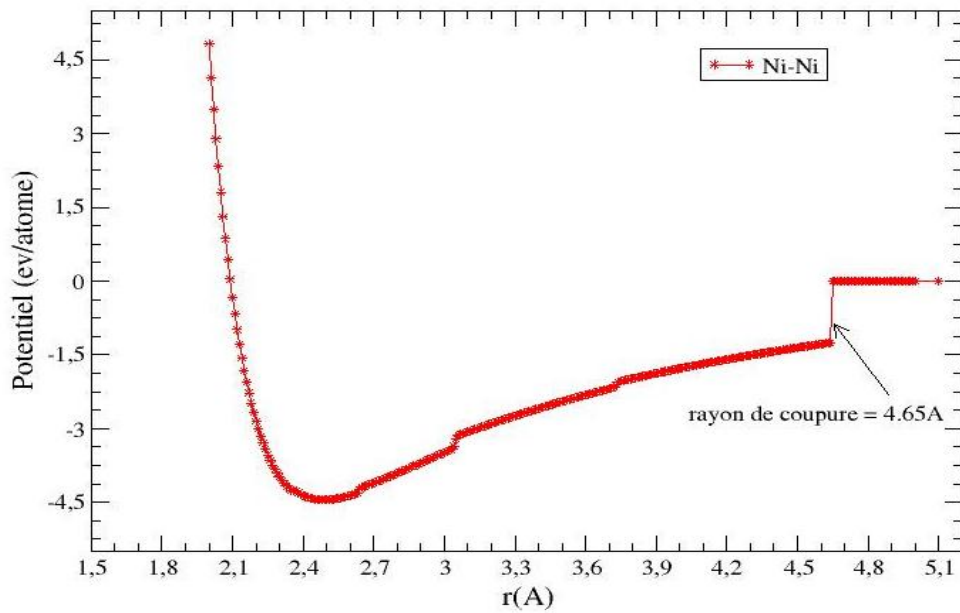


Figure 3. 1 Variation du potentiel interatomique du Nickel en fonction de la distance interatomique dans le cas d'un rayon de coupure de 4.65Å.

Les résultats de ces paramètres ajustés sont donnés dans le Tableau (3.1).

Liaisons	A (eV)	P	ξ (eV)	Q	$r_0(\text{\AA})$	$r_c(\text{\AA})$	Δr_c
Ni-Ni	0.013	17.111	1.056	1.459	2.673	5.4	0.977
Zr-Zr	0.147	9.696	2.178	1.991	3.173	5.4	0.956
Ni-Zr	0.189	6.487	2.111	1.606	2.738	5.4	0.692

Tableau 3. 1 Paramètres du potentiel pour le système NiZr₂

3. 5. 3 Equilibration du système cristallin

Après avoir déterminé les paramètres du potentiel ($A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, ζ et $r_0^{\alpha\beta}$) de chaque matériau, on utilise un Programme de déformation qui va nous calculer l'énergie de cohésion et le paramètre de maille de la structure la plus stable à T=0K. Par la suite nous allons déterminer les coefficients élastiques (C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{33} ,...) et le module de compressibilité B [105,106], que nous allons comparer aux valeurs expérimentales et à d'autres modèles théoriques. Pour plus d'information sur la procédure de calcul des constantes élastiques voir Annexe B.

3. 5. 3. 1 Cas du Nickel (Ni) pure (cfc)

La maille du Nickel est décrite par le paramètre de maille a . L'énergie de cohésion est minimale ($E_c = -4.435(\text{eV})$) pour $a_0 = 3.523(\text{\AA})$, qui sera l'état de référence pour lequel la déformation est nulle. La figure (3.2) montre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre de maille a et du volume V . Cette étude nous permet de déterminer exactement l'énergie de cohésion et le paramètre de maille pour la structure la plus stable.

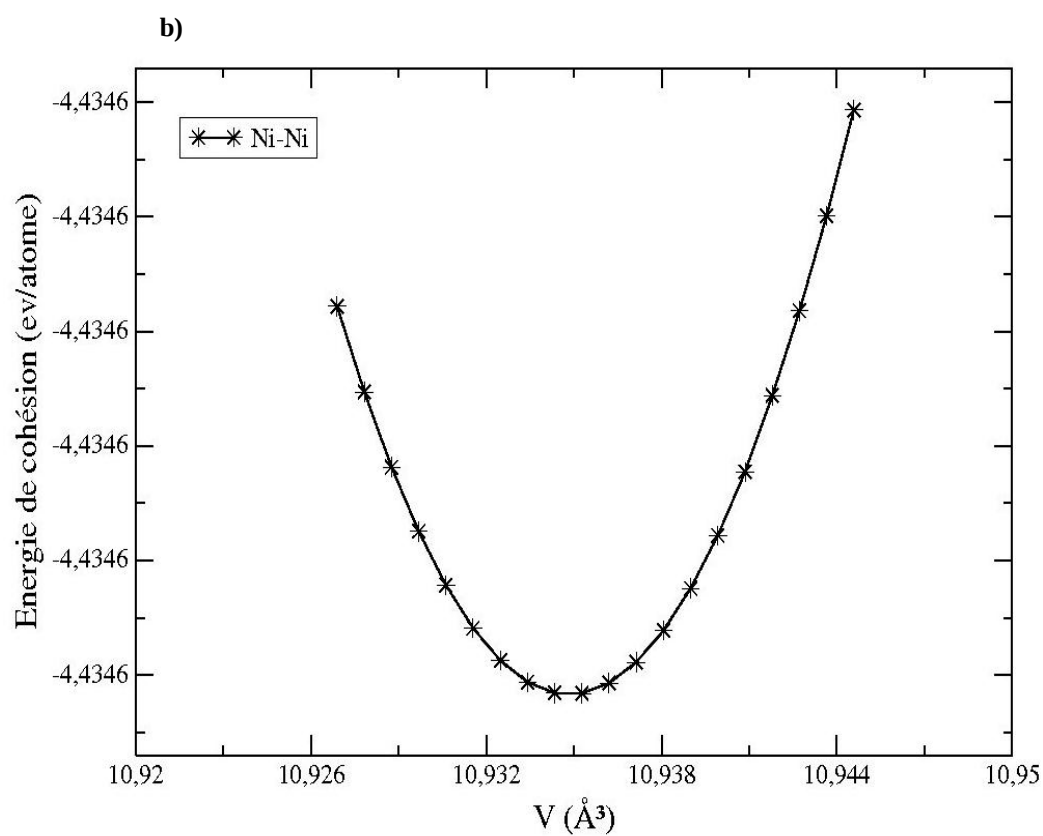
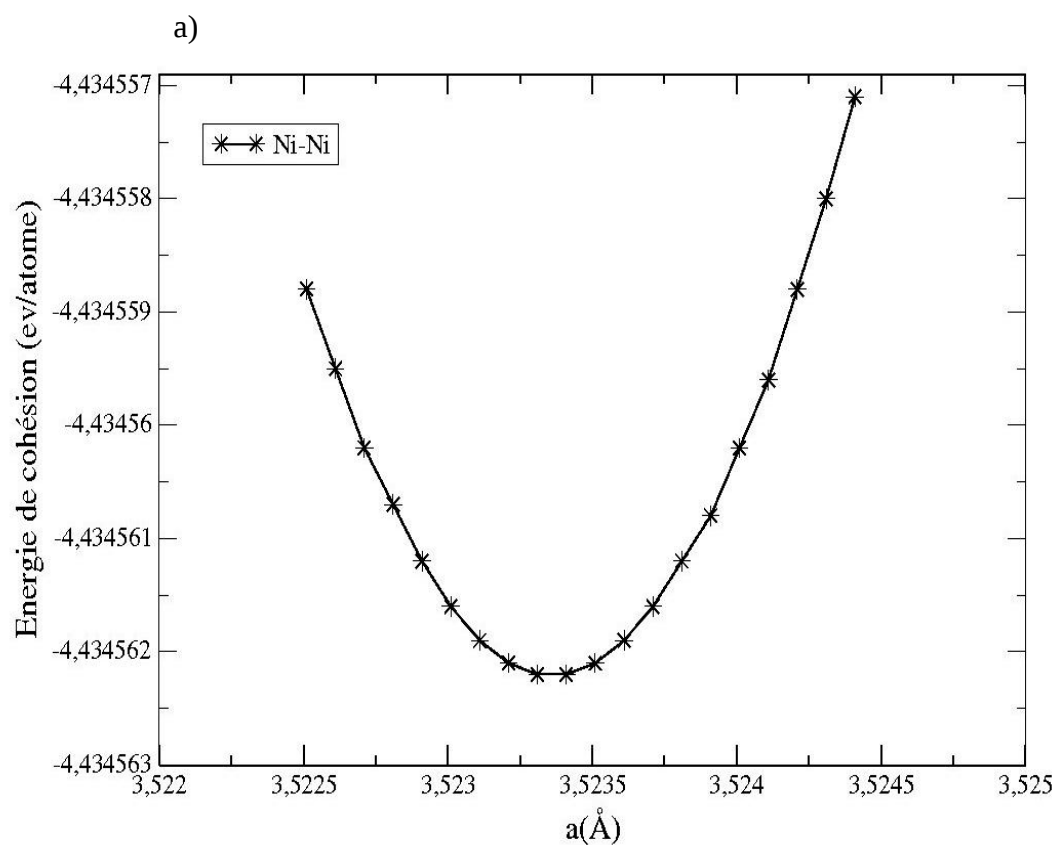
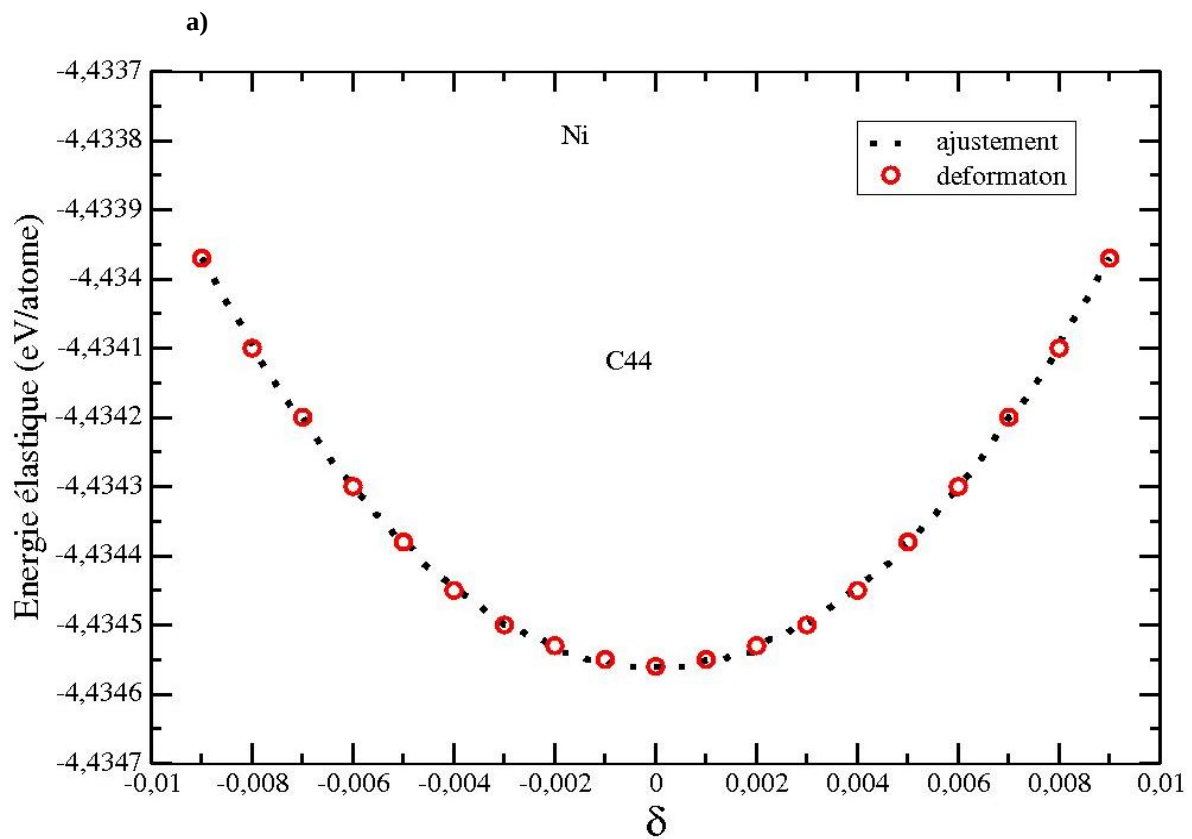


Figure 3. 2 Variation de l'énergie de cohésion du Ni en fonction du : a) le paramètre de maille a , b) le volume V .

La figure (3.3) montre la variation de l'énergie élastique en fonction des différentes contraintes (cisaillement, et dilatation). La méthode des contraintes permet d'obtenir les constantes élastiques : C_{44} pour une déformation par cisaillement, le cristal devient rhomboédrique figure (3.3.a) ; $C_{11}-C_{12}$ par dilatation figure (3.3.b). Pour le calcul du module de compressibilité B nous pressentons la variation de l'énergie d'élasticité en fonction du volume pour une déformation par allongement figure (3. 4). Tous ces calculs sont Ajustés par un polynôme d'ordre 2. À partir de $C_{11}-C_{12}$ et B ($B= (C_{11}+C_{12})/2$) on peut -déduire C_{11} et C_{12} .



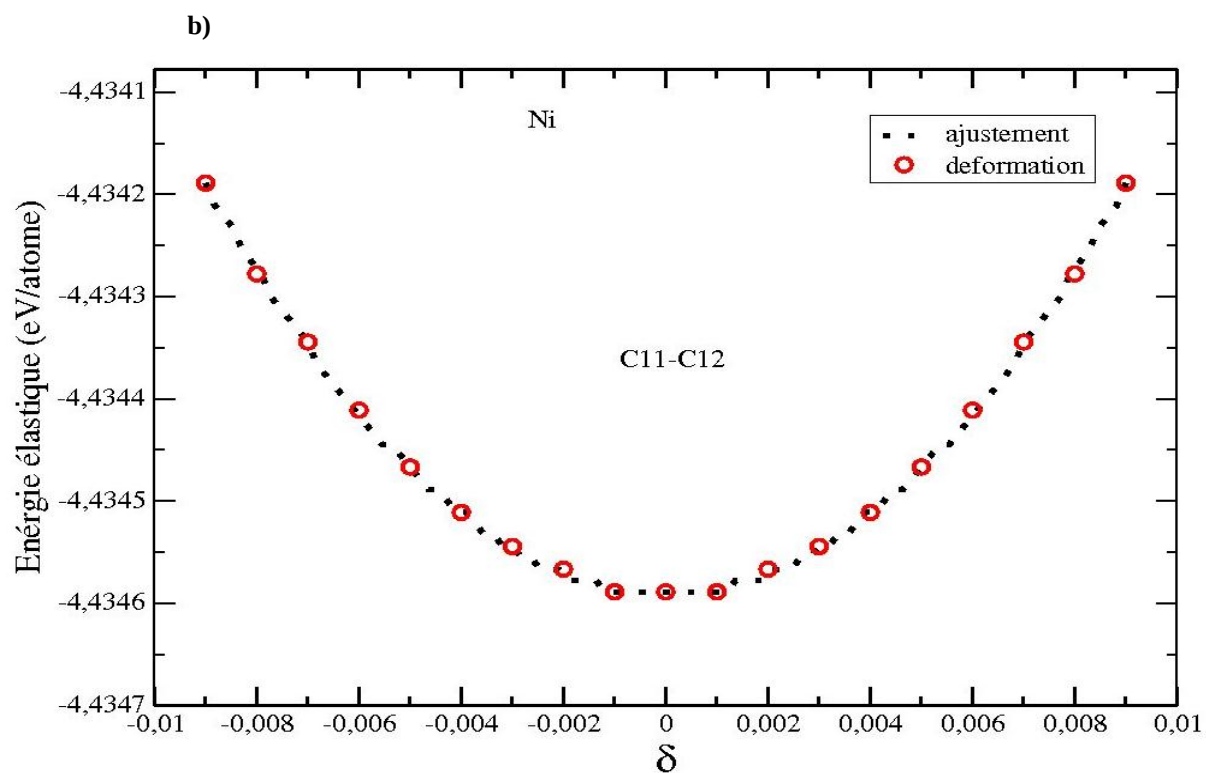


Figure 3. 3 Variation de l'énergie élastique en fonction des différentes contraintes : a) déformation par cisaillement : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait) ; b) déformation par allongement : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait).

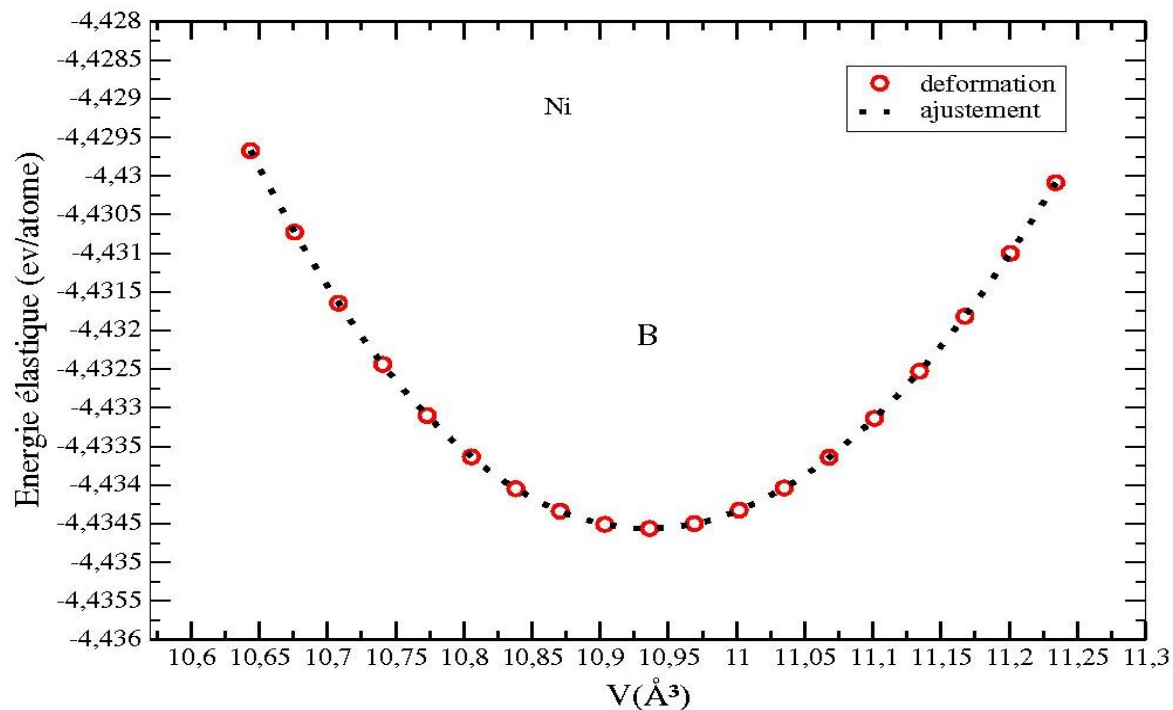


Figure 3. 4 Variation de l'énergie élastique du Ni en fonction du volume V pour Une déformation par dilatation : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait).

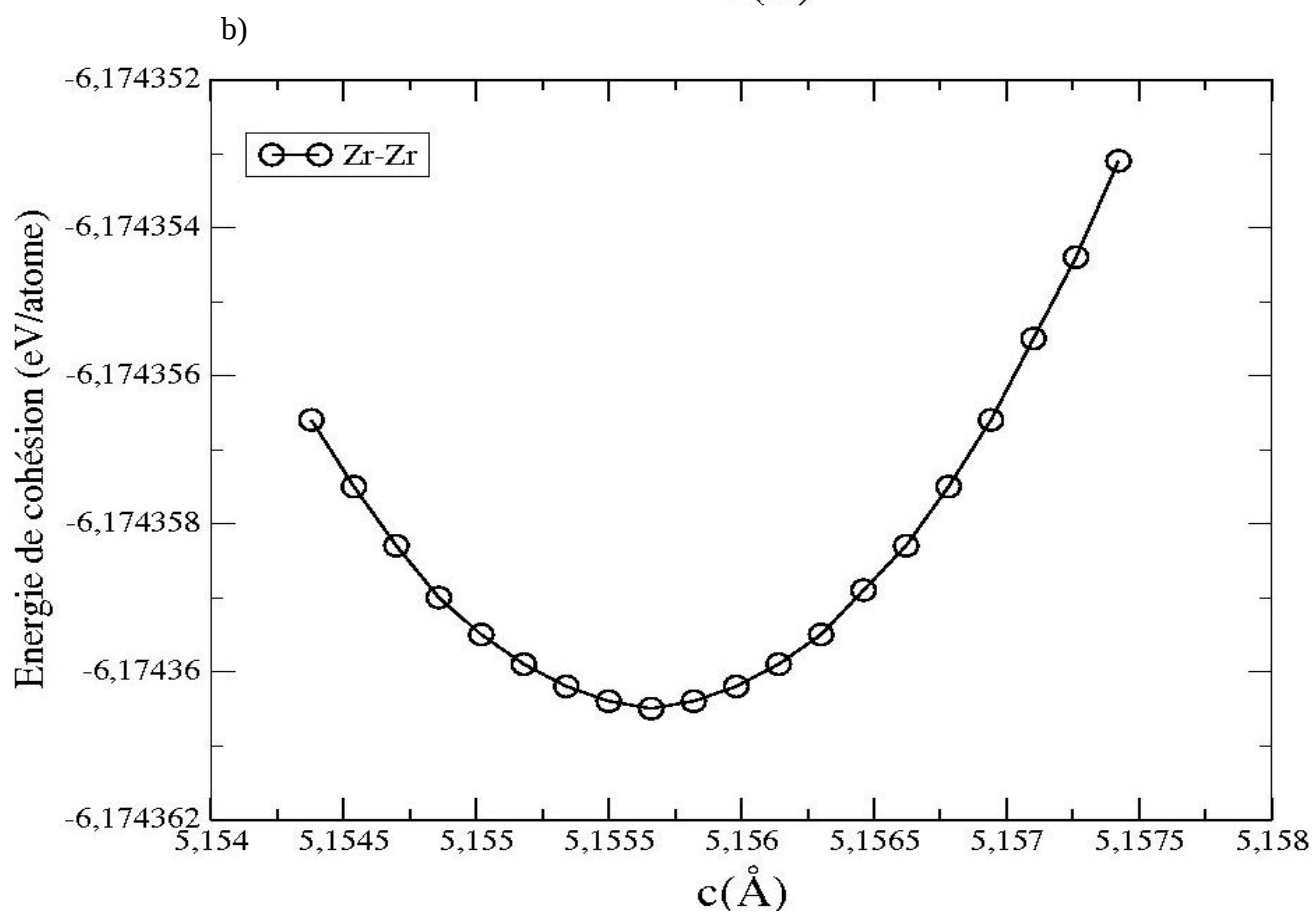
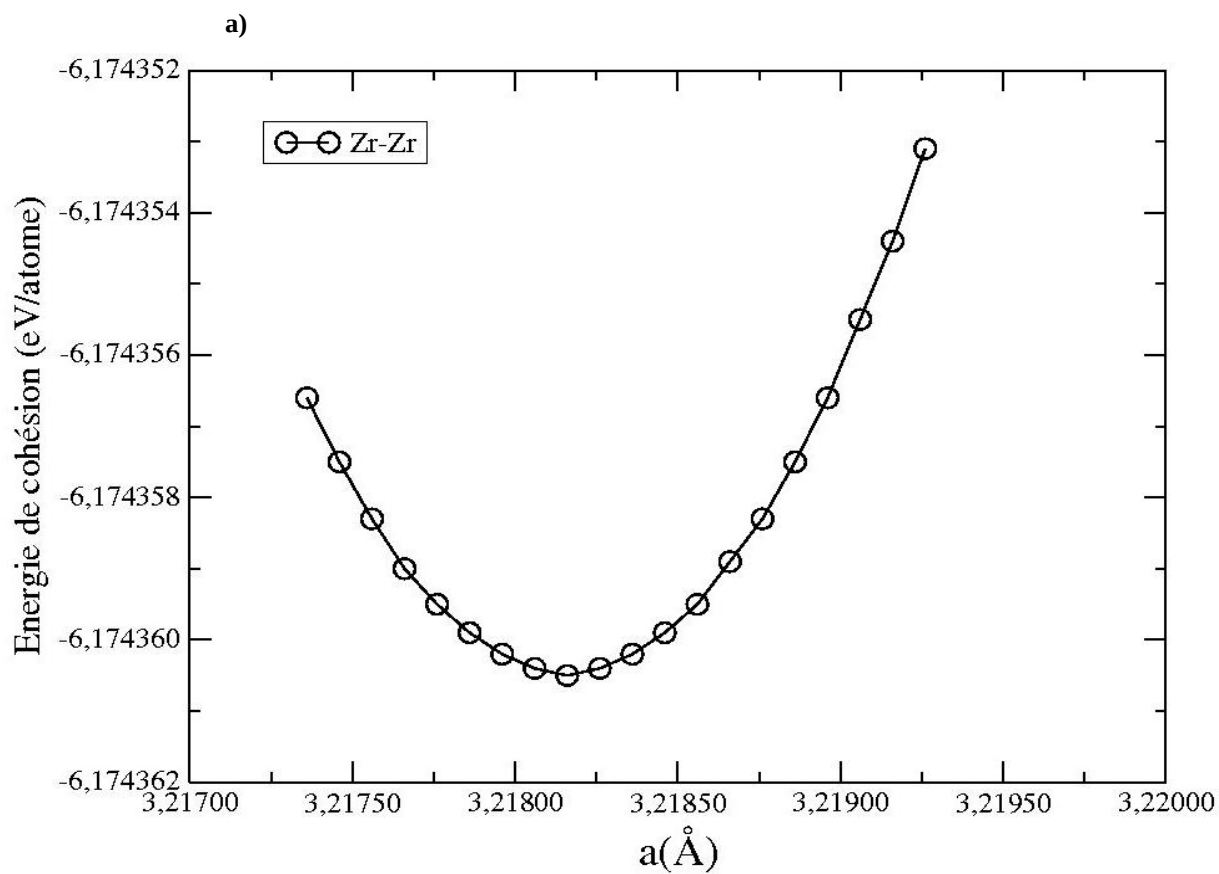
Les résultats de nos calculs sont donnés dans le Tableau (3.2), avec des données expérimentales et des calculs d'autres modèles théoriques. Nous remarquons que nos calculs sont meilleurs par rapport aux autres calculs.

Nickel (Ni)	Notre travail (TB-SMA)	Valeurs expérimentales	Modèle théorique potentiel (EAM)	Modèle théorique potentiel (F.S)
E_c	-4.435	-4.435		
a	3.523	3.523		
C_{11}	2.616	2.610	2.33	2.31
C_{12}	1.537	1.510	1.54	1.78
C_{44}	1.313	1.320	0.76	0.80
B	1.897	1.88	1.80	1.95
C'		0.55	0.40	0.27

Tableau 3. 2 Valeurs des paramètres ajustées pour Ni pure (cfc), par différents modèles : notre travail par le modèle des liaisons fortes (TB), les valeurs expérimentales $a(\text{\AA})$ et $E_c(\text{eV})$ à partir de Kittel [30], les constantes élastiques en (Mbar) à partir de Simmon et wang [107], modèle EAM [108], et modèle F.S [109].

3. 5. 3. 2 Cas du Zirconium (Zr) pure (hcp)

La maille du Zirconium est décrite par les deux paramètres a et c . L'énergie de cohésion est minimale ($E_c = -6,171 \text{ eV}$) pour $a = 3.218(\text{\AA})$ et $c = 5.146(\text{\AA})$ qui sera l'état de référence pour lequel la déformation est nulle. La figure (3.5) montre la variation de l'énergie de cohésion en fonction des deux paramètres de maille a et c et du volume V . Cette étude est faite pour trouver la structure la plus stable du Zirconium.



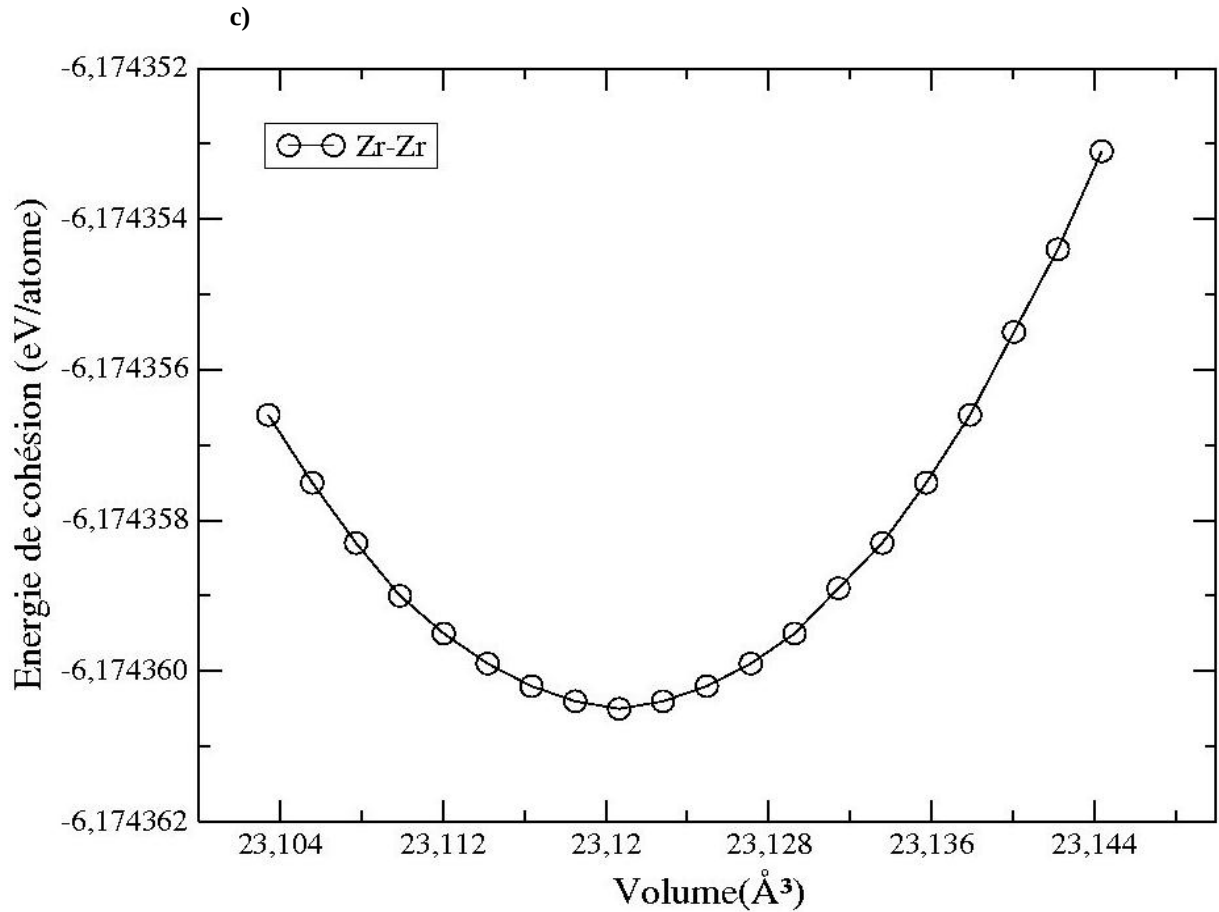


Figure 3. 5 Variation de l'énergie de cohésion du Zr pure en fonction du : a) paramètre de maille a , b) paramètre de maille c , c) volume V .

La figure (3.6) montre la variation de l'énergie élastique du Zr en fonction du volume V pour une déformation par dilatation (symétrie du cristal inchangée) du cristal, à partir de ces calculs on fait un ajustement d'ordre 2 pour calculer le module de compressibilité B . La figure (3.7) présente la variation de l'énergie élastique en fonction des différentes déformations (cisaillement, allongement et dilatation). Cette méthode nous permet d'obtenir : C_{44} , C_{66} , $C_{11}+C_{12}$, C_{33} . À partir de ces valeurs on peut déduire C_{13} . Les résultats de la procédure de déformation sont donnés dans le Tableau (3.3) en comparaison avec les données expérimentales et les calculs théoriques d'autres modèles. Nous constatons un bon accord avec l'expérience.

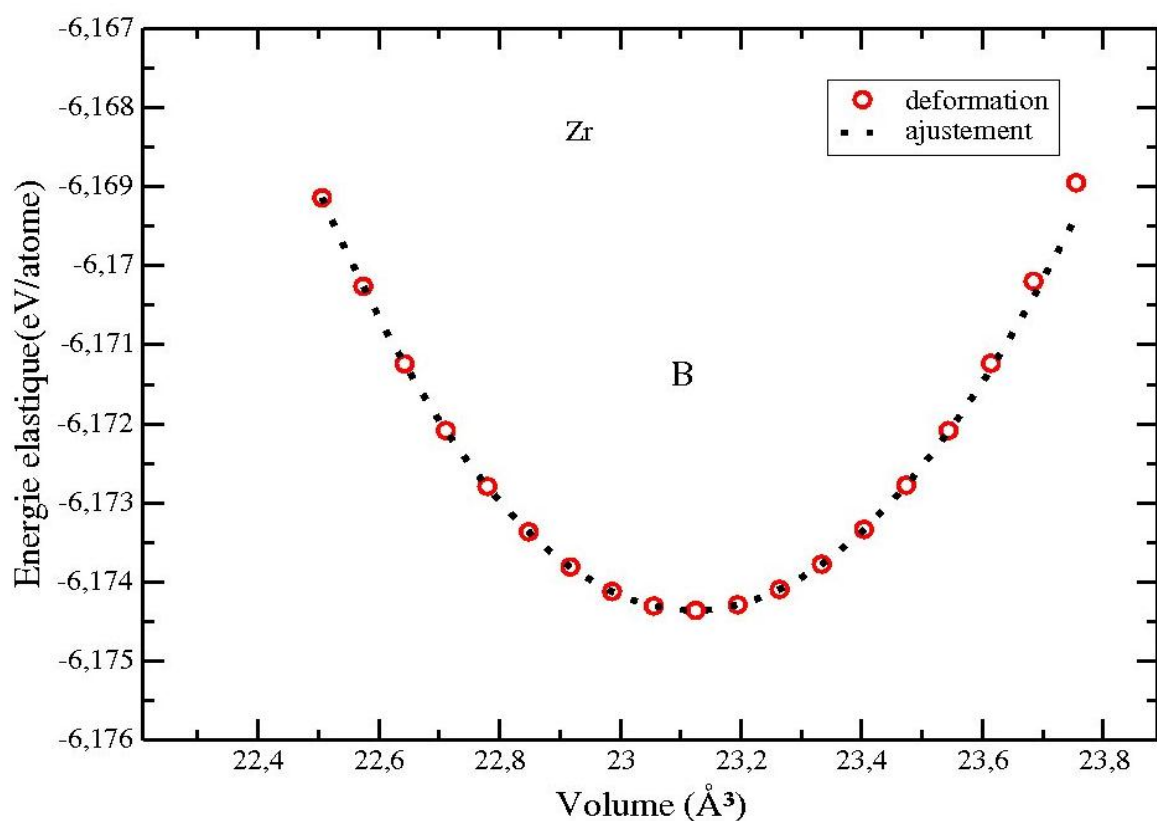
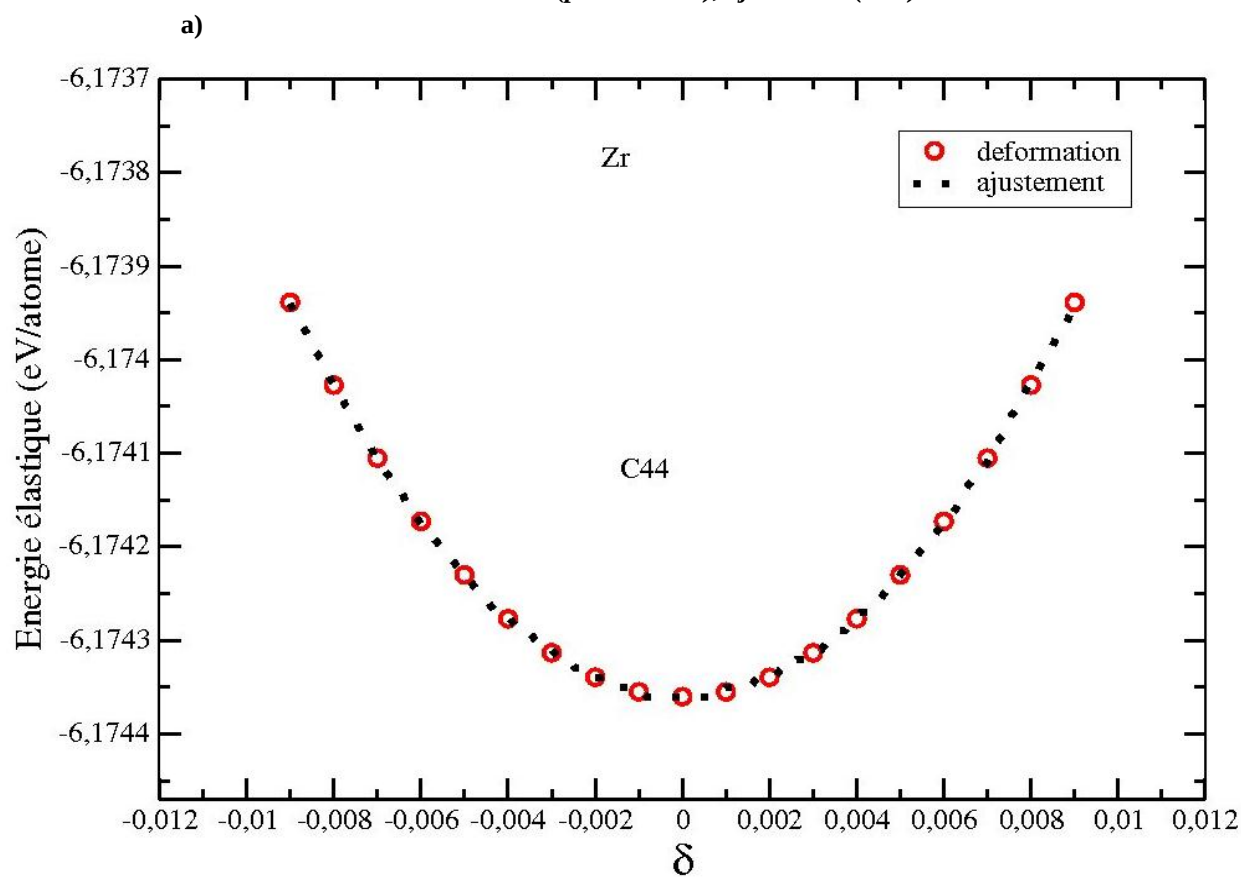
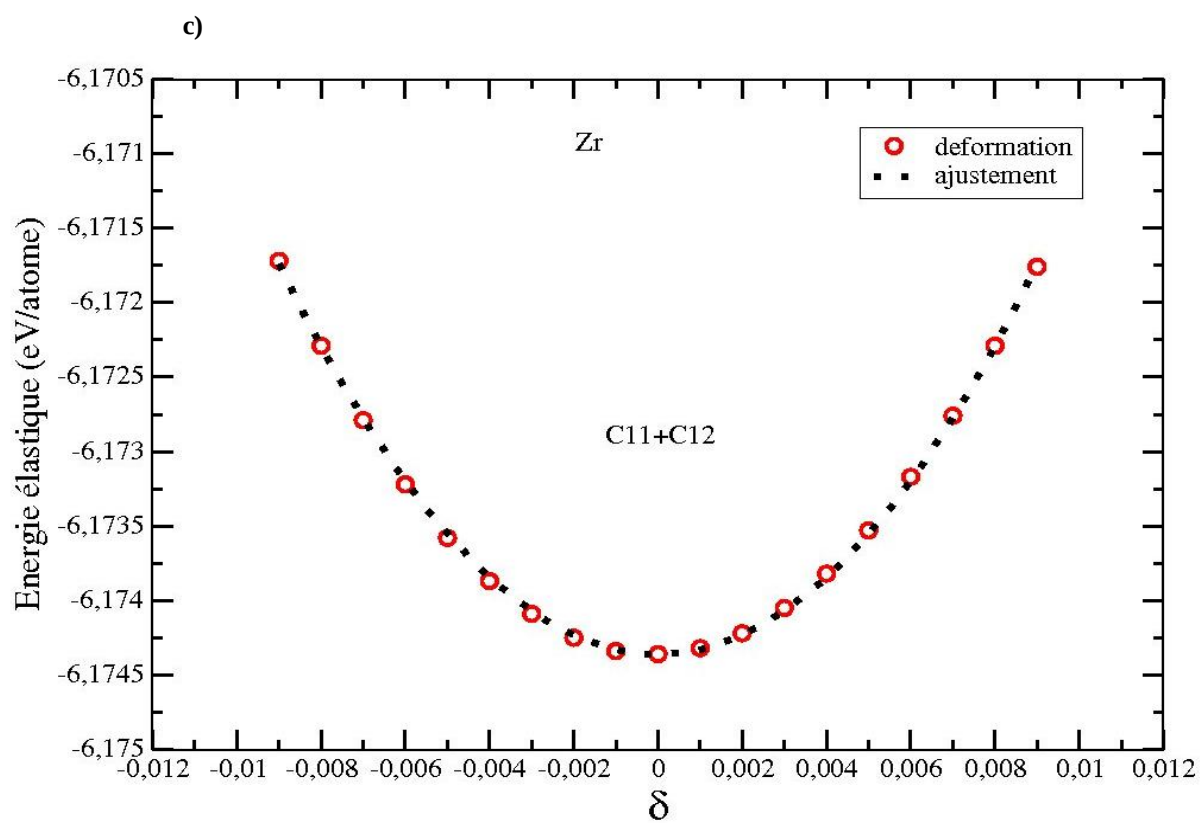
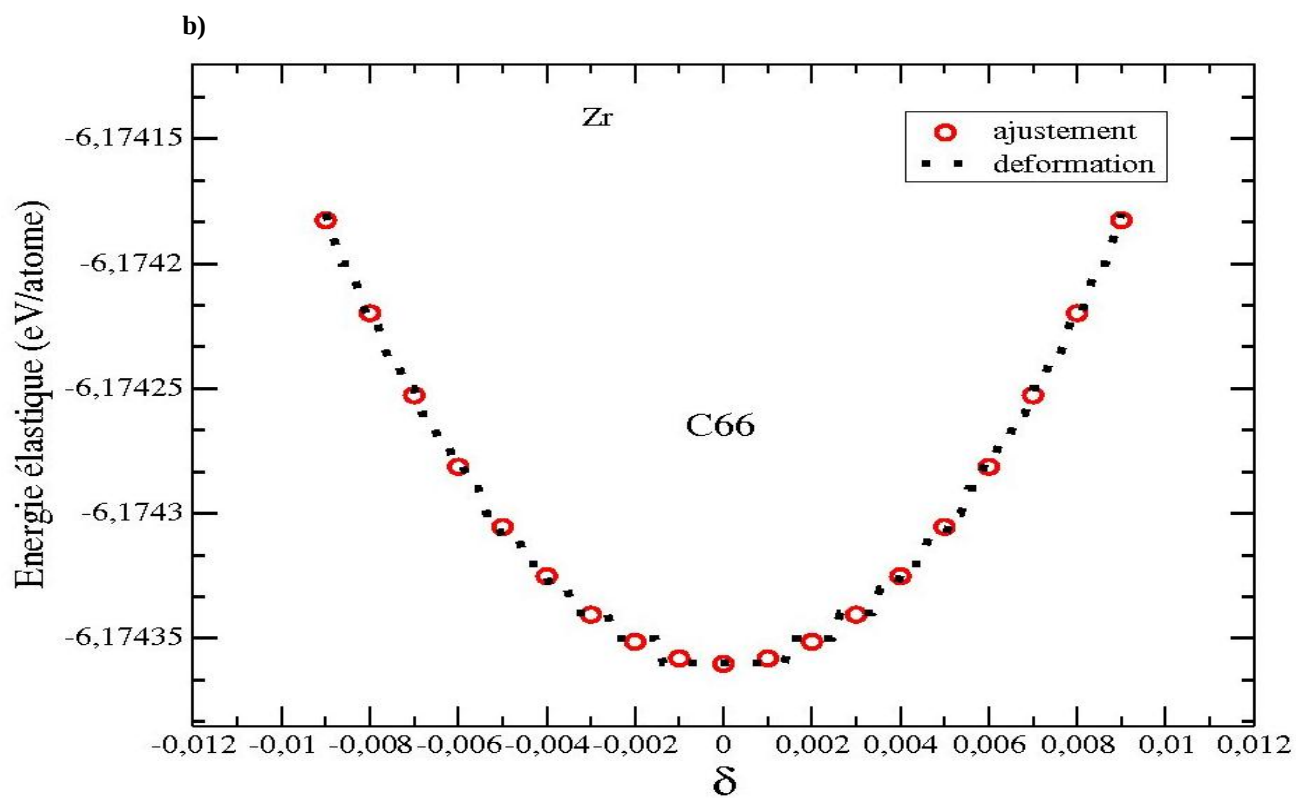


Figure 3. 6 Variation de l'énergie élastique du Zr en fonction du volume V pour une déformation par dilatation : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait).





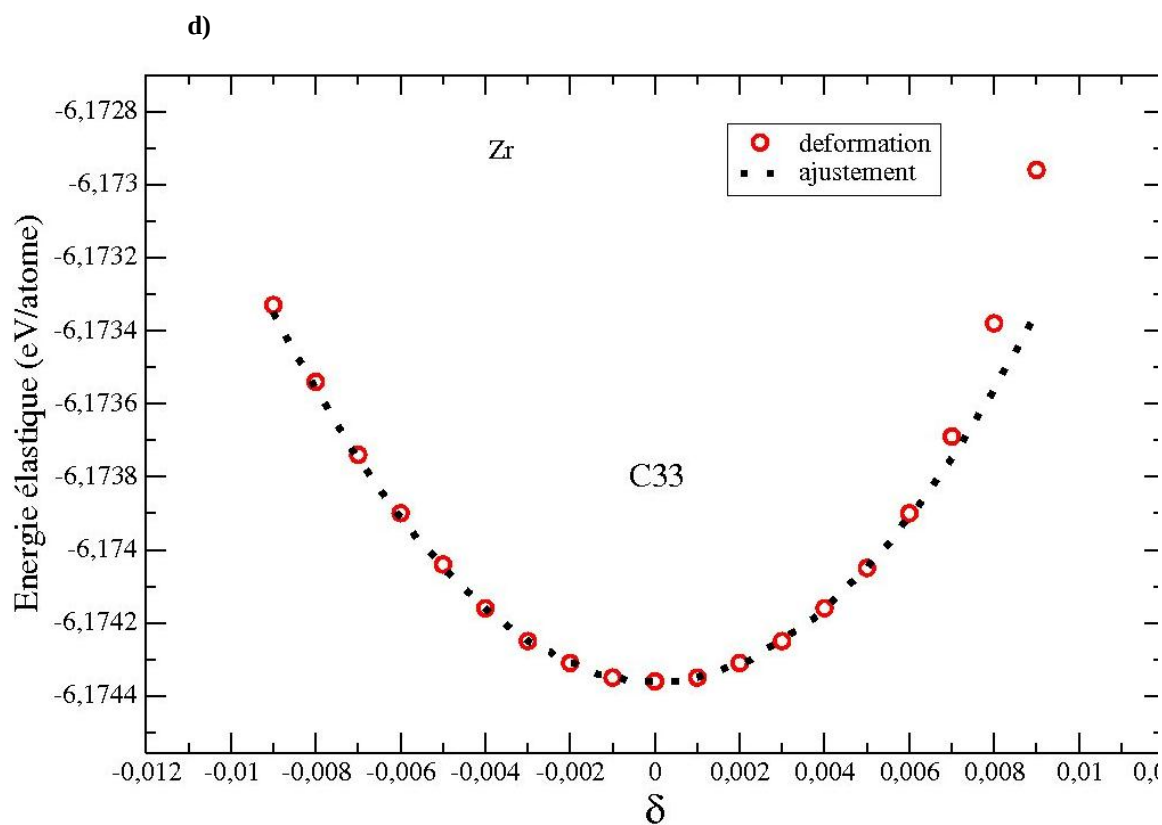


Figure 3. 7 Variation de l'énergie élastique du Zr en fonction des différentes Contraintes : nos calculs (petits cercles), ajustement (trait), a) par cisaillement, b) par dilatation, c) par allongement suivant L'axe xy, d) par allongement suivant l'axe z.

Zirconium (Zr)	Notre travail (TB-SMA)	Valeurs expérimentales	Modèle théorique potentiel (EAM)	Modèle théorique (TB-SMA)
$E_c(\text{eV})$	-6.171	-6.171		
C_{11}	1.561	1.554	1.589	1.301
C_{12}	0.690	0.672	0.703	0.690
C_{13}	0.633	0.646	0.610	0.657
C_{33}	1.737	1.725	1.73	1.744
C_{66}	0.435	0.441		
C_{44}	0.36	0.363	0.344	0.261
B	0.973	0.973	0.973	0.936
A	3.218	3.232		
C	5.146	5.156		
$\beta = c/a$	1.595	1.602		1.602

Tableau 3. 3 Valeurs des paramètres ajustées pour Zr pure (hcp), par différentes modèles : notre travail par le modèle des liaisons fortes (TB), les valeurs expérimentales $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$ et $E_c(\text{eV})$ à partir de Kittel[30], les constantes élastiques en (Mbar) à partir de Simmon et wang [107], modèle EAM [108], modèle des liaisons fortes pour $\beta = \beta_{\text{exp}}$ [110].

3. 5. 3.3 Cas d'un alliage binaire de différentes concentrations

De la même manière que le métal pure on calcul les deux paramètres de maille a et c ainsi que les constantes élastiques (C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{33} ,...) pour les deux matériaux (NiZr_2 et $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$) par un programme de déformation. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableaux (3.4) avec les mesures expérimentales et les données théoriques d'autres modèles. Un bon accord avec l'expérience a été montré.

	NiZr ₂			Ni _{0.5} Zr _{0.5}		
	Notre travail (TB-SMA)	Valeurs expérimentales	Modèle théorique	Notre travail (TB-SMA)	Valeurs expérimentales	Modèle théorique ^{a0}
E _c (eV)	-6.022	-6	-6	5.720	5.805	6.046
B	1.21	1.19 ^a	1.19 ^{a3}			
C ₁₁	1.60	1.59 ^a	1.61 ^{a2}			
C ₁₂	1.040	1.34 ^a	1.05 ^{a2}			
C ₁₃	0.893	0.85 ^a	0.95 ^{a2}			
C ₃₃	2.13	1.47 ^a	1.58 ^{a2}			
C ₄₄	0.498	0.24 ^a	0.54 ^{a2}			
C ₆₆	0.641	0.06 ^a	0.61 ^{a2}			
a(Å)	6.325	6.477 ^{a1}	6.483 ^{a3}	3.567	3.268 ^{a1}	3.75
b(Å)	6.325	6.477		9.492	9.937 ^{a1}	10.53
c(Å)	5.159	5.241 ^{a1}	5.267 ^{a3}	3.60	4.101 ^{a1}	3.99
c/a	0.816	0.809 ^{a1}		1.009	1.255 ^{a1}	1.064

^a Référence 104.

^{a1}Reference 111.

^{a2}Référence103.

^{a3} Référence 107.

^{a0}Référence 112.

Tableau 3. 4 Valeurs des paramètres ajustées pour NiZr₂ (tétragonale) et Ni_{0.5}Zr_{0.5} (orthorhombique).

D'après les valeurs trouvées de l'énergie de cohésion, du paramètre de maille et des constantes élastiques et par leurs comparaisons avec les données expérimentales, nous pouvons dire que notre potentiel (TB-SMA) est bon pour l'étude des propriétés physiques (structurale, thermodynamique,...).

Chapitre 4

Propriétés Thermodynamiques

4. 1 Métaux de transitions

4. 1. 1 Cas du Nickel (Ni)

Dans cette partie nous commençons la simulation de la dynamique moléculaire par une structure cubique à face centrée (CFC), selon l'empilement (111). La boîte est composée de 864 atomes (6x6x6) dans des conditions aux limites périodiques et à un pas de temps de l'ordre de $\Delta t = 1\text{fs} = 10^{-15}\text{second}$ figure (4.1).

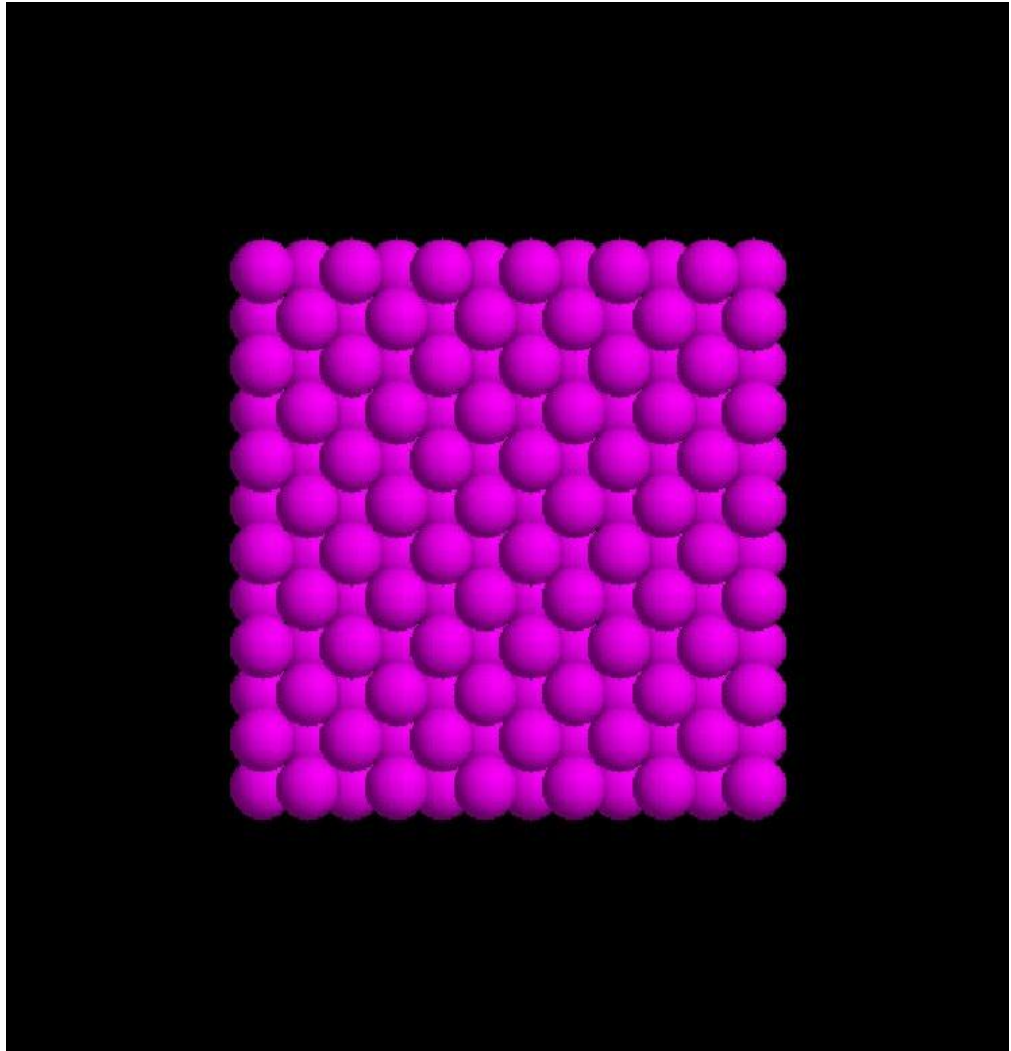


Figure 4. 1 Structure Cristalline (cfc) de 864 atomes de Nickel (Ni) à 300K.

4. 1. 1. 1 Amorphisation et recristallisation du Ni pure

On chauffe notre système (Ni) à partir d'une température de 300K jusqu'à une température de 2500K par palier de 100K, la température finale (2500K) est beaucoup plus élevée que la température de fusion T_f , cela pour bien équilibrer notre système à l'état liquide Figure (4. 2).

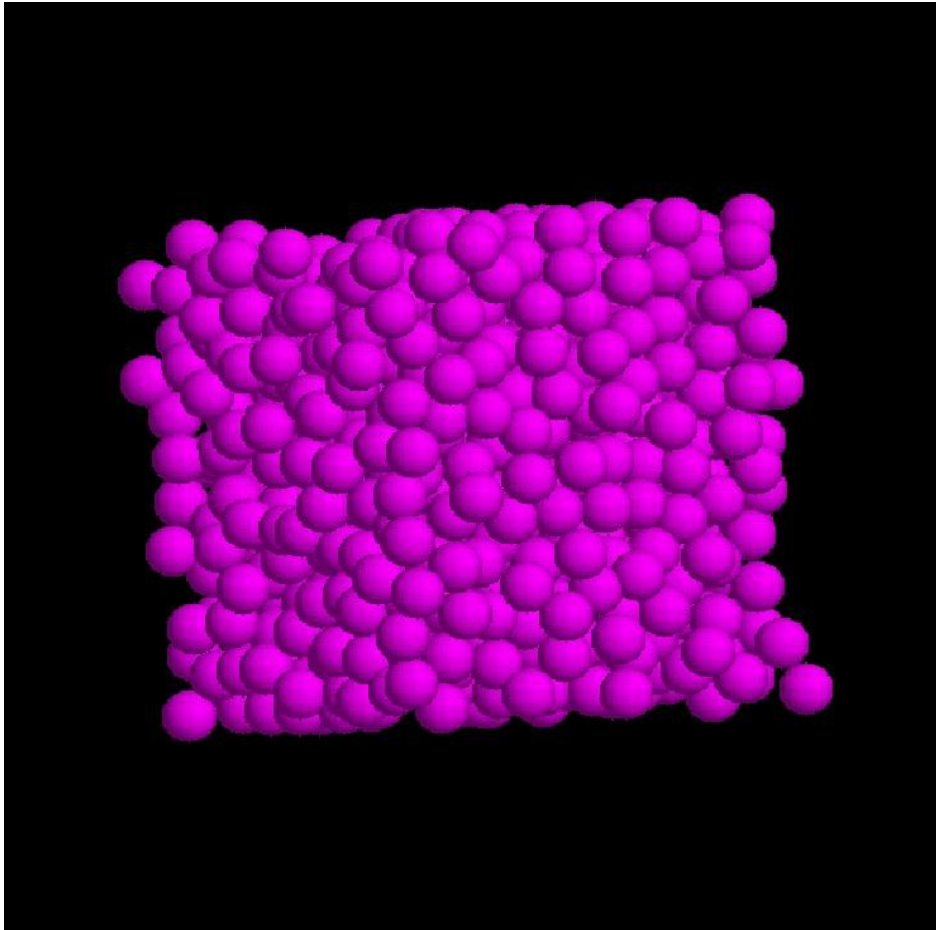


Figure 4. 2 Structure Amorphe liquide de 864 atomes du Nickel à 2500K.

Après équilibration de notre structure dans la phase liquide, on refroidi le système de 2500K à 300K par palier de 100K, pour de différentes vitesses de refroidissements.

La figure (4.3) montre successivement la variation du volume atomique V et de l'énergie potentielle E_p en fonction de la température pendant le processus d'échauffement et de refroidissement du système. On prend une vitesse de refroidissement de 2K/ps ($1\text{ps} = 10^{-12}$ second). Au cours de l'échauffement on observe un grand saut du volume et de l'énergie potentielle, entre 2100K et 2200K, cela est dû à la fusion de notre alliage (Ni).

Pour définir la valeur exacte de la température de fusion du Nickel, on utilise un palier de température plus petit de l'ordre de 20K, entre 2100K et 2200K. Ceci conduit à une température de fusion théorique $T_f = 2200\text{K}$, qui est plus grande que celle trouver expérimentalement $T_{f\text{exp}} = 1726\text{K}$ [113]. Cette différence s'explique par le faite que notre système est homogène, sans surface libre, de plus on commence par un cristal parfait. Donnant une vitesse d'échauffement rapide, le système n'a pas assez de temps pour générer un arrangement de distribution équilibré de défaut, ceci conduit à une haute température de fusion T_f . Au cours du processus de refroidissement, on remarque un changement brusque du volume à partir d'une température de 1400K. Ce changement s'explique par le fait que le Ni refroidi se recristallise à une température de cristallisation T_c de l'ordre de 1350K.

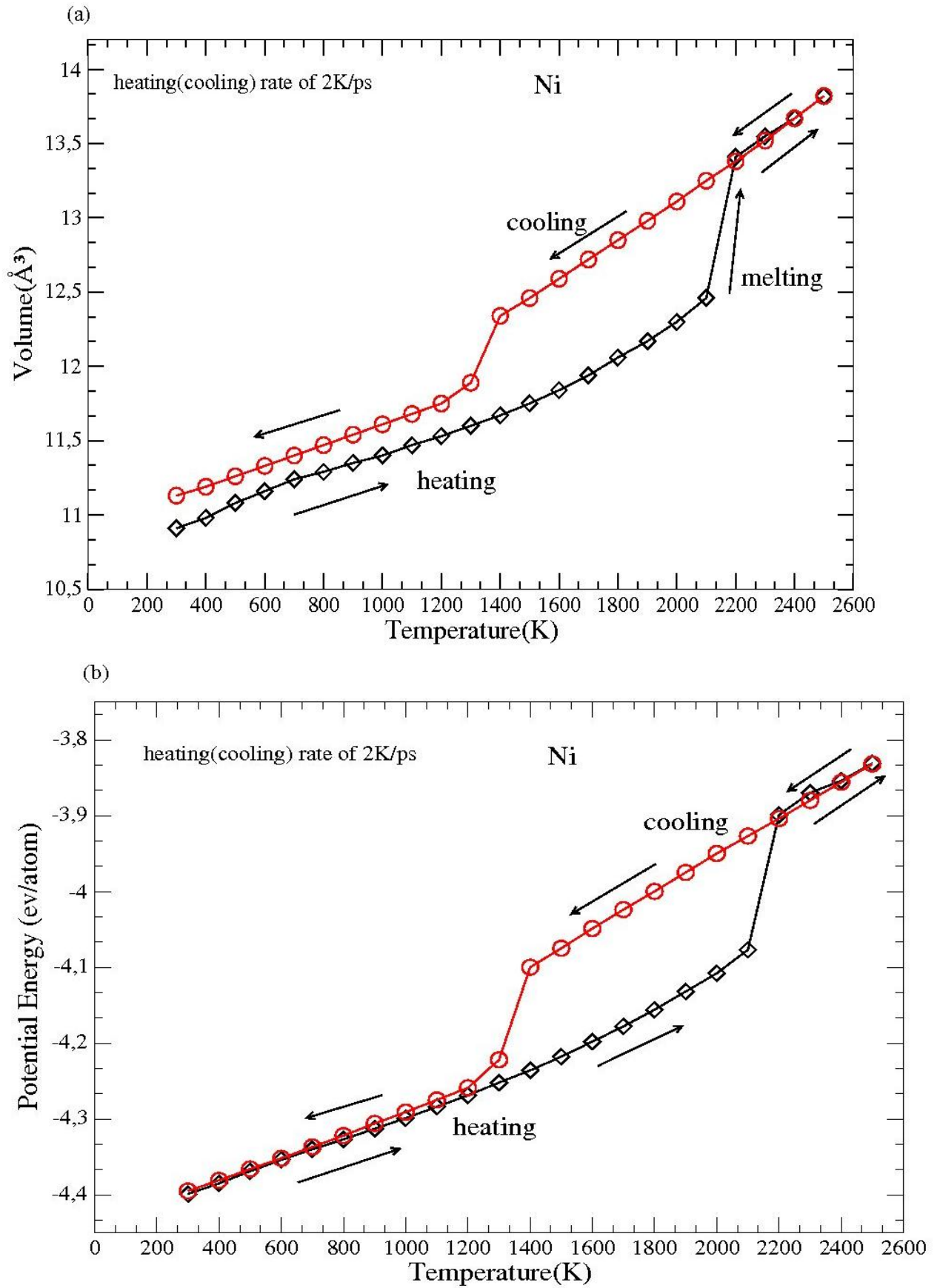


Figure 4. 3 Variation du Volume V (a) et de l'énergie potentielle E_p (b) de la maille de simulation en fonction de la température T pour le Nickel pure au cours d'échauffement et du refroidissement.

La figure [(4.4) et (4.5)] montre successivement l'évolution du volume en fonction du temps de simulation pour les deux processus (échauffement et refroidissement), à des différentes températures, ce qui nous montre clairement le saut et la diminution brusque du volume pendant les deux processus. Pour le cas d'échauffement on remarque, une augmentation brusque du volume à la température 2200K cette augmentation confirme le passage de l'état cristallin à l'état amorphe liquide. Par contre pour le cas de refroidissement on constate une diminution brusque du volume à la température 1300k, cette diminution nous montre clairement la recristallisation de notre système, cela veut dire qu'il y a un changement de phase de l'état amorphe liquide à l'état cristallin.

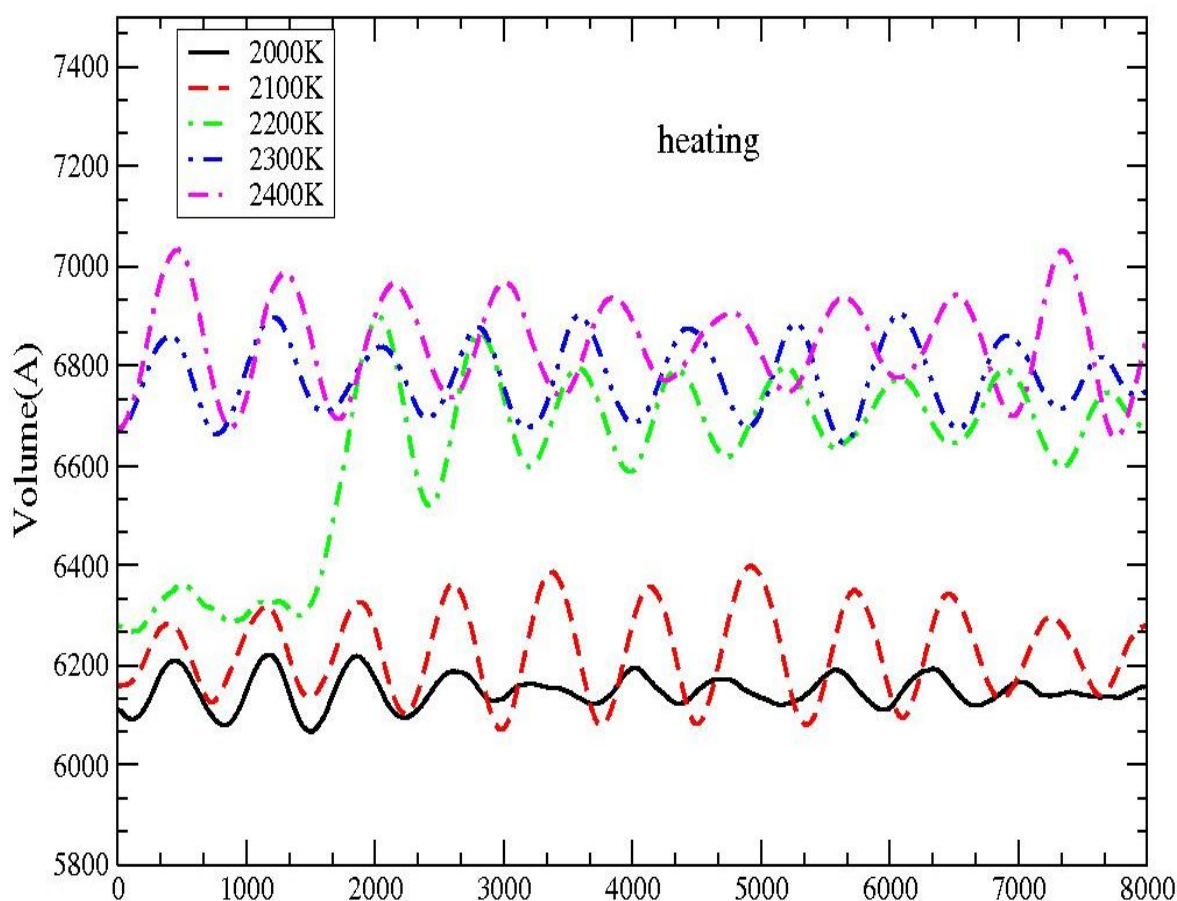


Figure 4. 4 Variation du volume V en fonction du temps de simulation pendant le processus d'échauffement, pour une vitesse de 12.5k/ps

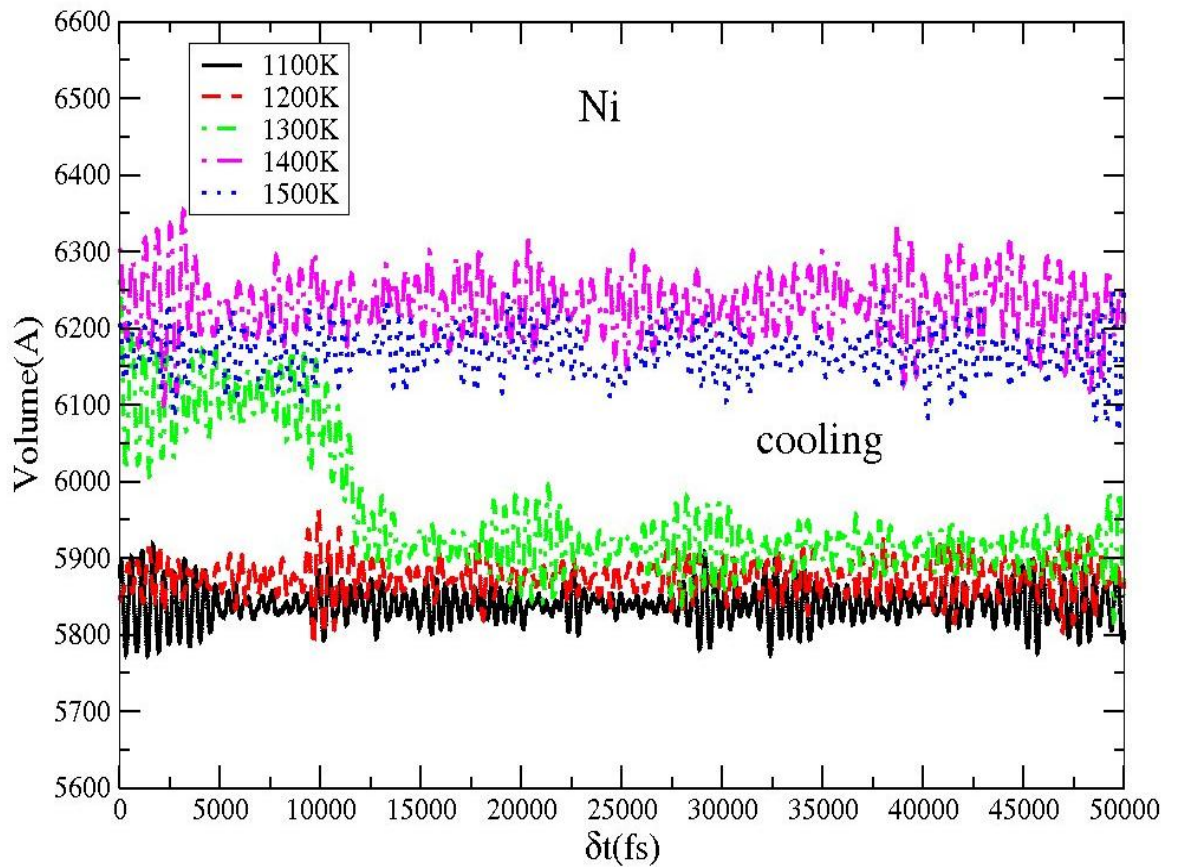


Figure 4. 5 Variation du volume V en fonction du temps de simulation pendant le processus de refroidissement, pour une vitesse de 2k/ps

Dans le but de voir le comportement du volume et de l'énergie potentielle avec la vitesse de refroidissement, la figure (4.6) montre successivement la variation du volume et de l'énergie potentielle en fonction de la température pour trois vitesses de refroidissements 2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps.

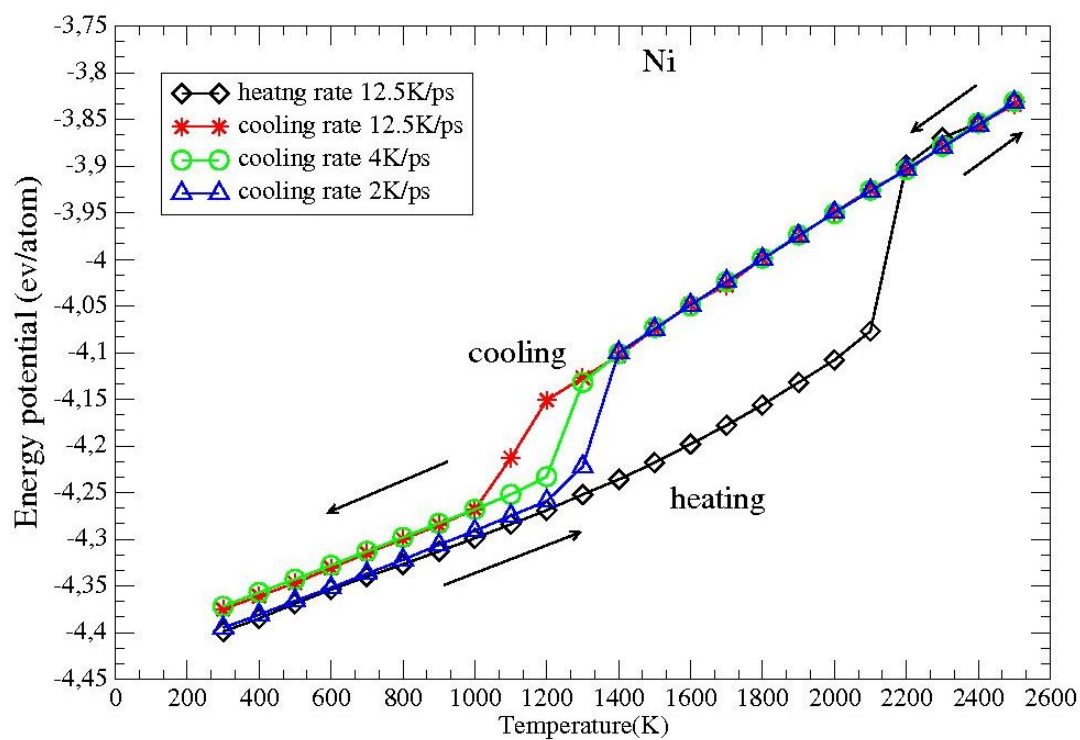
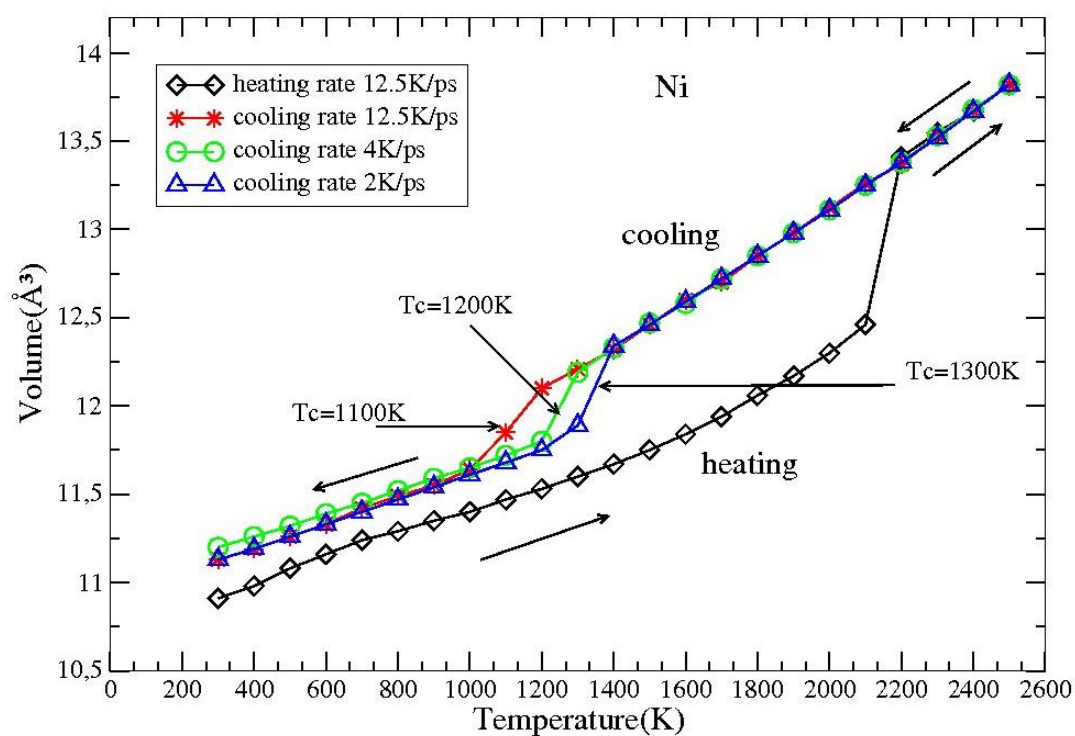


Figure 4.6 Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de cristallisation pour le Nickel.
(a) le Volume (b) l'énergie potentielle.

Nous remarquons que quel que soit la vitesse de refroidissement utilisée, le Nickel se recristallise toujours à des différentes températures de cristallisation T_c . On peut dire dans ce cas qu'on ne peut pas former un verre à partir du Nickel pure. Nous remarquons aussi que la température de cristallisation dépend de la vitesse de refroidissement du système

Figure (4.7). Si la vitesse de refroidissement est très grande, il sera difficile d'atteindre la température de cristallisation, c'est-à-dire que la région de transition sera large, par contre si cette vitesse est très lente, la phase de transition vitreuse sera courte, à ce moment-là il sera facile de recristalliser notre système pure.

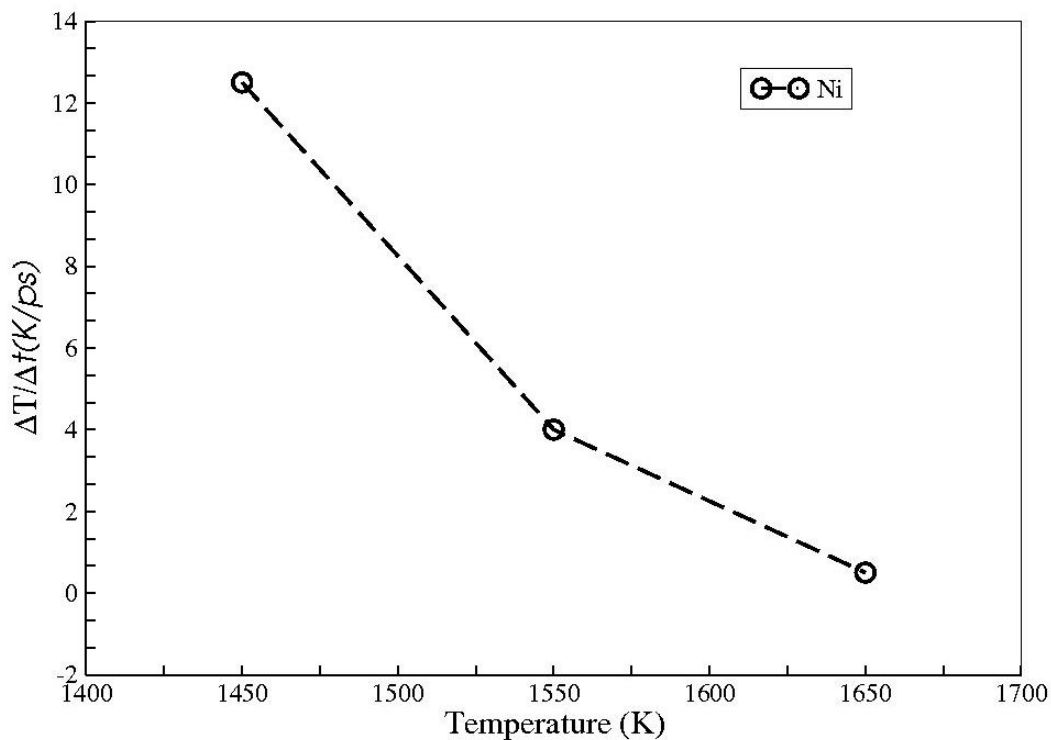


Figure 4. 7 Vitesse de refroidissement $\Delta T / \Delta t$ en fonction de la température de cristallisation T_c pour le Ni pure.

4. 1. 2 Cas du Zirconium (Zr)

Dans cette section nous débuterons notre simulation de la dynamique moléculaire par une structure hexagonale (hcp), de 432 atomes (6x6x6) dans des conditions aux limites périodiques et avec un pas de temps de 1fs. La boîte de simulation est soumise dans un ensemble NPT figure (4.8).

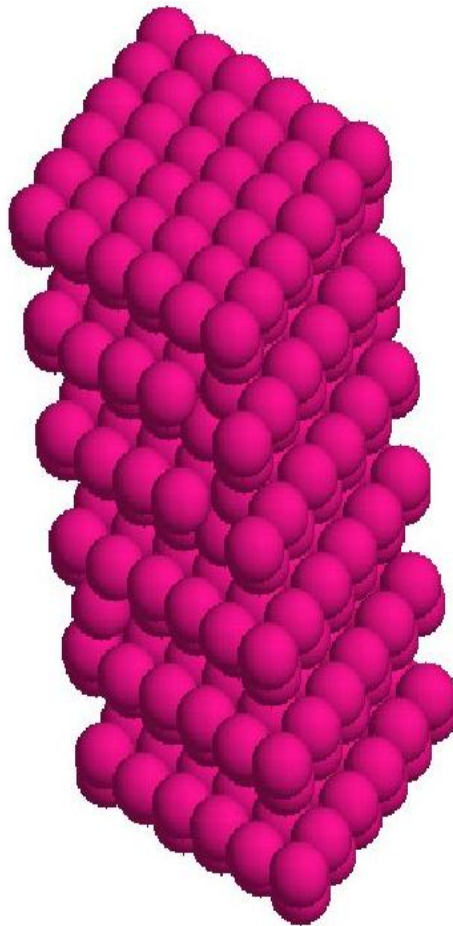


Figure 4. 8 Structure cristalline du Zirconium (Zr) de 432 atomes à 300k

4. 1. 2. 1 Amorphisation et recristallisation du Zr pure

De la même façon que la section (4. 1. 1), on chauffe le système à partir d'une température de 300K jusqu'à 2500K, figure (4.9) par palier de 100K, on prend toujours une température plus grande que la température de fusion. Après équilibration de la structure de Zr on refroidi notre système de 2500K à 300K par palier de 100K et pour des différentes vitesses de refroidissements.

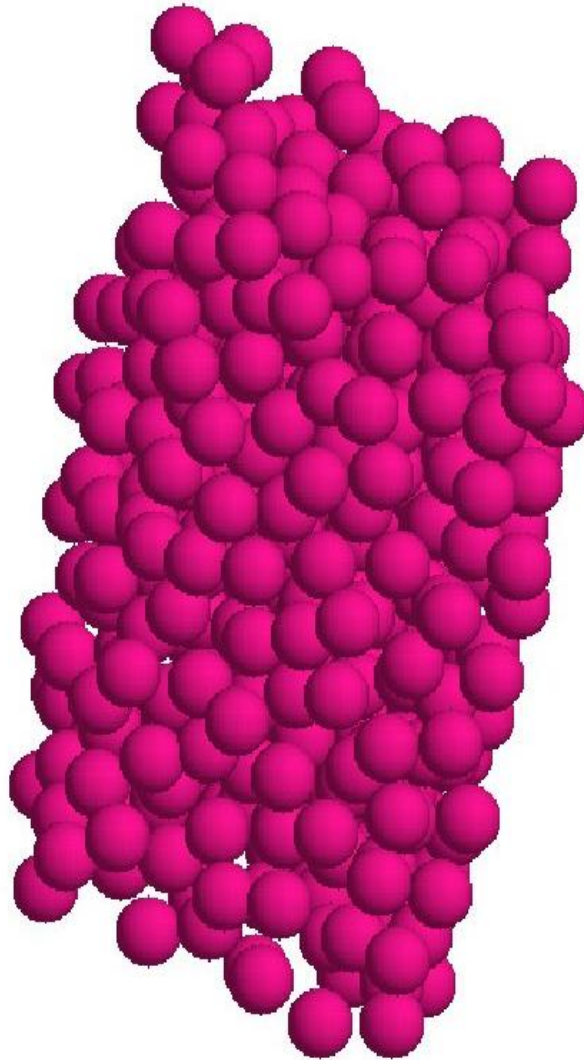


Figure 4. 9 Structure amorphe liquide du Zirconium (Zr) de 432 atomes à 2500K.

La figure (4.10) montre la variation du volume atomique du Zirconium en fonction de la température, à une vitesse de refroidissement de 2 K/ps, dans le cas des deux processus (échauffement et refroidissement). De la même manière que, pour le cas du Ni, pendant l'échauffement on observe un saut brusque du volume, entre 2000K et 2100K. Ce saut montre que le Zirconium pure est à l'état de fusion.

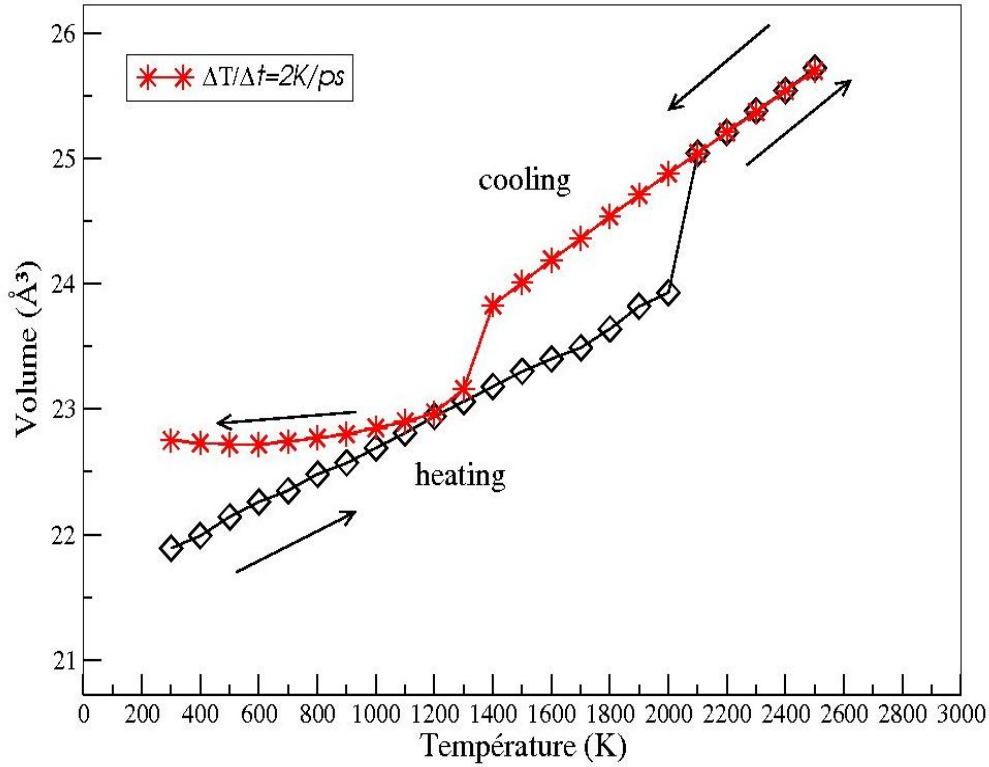
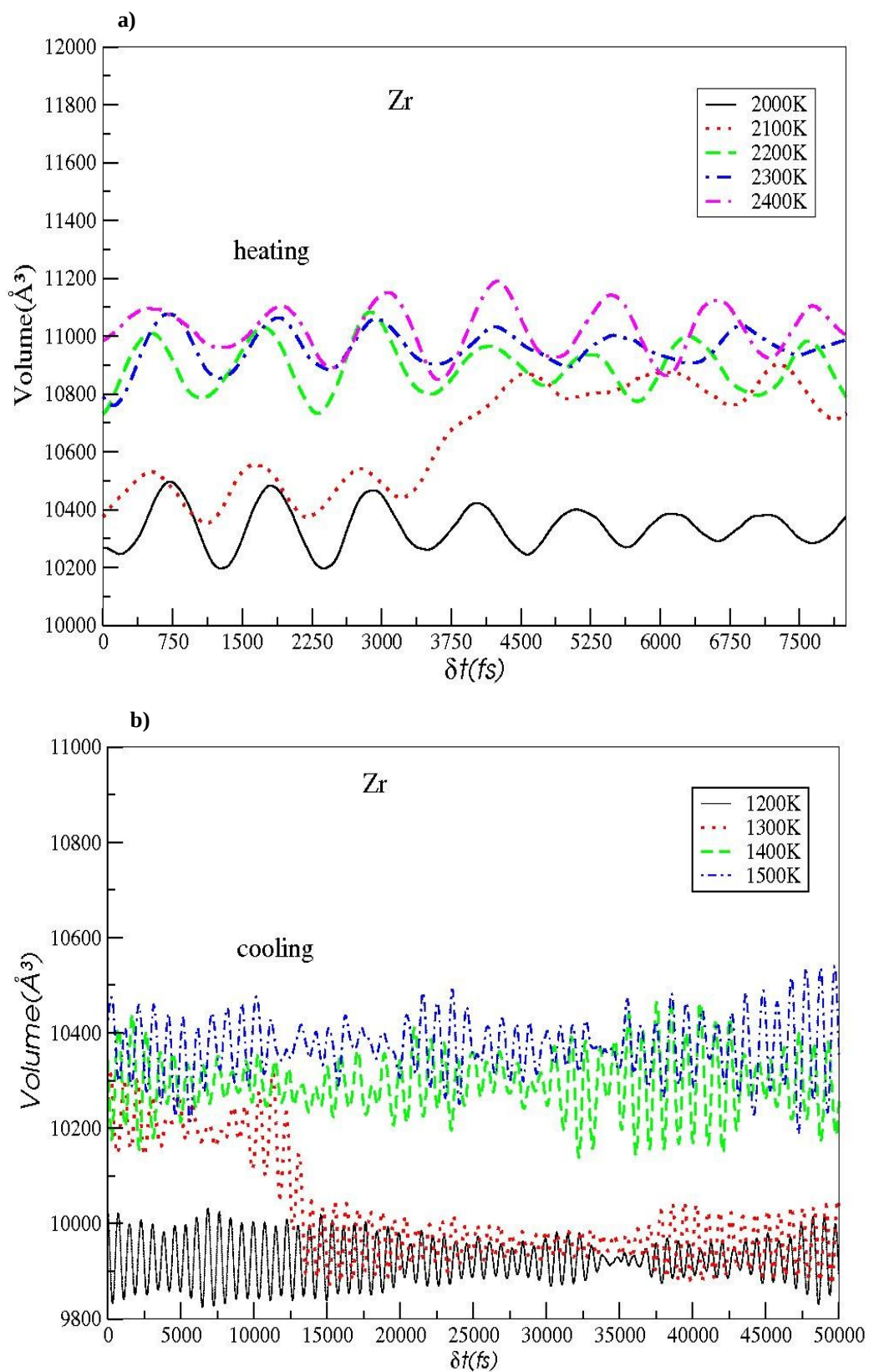


Figure 4. 10 Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T pour le Zr pure au cours d'échauffement et du refroidissement.

Pour préciser la valeur exacte de la température de fusion, on doit diminuer le palier de la température, théoriquement on a trouvé $T_f = 2090K$ qui est un peu plus petite que celle trouver expérimentalement [114] $T_{fexp} = 2128K$. Cette différence s'explique par le fait que notre système est homogène, sans surface libre. Pendant le refroidissement du système on observe une chute brusque du volume à partir de $1400K$, cette chute montre une recristallisation du Zr avec une température de recristallisation de $T_c = 1350K$.

La figure (4.11) montre l'évolution du volume en fonction du temps de simulation pour les deux processus et à des différentes vitesses de refroidissements. On remarque le même comportement que celui de la figure (4.10), une extension et une diminution brusque du volume, qui sont dû respectivement aux fusions et aux recristallisations du système.



Dans la figure (4.12) nous avons essayé de voir ce qui se passe dans le cas des différentes vitesses de refroidissements. Nous observons que quel que soit la vitesse utilisée le Zirconium se recrystallise toujours à des différentes températures T_c . Dans le cas du Ni pure le Zr ne donne pas signe à la formation des verres malgré les différentes vitesses de refroidissements.

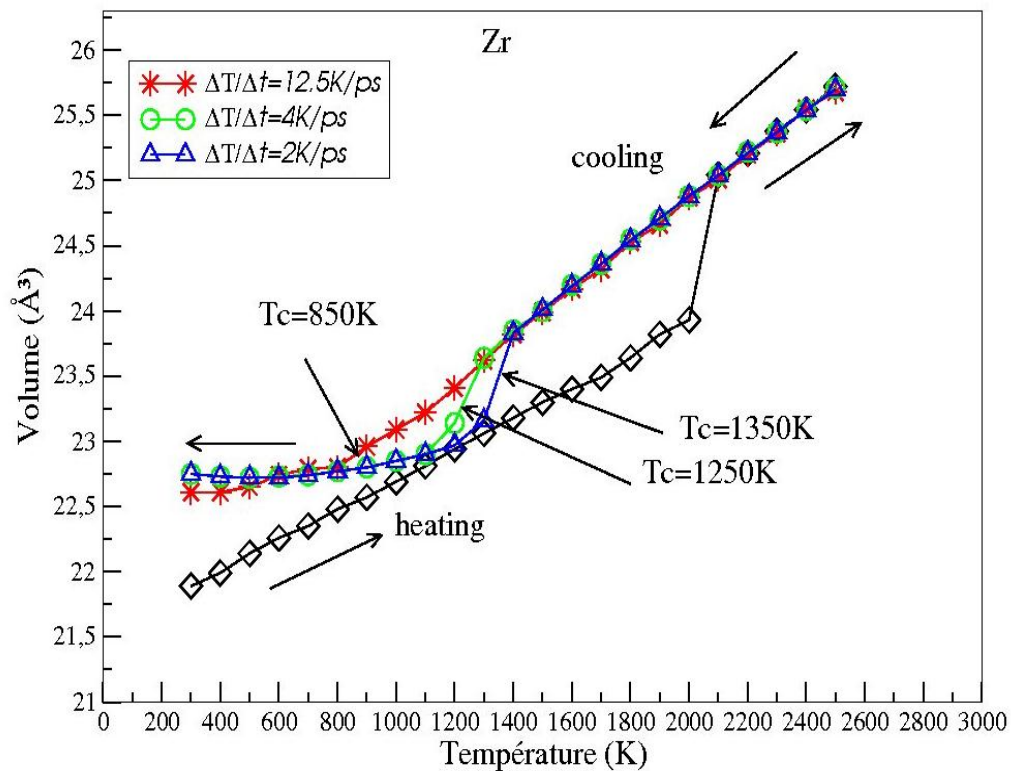


Figure 4. 12 Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T
Pour le Zr pure pendant l'échauffement et le refroidissement, à trois
vitesses de refroidissements (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).

La figure (4.13) montre la dépendance de la température de recrystallisation avec le taux de refroidissement, nous observons que cette température est inversement Proportionnelle à la vitesse de refroidissement.

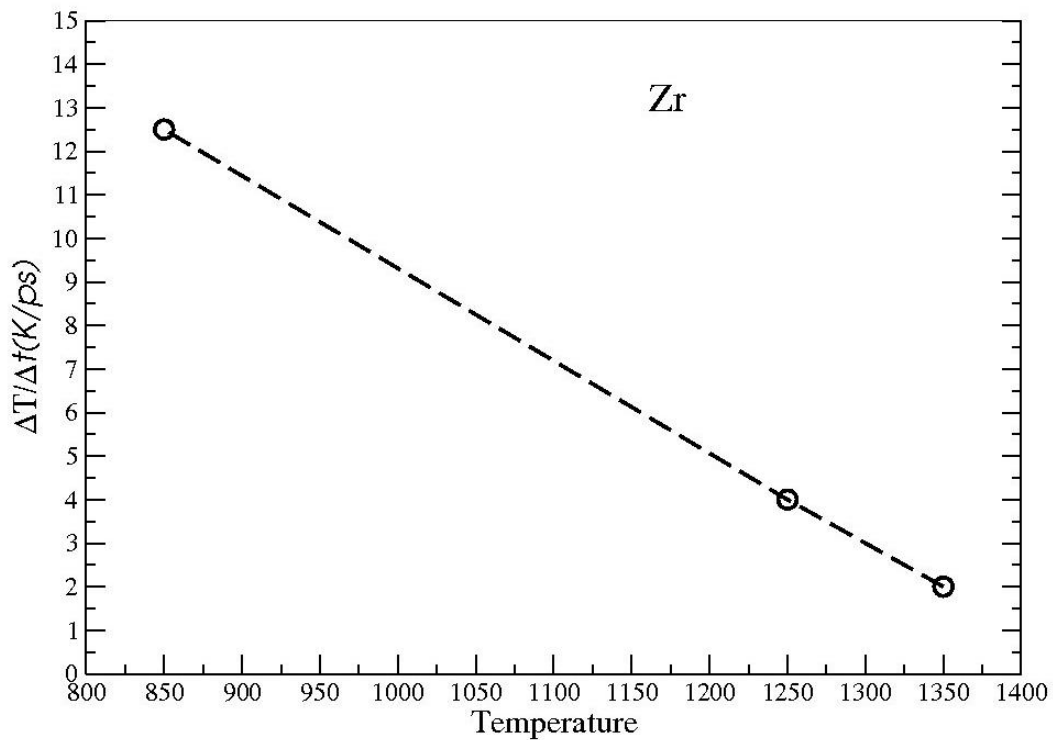


Figure 4. 13 Vitesse de refroidissement $\Delta T / \Delta t$ en fonction de la température de cristallisation T_c pour le Zr pur.

4. 2 Alliages binaires de différentes concentrations

4. 2. 1 Cas d'un alliage binaire $NiZr_2$

Dans cette partie, nous débuterons notre simulation par une structure Tétragonale qui est une structure C_{16} de type $CuAl_2$. Nous considérons une boîte de simulation de 768 atomes dont 513 atomes de Zr et 256 atomes de Ni, dans des conditions aux limites périodiques et avec un pas de temps de 10^{-15} s figure (4.14).

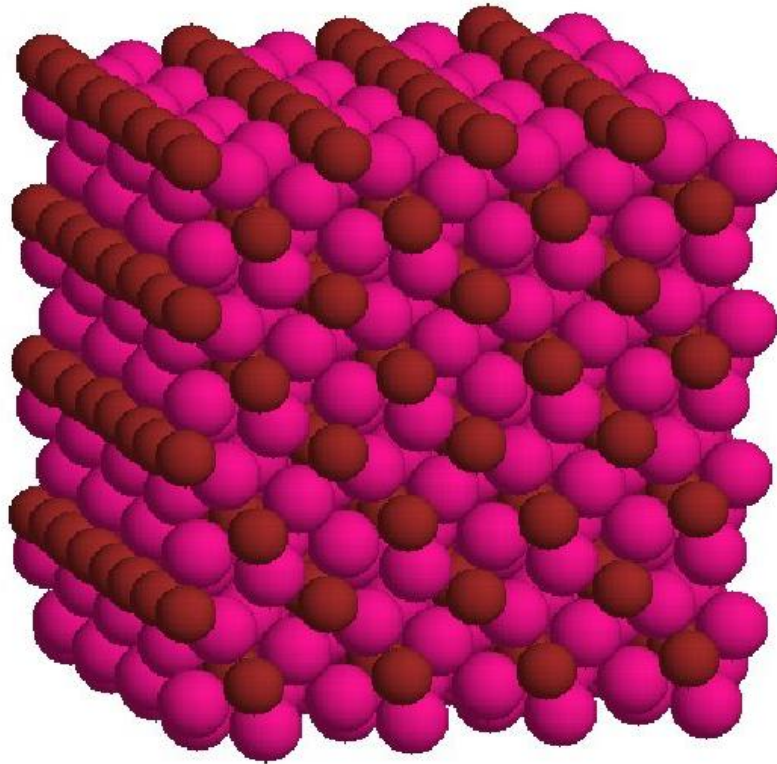


Figure 4. 14 : Structure cristalline de l'alliage binaire NiZr_2 de 768 atomes, dont 256 atomes de Ni (marron) et 513 atomes de Zr (orange).

Nous procédons de la même manière que celui de la section précédente En chauffe le système à partir d'une température de 300K jusqu'à une température de 2500K par palier de 100K, pour une vitesse de l'ordre 12.5K/ps. La température finale est beaucoup plus grande que la température de fusion T_f , cela pour bien équilibrer notre système à l'état liquide figure (4.15).

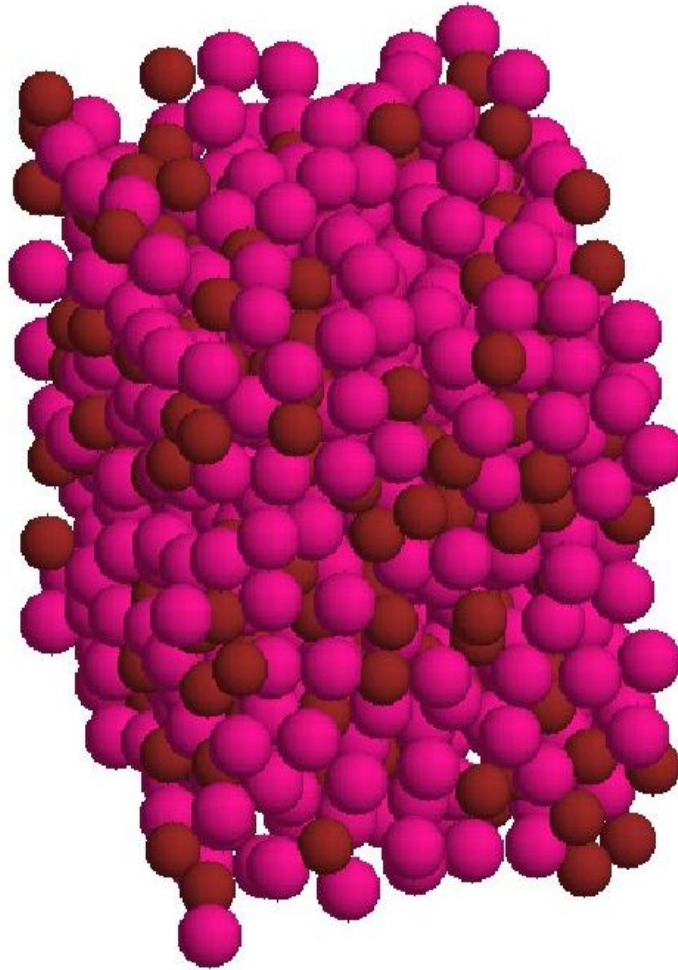


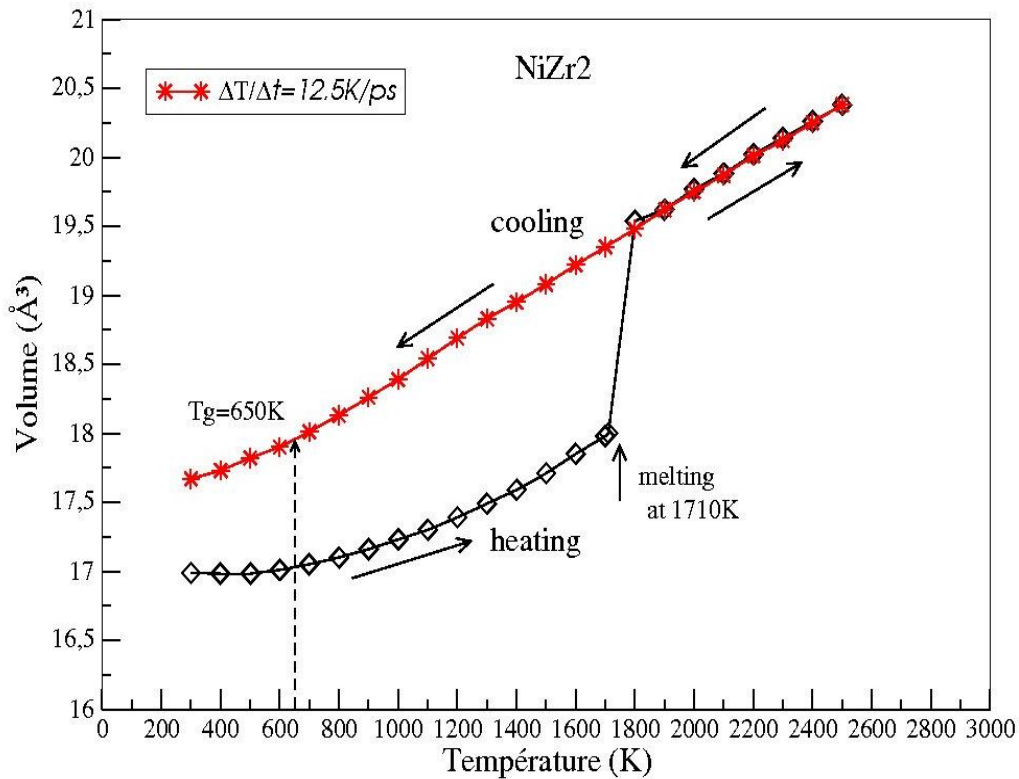
Figure 4. 15 Structure amorphe de l'alliage binaire NiZr_2 de 768 atomes, dont 256 atomes de Ni (marron) et 513 atomes de Zr (orange) à 2500K.

La figure (4.16) représente la variation du volume atomique de l'alliage binaire NiZr_2 en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement de 12.5 K/ps.

Pendant l'échauffement de notre système un grand saut du volume apparaît entre 1700K et 1800K, ce qui explique l'état de fusion de l'alliage (NiZr_2). En réduisant le palier de température à 10K, entre 1700K et 1800K dont le but de calculer exactement la valeur de la température de fusion. Théoriquement on a trouvé que la température de fusion du NiZr_2 est $T_f = 1710\text{K}$ qui est plus grande que celle trouver expérimentalement $T_{\text{fexp}} = 1423\text{K}$ [115].

Après équilibration de notre alliage à la phase liquide et à une température supérieur à la température de fusion, on refroidi le système avec une vitesse de 12.5K/ps.

Contrairement au processus d'échauffement, nous observons que le refroidissement de l'alliage conduit à un changement continu du volume en fonction de la température, il apparaît. Seulement une légère discontinuité au niveau de la température de transition vitreuse T_g qui donne signe à un changement de phase qui est la phase vitreuse.



**Figure 4. 16 Variation du volume V de la maille de simulation en fonction de la température T
Pour l'alliage binaire NiZr₂ au cours d'échauffement et du refroidissement.**

La figure (4.17) montre l'évolution du volume en fonction du temps de simulation pour des différentes températures. Il est clair que le NiZr₂ se fusionne entre 1700K et 1800 K figures (4.17.a). Par contre dans le cas du refroidissement un changement continu du volume apparaît ce qui confirme la formation du verre métallique dans l'alliage NiZr₂ figure (4.17.b).

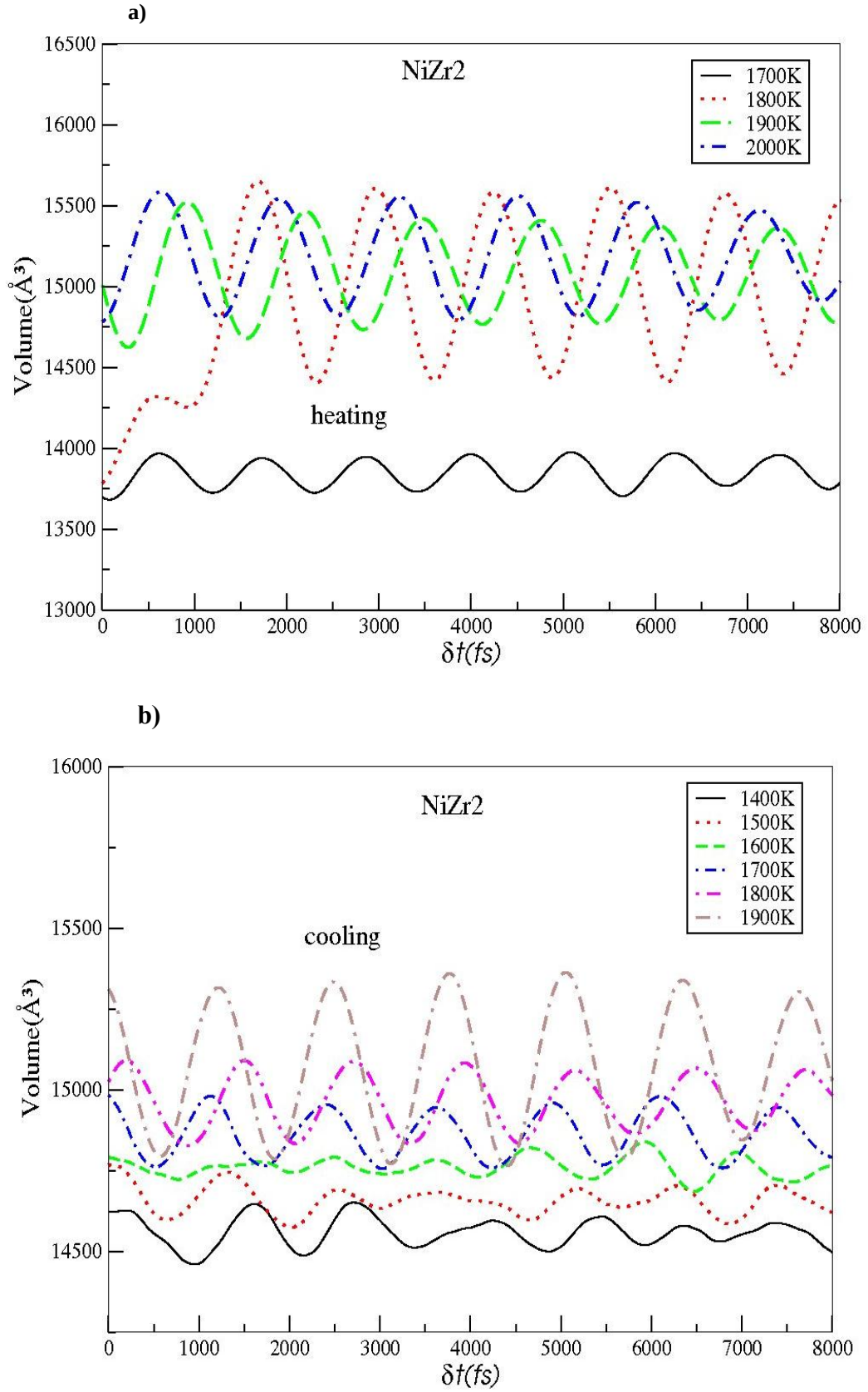


Figure 4. 17 Variation du Volume V en fonction du temps de simulation de l'alliage binaire NiZr₂ à une vitesse de refroidissement de 12.5K/ps, a) pendant l'échauffement, b) pendant le refroidissement.

On a considéré quelques vitesses de refroidissement, pour montrer leurs effets sur la température de transition vitreuse (GFA). La figure [(4.18) et (4.19)] représente successivement la variation du volume et de l'énergie potentielle pendant le refroidissement du système (NiZr₂), à partir d'une température de 1900K à 300K et pour différents taux de refroidissements (12.5K/ps, 4K/ps et 2K/ps). On remarque que l'allure des deux courbes (Volume et Energie potentielle) varie continuellement avec la température, seulement il apparait une légère discontinuité qui donne signe à un changement de phase d'un état liquide amorphe à un état vitreux. Chaque vitesse de refroidissement conduit à une légère différence de valeurs de la température T_g où l'allure de la courbe du volume change.

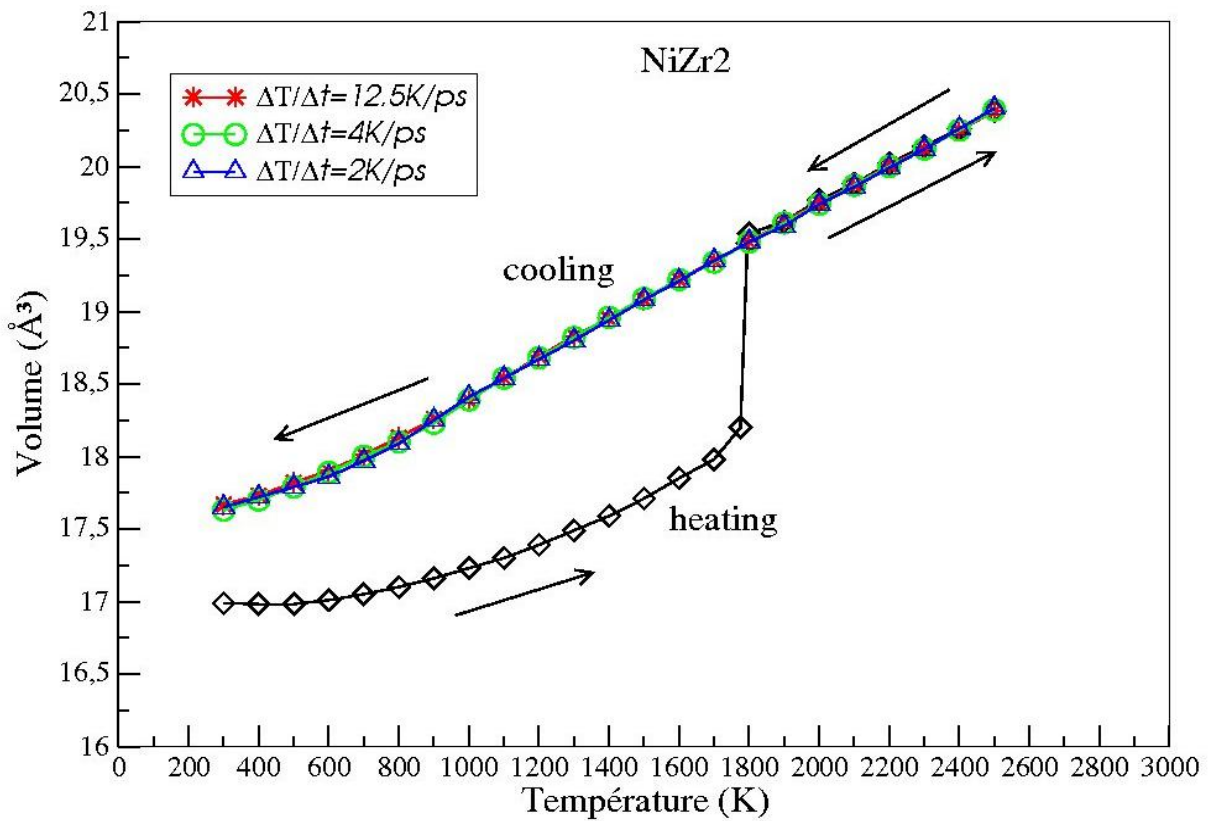


Figure 4. 18 Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T pour L'alliage binaire NiZr₂ pendant l'échauffement et le refroidissement, à trois vitesses (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).

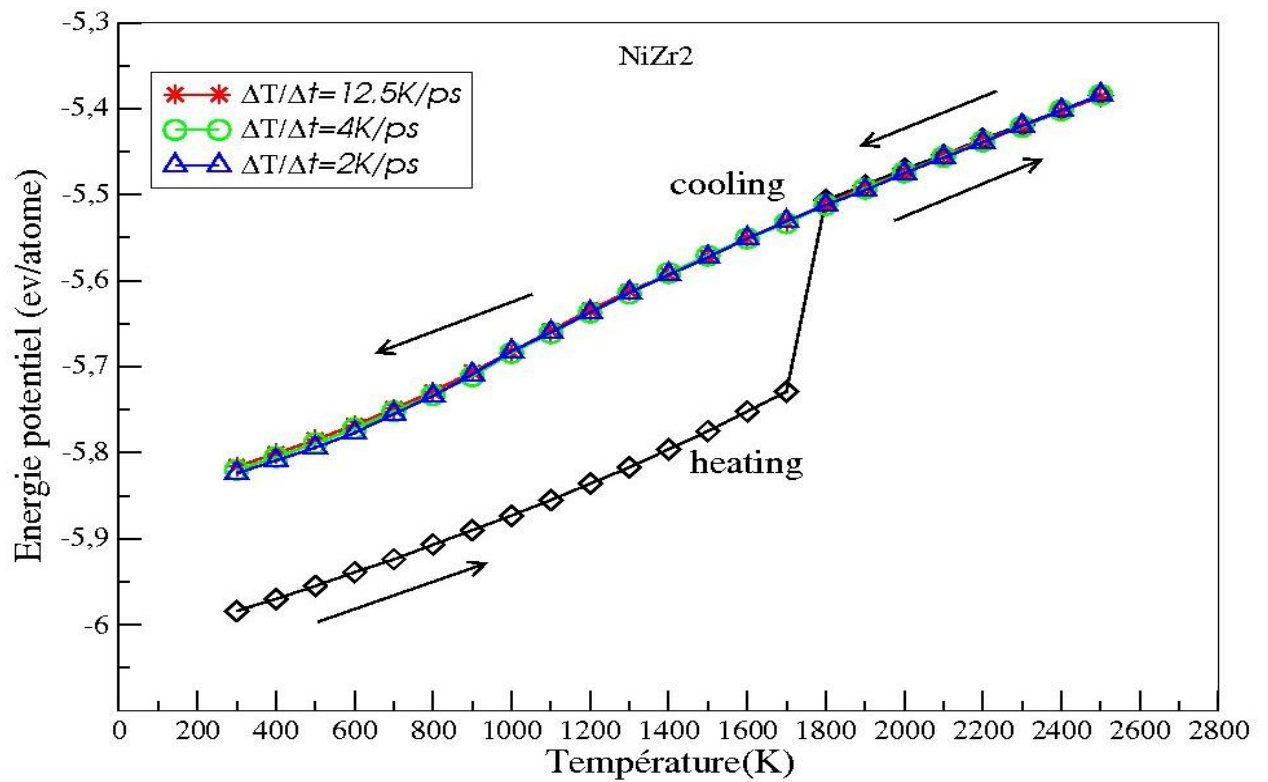


Figure 4. 19 Variation de l'énergie potentielle E_p de la maille de simulation en fonction de la température T pour l'alliage binaire NiZr_2 pendant l'échauffement et le refroidissement, à trois vitesses (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).

Pour une détermination quantitative de la température de transition vitreuse T_g à différentes taux de refroidissement, on ajuste (fit) la courbe $V(T)$ avec deux lignes de différentes allures, l'intersection de ces lignes avec la courbe donne la température du verre T_g tableau (4.1). Nous remarquons que nos calculs théoriques de la température vitreuse T_g est en accord avec ceux de l'expérience [116].

Système	$T_f(\text{K})$ (Calc)	$T_{fexp}(\text{K})^{115}$	vitesse de refroidissement (K/ps)	$T_g(\text{K})$ (Calc)	$T_{gexp}(\text{K})^{116}$	$T_f - T_g(\text{K})$	$T_{fexp} - T_{gexp}(\text{K})$
NiZr_2	1710		2	582		1128	
			4	602		1108	
			12.5	650		1060	
		1423	$<10^{-6}$		652		771

Tableau 4. 1 Formation de verre (glass) pour le NiZr_2 en fonction de la vitesse de refroidissement.

Il est supposé que la transition vitreuse (GT) se produit quand le temps de relaxation du système dépasse l'échelle de temps du système. De plus, il a été établi expérimentalement et par la simulation de la dynamique moléculaire [117, 118], qu'une grande vitesse de refroidissement donne une grande température de verre T_g . Ceci fournit un aspect cinétique à la transition vitreuse.

4. 2. 2 Cas d'un l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$

Dans cette section nous commençons la simulation de la dynamique moléculaire par une structure orthorhombique qui est compatible avec la structure B_{33} . On considère une boîte de simulation de 1344 atomes dont 672 atomes pour chaque type d'atomes (Ni et Zr), dans des conditions aux limites périodiques et à un pas de temps de 10^{-15} s figure (4.20).

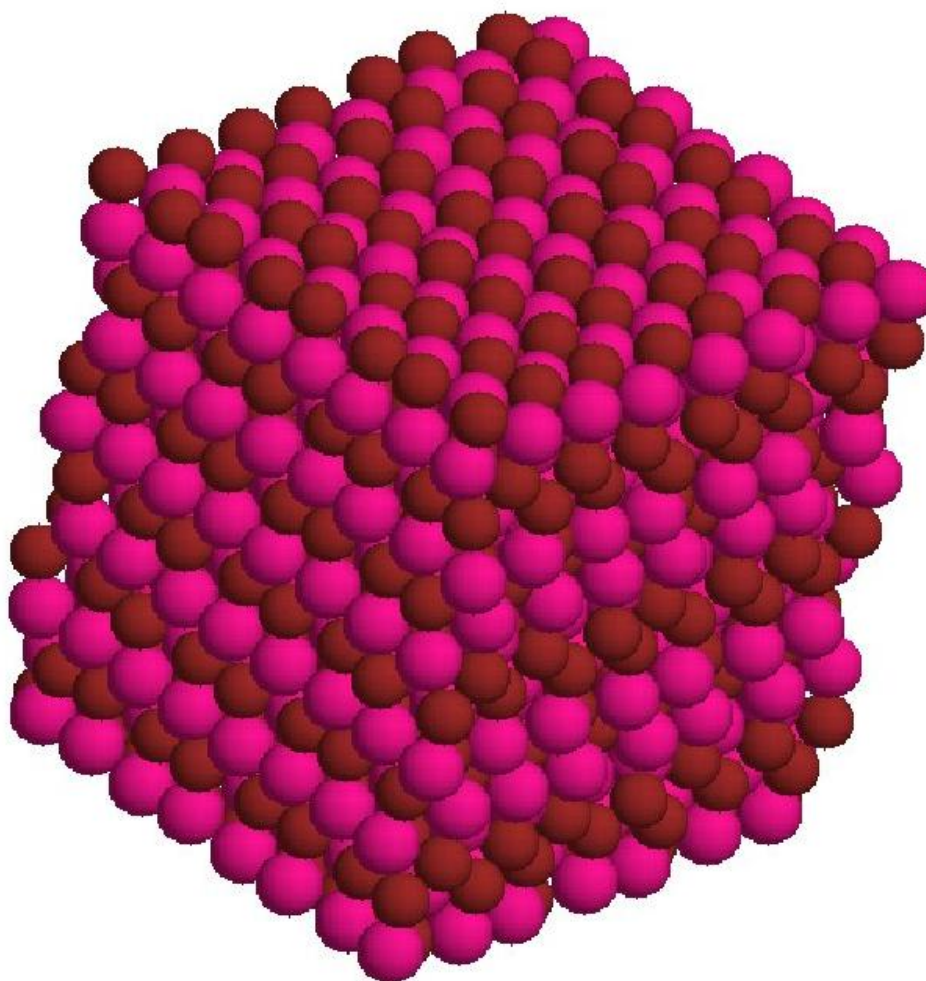


Figure 4. 20 Structure cristalline de l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ de 1344 atomes, dont 672 atomes pour chaque type d'atome, Ni (marron) et Zr (orange).

En chauffe le système à partir d'une température de 300K jusqu'à une température de 1900K par palier de 100K, la température finale (1900K) est plus grande que la température de fusion T_f , cela pour bien équilibrer notre système liquide figure (4.21).

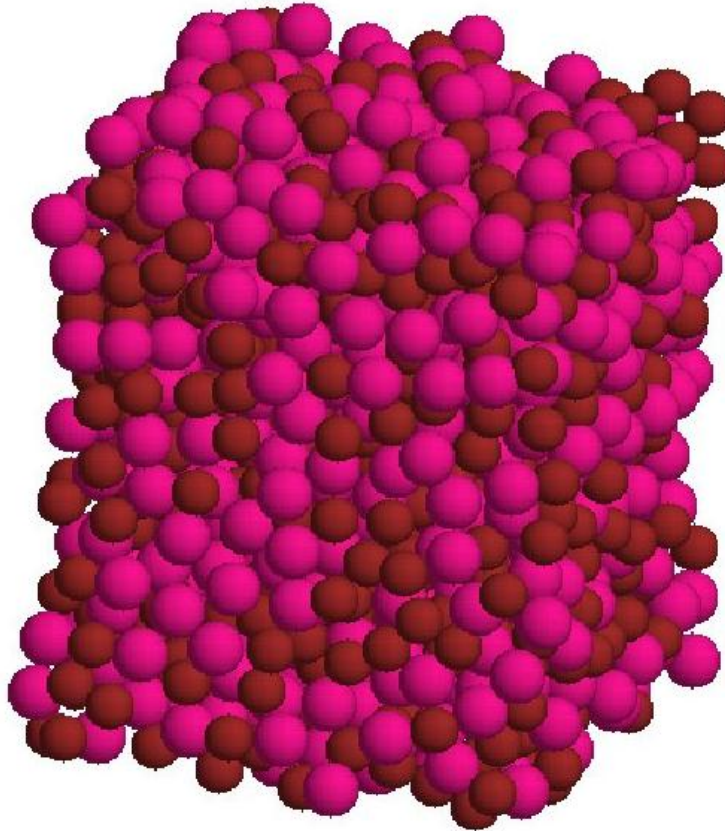


Figure 4. 21 Structure amorphe de l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ de 1344 atomes, dont 672 atomes Pour chaque type d'atome Ni (marron) et Zr (orange) à 1900K.

La figure (4.22) représente la variation du volume en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement de 2 K/ps. Pendant l'échauffement de l'alliage on observe une extension brusque du volume, cette extension est dû à la fusion du $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ avec comme valeur de la température de fusion $T_f = 1300K$ qui est plus petite que celle trouver expérimentalement $T_{fexp} = 1533K$ [119]. Après équilibration de notre alliage à la phase liquide à une température plus élevée que de la température de fusion, on refroidi le système par palier de 100K, nous observons le même comportement que celui du $NiZr_2$.

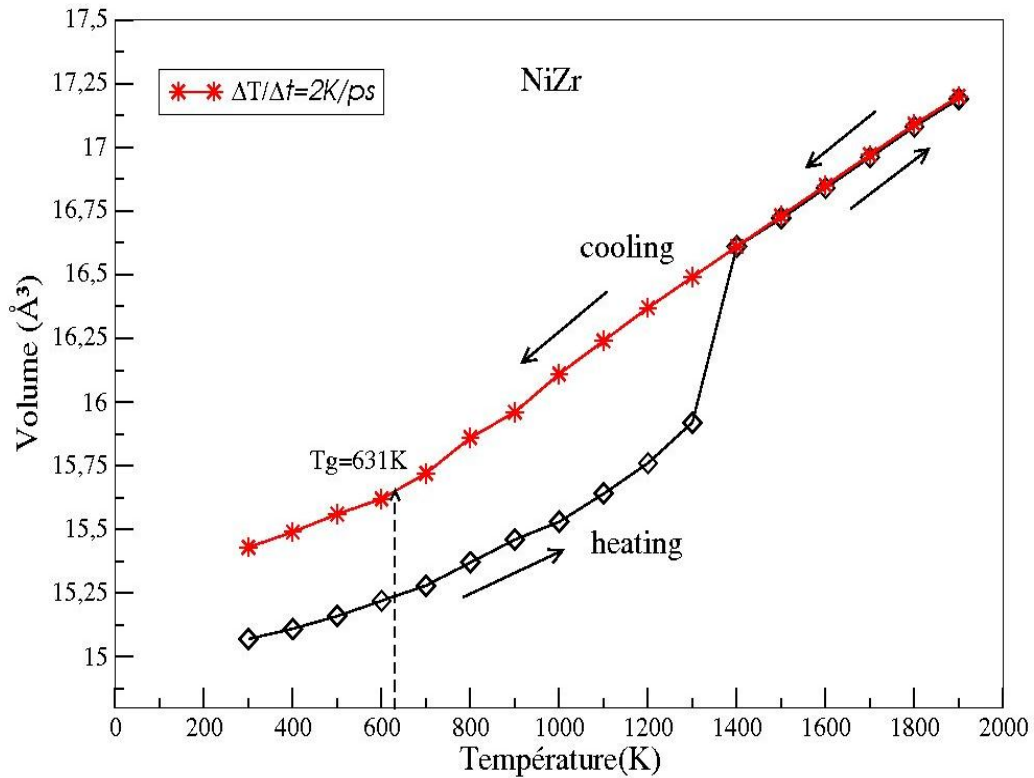


Figure 4. 22 Variation du Volume V de la maille de simulation en fonction de la température T pour l'alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ au cours D'échauffement et de refroidissement.

Le changement de l'allure de la courbe du volume en fonction de la température à $T_g = 631\text{K}$ est un signe de formation de verre. Pour bien voir l'évolution du volume pendant les deux processus, la figure (4.23) montre la variation du volume en fonction du temps de simulation, à des différentes températures. On voit bien que notre système fusionne entre 1300K et 1400K figure (4.23. a), tandis que dans le cas du refroidissement un changement continu de l'allure de la courbe du volume est observé. Ce changement continu indique que le système ne se recristallise pas, il prend le chemin de formation de verre figure (4.23. b).

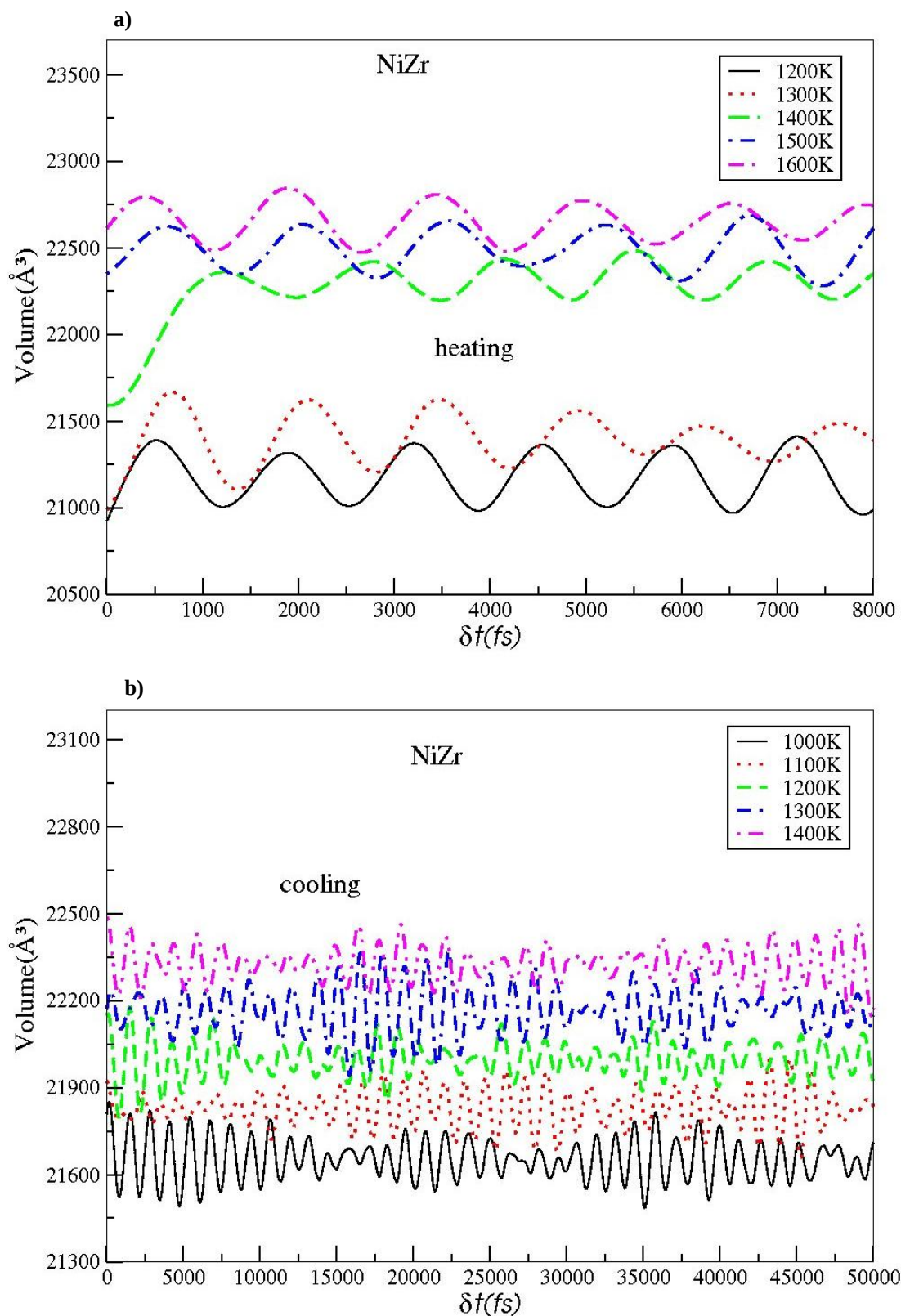
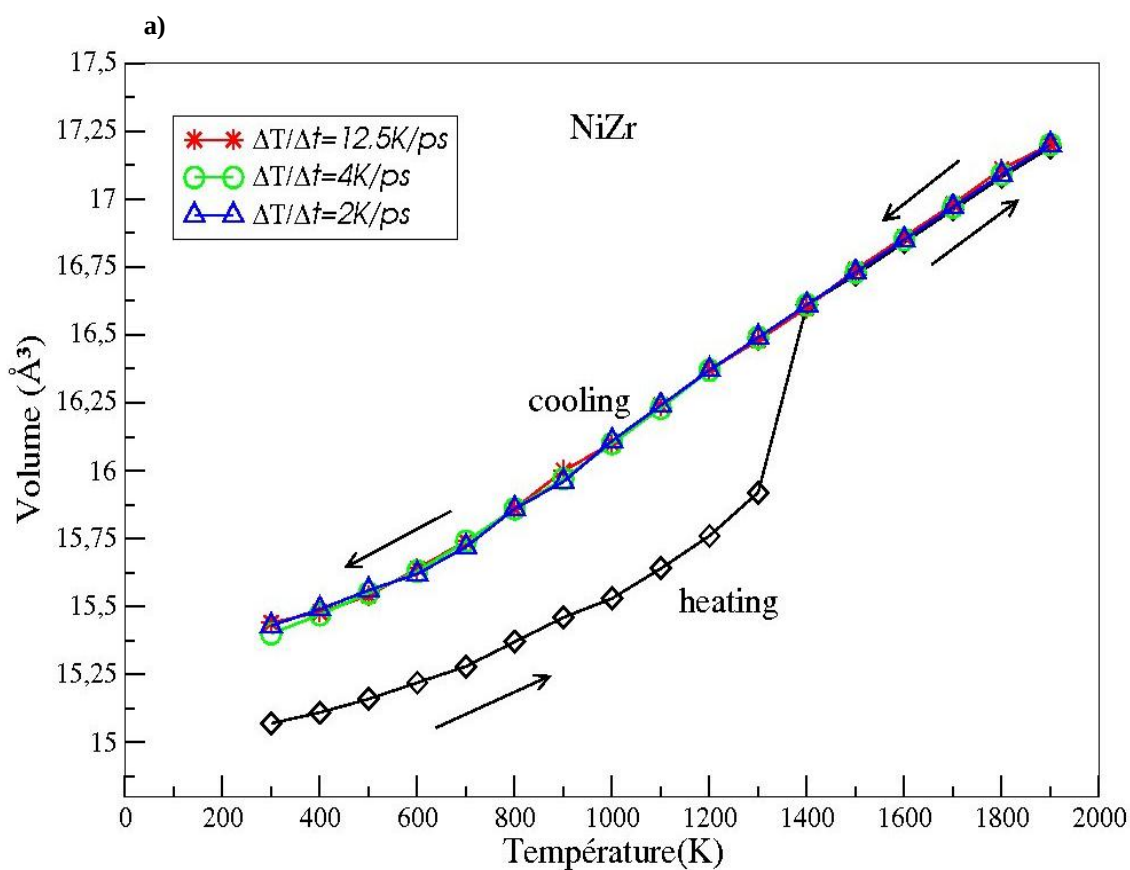


Figure 4. 23 Variation du Volume V en fonction du temps de simulation de l'alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$

a) pendant l'échauffement à une vitesse de 12.5K/ps .

b) pendant le refroidissement à une vitesse de 2K/ps .

La figure (4. 24) montre l'évolution du volume et de l'énergie potentielle en fonction de la température pour trois vitesse de refroidissements (12.5 K/ps, 4K/ps et 2K/ps), nous constatons que notre système donne toujours un signe de formation de verre à des différentes températures de verres T_g voir Tableau(4.2). Pour connaître exactement la température de transition vitreuse on doit utiliser un programme d'ajustement des deux allures (voir section précédente).



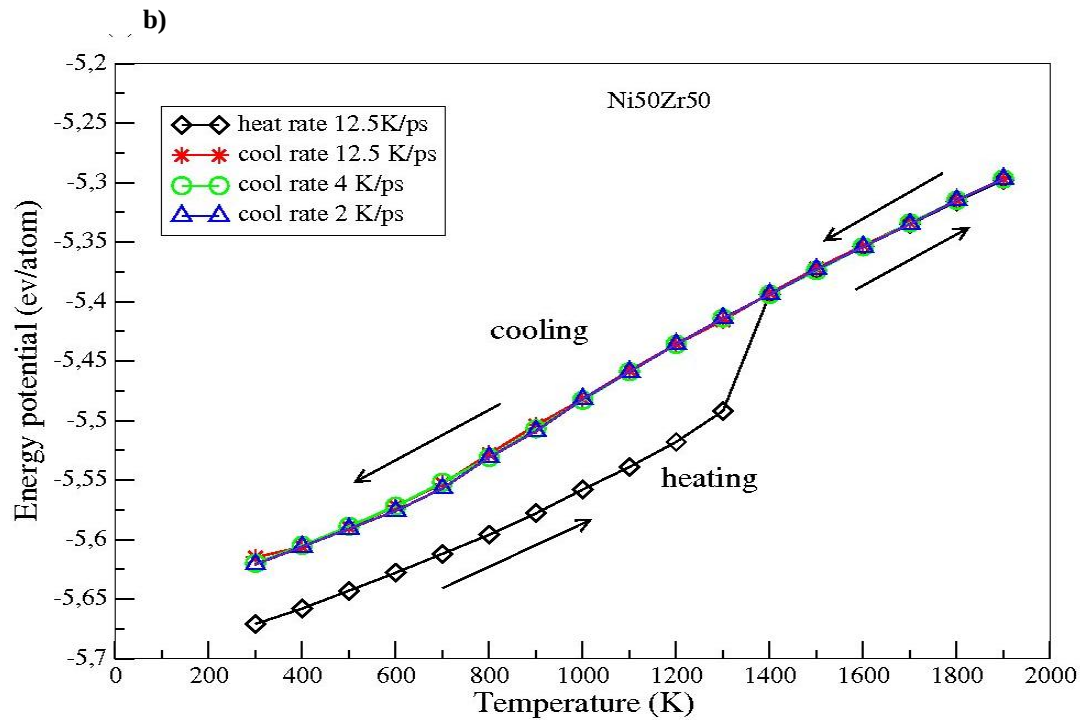


Figure 4. 24 Variation du Volume V (a) et de l'énergie potentielle E_p (b) de la maille de simulation en fonction de la température T , pour l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ pendant l'échauffement et le Refroidissement, à trois vitesses de refroidissements (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps).

Système	$T_{fcal}(K)$	$T_{fexp}(K)^{119}$	vitesse de refroidissement (K/ps)	$T_{gcal}(K)$	$T_{gexp}(K)^{116}$	$(T_{fcal}-T_{gcal})(K)$	$(T_{fexp}-T_{gexp})(K)$
$Ni_{0.5}Zr_{0.5}$	1300		2	631		669	
			12.5	644		656	
		1533	$<10^{-6}$		630		903

Tableau 4. 2 Formation de verre (glass) pour le $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ en fonction de la vitesse de refroidissements.

Nous remarquons que la température de transition vitreuse T_g dépende de la vitesse de Refroidissement, si la vitesse est très rapide, il sera très facile de former un verre métallique, par contre si cette vitesse est lente, il sera très difficile de former un verre. Nous pouvons conclure que la température du verre dépend de la phase de transition vitreuse ($T_f - T_g$) [120] c'est-à-dire que plus la vitesse de refroidissement est grande plus la phase de transition vitreuse est courte et l'inverse est vrai. Nous remarquons aussi que notre système forme un verre pour toutes les vitesses de refroidissements.

Chapitre 5

Propriétés Structurales

5. 1 Introduction

Dans ce chapitre nous faisons une étude structurale pour un système pure (Ni et Zr) et un alliage binaire à deux concentrations (NiZr_2 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$). Nous calculons la fonction de distribution radiale globale $g(r)$ (RDF) et la fonction de distribution radiale partielle (PRDF). Par la suite nous présentons le facteur de structure statique $S(k)$ pour les deux systèmes binaires. L'intérêt de cette étude est la compréhension fondamentale de la transition structurale de l'alliage métallique amorphe et la possibilité de recristallisation ou formation de verre dans cet alliage.

5. 2 Fonctions de distributions radiales

L'analyse de la fonction de distribution radiale $g(r)$ est l'une des plus importantes méthodes que décrit le comportement structurale du système, particulièrement pour les liquides et les structures amorphes, cette fonction peut être calculé par :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (5. 1)$$

Où

V est le volume de la boîte de simulation, N est le nombre d'atomes dans la cellule de simulation, et $n(r)$ est le nombre de particule qu'on peut trouver dans la coquille entre r et $r + \Delta r$. Pour un système binaire la fonction de distribution radiale partielle (PRDF) pour l'atome α et l'atome β est calculé par :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (5. 2)$$

Où

$n_{i\beta}(r)$ Est le nombre de particule de type β situées dans une coquille sphérique d'épaisseur Δr à la distance r d'une particule de type α , N_α et N_β sont respectivement le nombre totale de particules de type α et β dans le système.

Ces fonctions nous renseignent sur la manière dont les particules sont distribuées les unes par rapport aux autres dans le système considéré. Les fonctions de distributions radiales peuvent être comparées aux résultats issus de l'analyse de la diffusion des rayons x.

D'une façon générale une fonction de distribution radiale montre un premier pic correspondant à la première sphère de coordination dont le rayon est déterminé par la position du premier minimum dans les fonctions de distributions radiales. Pour les systèmes cristallins le premier pic est suivi par d'autres pics à plus longue distance, tandis que pour les systèmes désordonnés les pics au-delà du premier pic sont beaucoup plus diffus. Lorsque la distance r_{ij} devient très grande, la fonction de distribution radiale tend vers $(1 - \frac{1}{N})$. Ainsi à très grande distance et pour un système où le nombre de particules tend vers l'infini (∞), $g(r)$ tend vers 1.

À chaque pic bien défini de la RDF, peut correspondre une sphère de coordination. Pour des simulations avec conditions aux limites périodiques, la structure n'est pas connue au-delà de $L/2$. Où L est la longueur de la boîte cubique.

La fonction $g(r)$ est calculée en construisant un histogramme sur une couronne sphérique d'épaisseur Δr figure (5.1). Le rayon de la première sphère de coordination R_1 peut être utilisé pour calculer d'autres grandeurs telles que le nombre de coordination d'atomes.

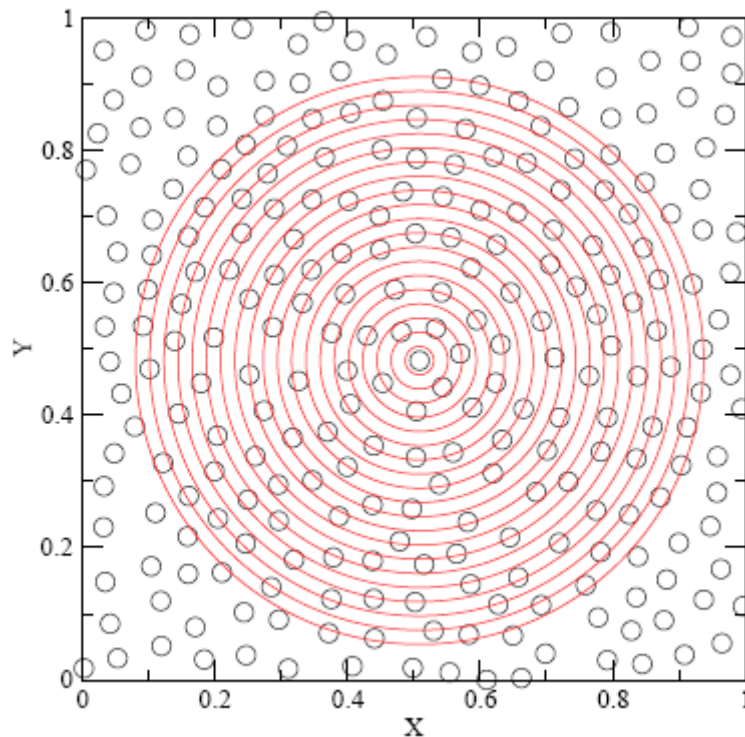


Figure 5. 1 Principe de calcul de la fonction de distribution de paires : a partir d'une particule, on détermine le nombre de paires situées dans les couronnes.

5. 3 Le nombre de coordination

Le nombre de coordination $n_{\alpha\beta}(r)$ d'une particule de type α par des particules de type β pour une distance r est calculé en utilisant l'exécution du nombre de coordination (running coordination number) $n_{\alpha\beta}$. Ce dernier est obtenu à partir de la fonction $g_{\alpha\beta}(r)$ entre les atomes de type α et β comme :

$$n_{\alpha\beta}(r) = \frac{4\pi n_{\beta}}{V} \int_0^R g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (5. 3)$$

Si R est la position du premier minimum de la fonction (5.2), la valeur $n_{\alpha\beta}(R)$ nous donne le nombre d'atomes β dans la première sphère de coordination des atomes α .

5. 4 Facteur de structure

Le facteur de structure, $S(k)$ est une grandeur accessible expérimentalement par diffusion des neutrons, c'est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Il est défini par :

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-ikr_i) \exp(ikr_j) \right\rangle \quad (5. 4)$$

En utilisant les fonctions delta, $S(k)$ peut s'écrire comme

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \iint \exp(-ik(r-r')) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \delta(r-r_i) \delta(r-r_j) dr dr' \right\rangle \quad (5. 5)$$

Ce qui donne

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \iint \exp(-ik(r-r')) \rho(r, r') dr dr' \quad (5. 6)$$

Pour un fluide homogène (uniforme et isotrope) le facteur de structure devient.

$$S(k) = 1 + \frac{\rho^2}{N} \iint \exp(-ik(r-r')) g(r, r') dr dr' \quad (5. 7)$$

Pour un fluide isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que de $|r - r'|$,

On obtient alors :

$$S(k) = 1 + \rho \int \exp(-ikr) g(r) dr \quad (5.8)$$

Comme le système est isotrope, la transformée de Fourier ne dépend que du module k du vecteur d'ordre $|\vec{K}|$. Ce qui donne à trois dimensions

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int_0^1 r^2 g(r) \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta dr \quad (5.9)$$

Et après calcul on obtient :

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (5.10)$$

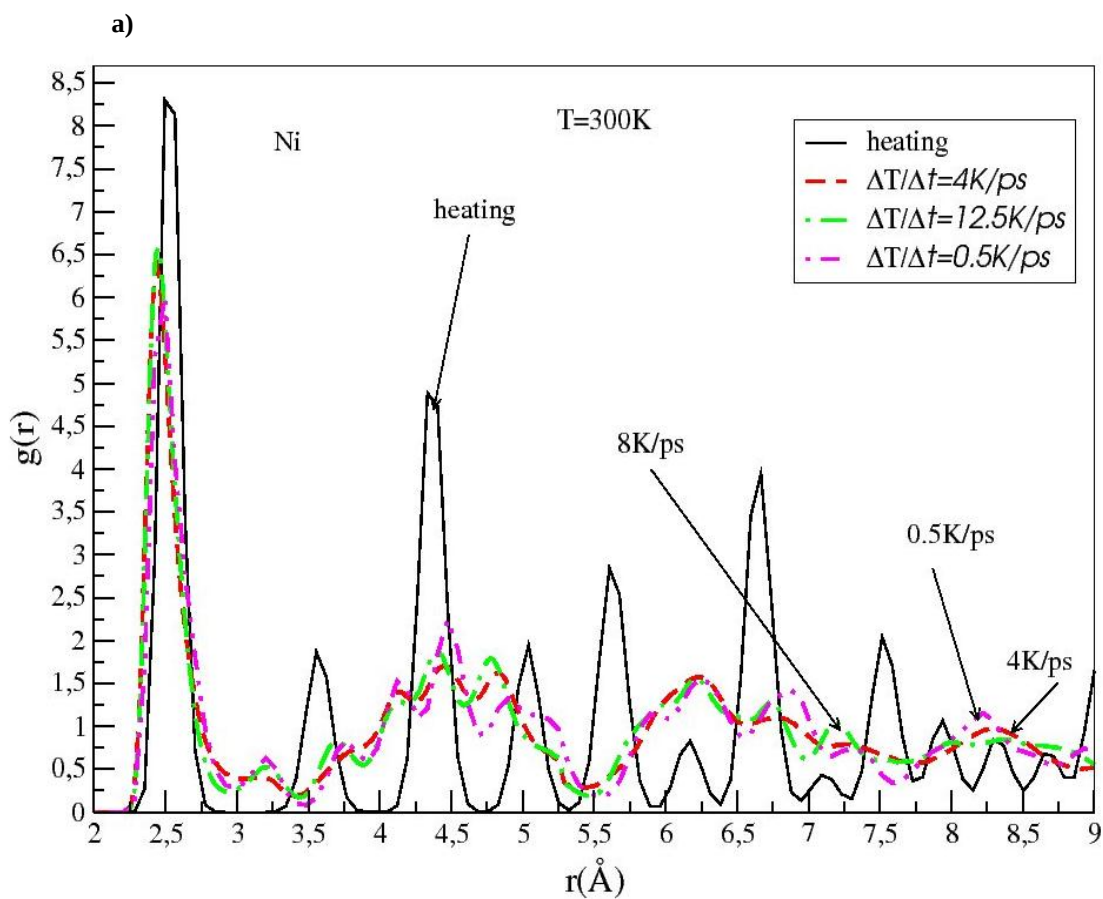
Ainsi, le calcul du facteur de structure est ramené à celui d'une transformée de Fourier en sinus d'une fonction à une variable sur l'axe réel positif. Il existe des programmes de transformée de Fourier rapide (FFT) qui permettent d'obtenir $S(k)$ très aisément. Dans une simulation on peut donc soit calculer $g(r)$ et obtenir $S(k)$ par transformée de Fourier, soit calculer directement $S(k)$ à partir de l'équation (5.4) puis calculer $g(r)$ par transformée de Fourier inverse. Dans les deux cas la connaissance de corrélations est limitée à une distance égale à la demi-longueur de la boîte. En principe le calcul de $g(r)$, suivi de la transformée de Fourier de ce dernier, devrait donner le même résultat que le calcul direct du facteur de structure, mais compte tenu de la durée finie de la simulation et de la distance limitée par la taille de la boîte, les erreurs statistiques ainsi que les erreurs d'arrondi peuvent produire des différences entre les deux calculs.

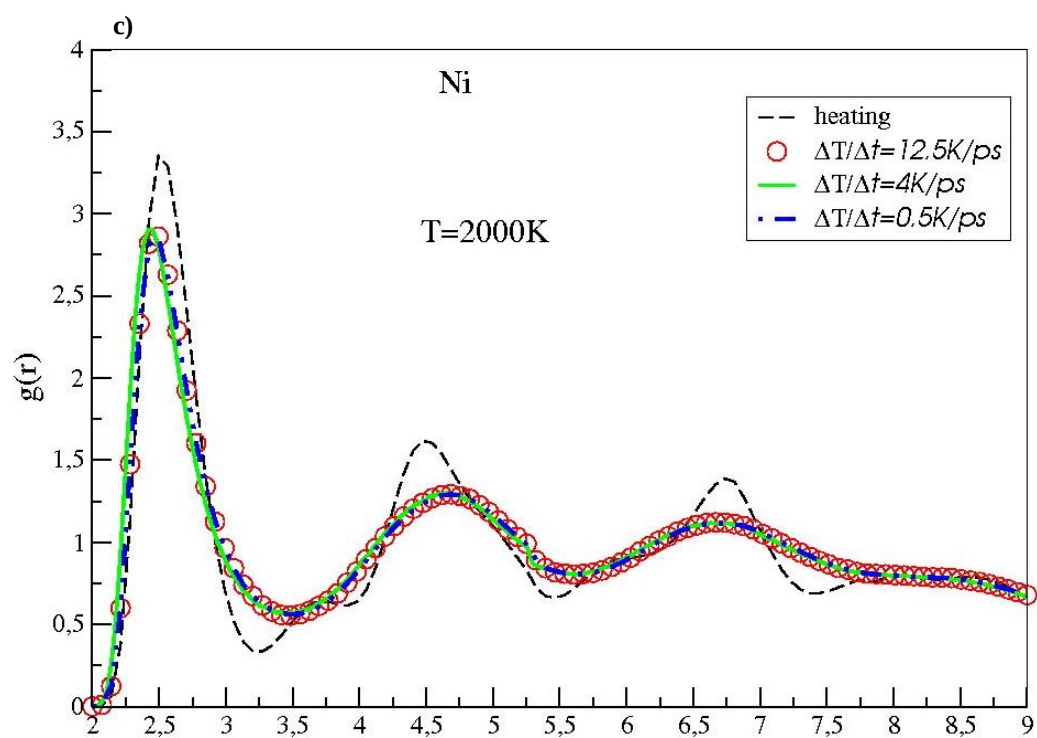
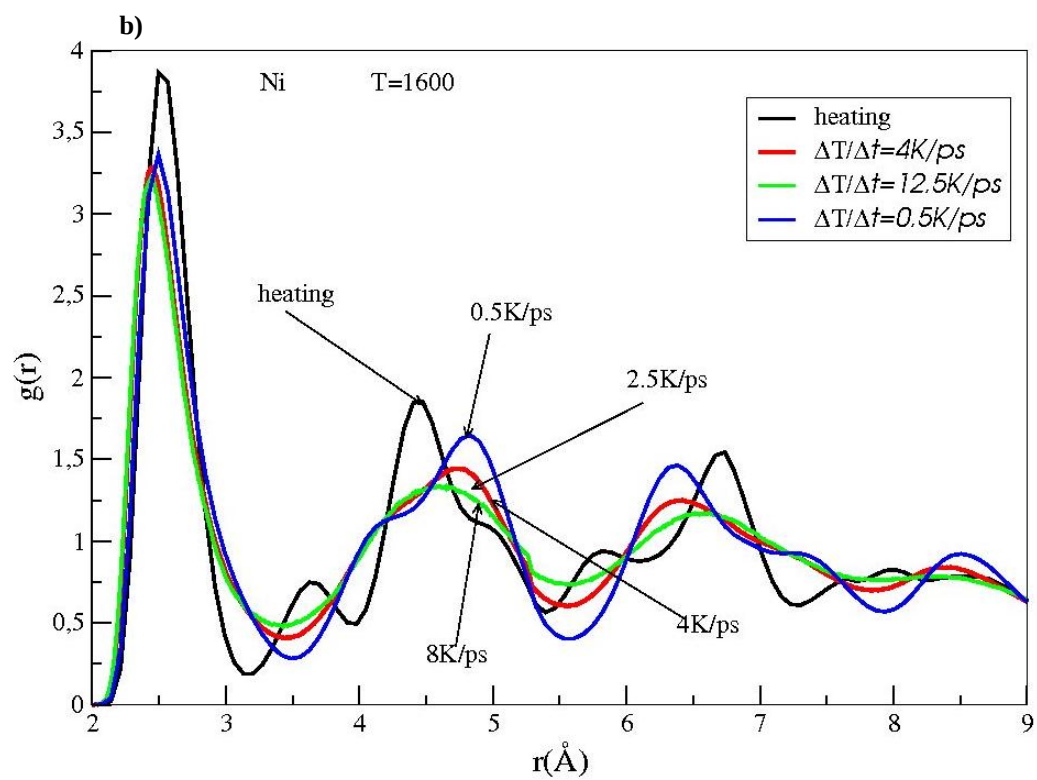
5. 5 Résultats et Discussions

5. 5. 1 Fonction de distribution radiale (RDF) pour un corps pur

5. 5. 1. 1 Cas du Nickel (Ni)

La figure (5.2) montre l'évolution de la fonction de distribution radiale $g(r)$, pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à des différentes vitesses de refroidissements et pour des différentes températures. La fonction $g(r)$, figure [(5.2a), (5.2b) et (5.2c)] montre une structure cristalline pendant l'échauffement de l'échantillon de 300K à 2000K, avec un élargissement de la fonction de distribution radiale.





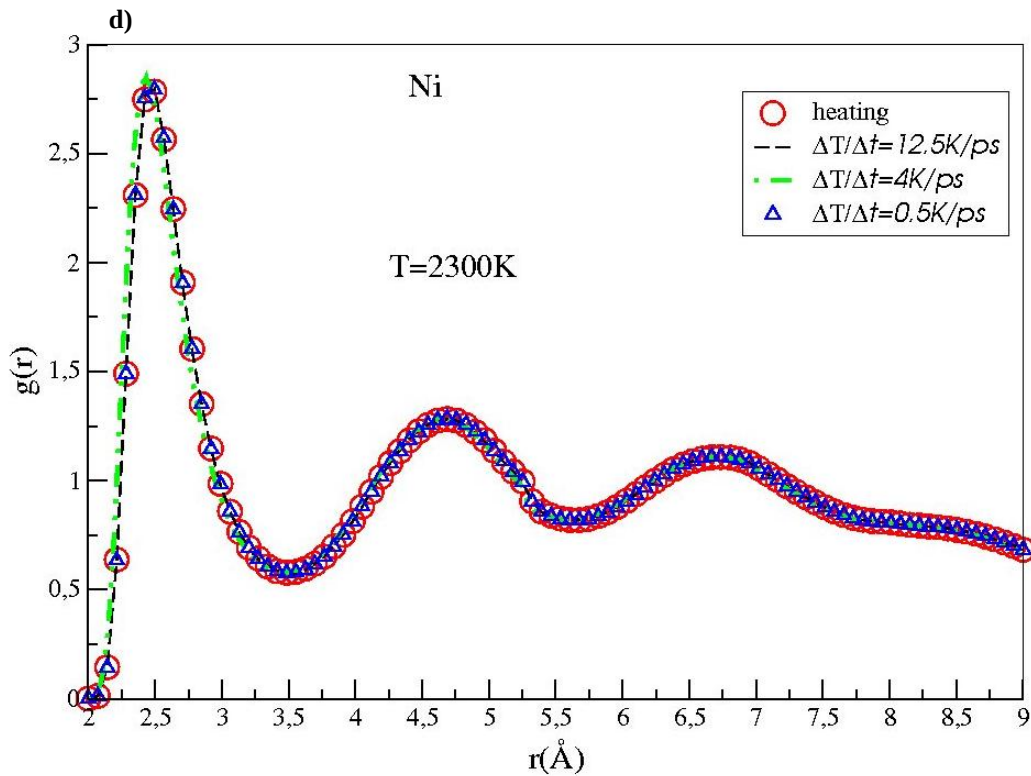
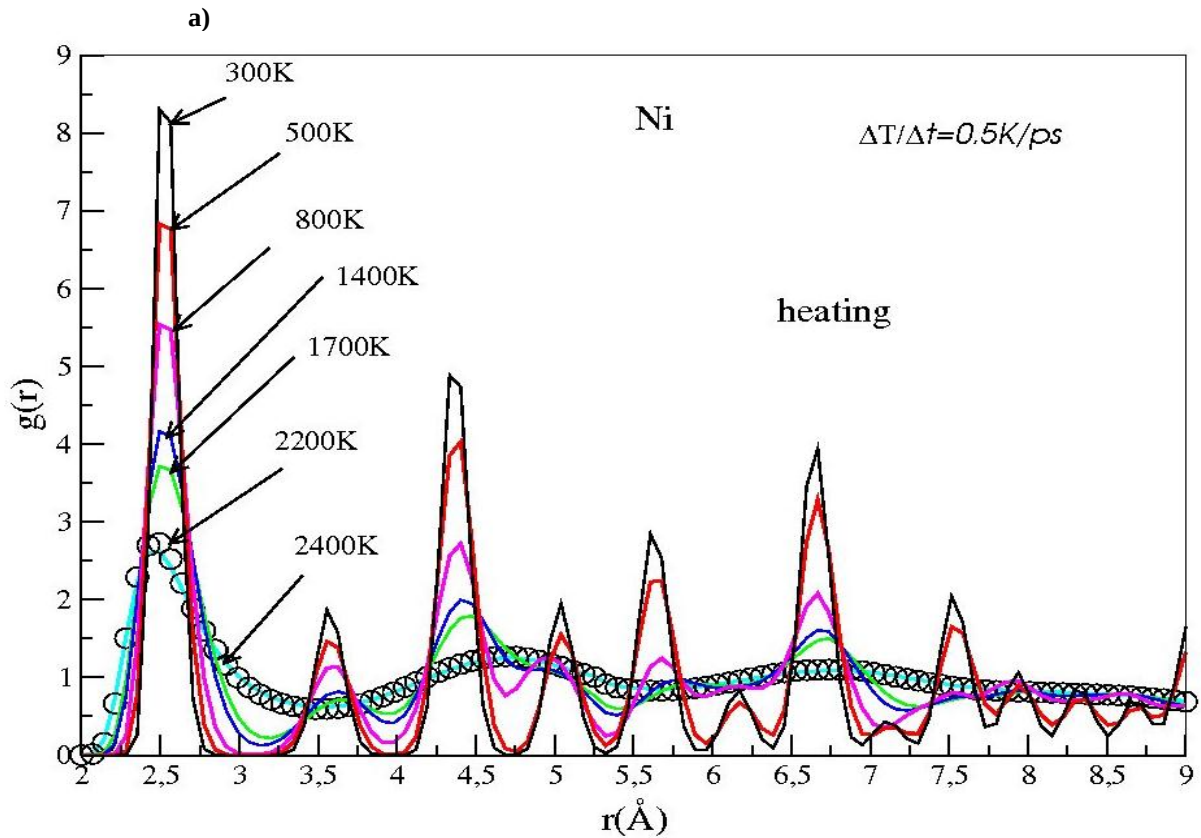


Figure 5. 2 Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$, de la structure du Ni pure obtenue à partir D'un processus d'échauffement et de refroidissement, à des différents taux de refroidissements et à a) 300K, b) 1600K, c) 2000K et d) 2300K.

A la température 2300K (juste après la température de fusion), figure (5.2d) l'apparition d'un très large pic montre que la structure du Nickel est à l'état de fusion (phase liquide), il y a donc un changement d'état de la phase cristalline à la phase amorphe liquide. Le système est chauffé jusqu'à 2500K pour bien équilibrer la phase liquide, puis refroidi jusqu'à 2300K, ceci conduit à la même structure que celle de l'échauffement quel que soit les vitesses de refroidissements utilisés, en indiquant une phase liquide stable figure (5.2.d). En diminuant la température à 2000K, la fonction de distribution radiale montre toujours la structure d'un liquide, on peut dire que notre système est dans un état liquide surfondu (supercooled), c'est-à-dire qu'il est dans une phase de transition vitreuse figure (5.2c). Cependant après refroidissement de l'alliage jusqu'à 300K figure [(5.2.a), (5.2.b)], la fonction de distribution radiale montre des pics aigus pour les différentes vitesses de refroidissements, cela s'explique par le passage d'un état liquide surfondu à l'état cristallin.

La figure (5.3) montre la dépendance de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour les deux processus (échauffement et refroidissement) à une vitesse de refroidissement de 0.5K/ps et à des différentes températures. Pendant l'échauffement du système figure (5.3.a) les pics s'élargissent d'une température à l'autre jusqu'à presque atténuation du deuxième et

troisième pic ce qui caractérise un ordre à court distance (liquide amorphe). Au cours du processus de refroidissement figure (5.3.b), nous observons l'apparition des pics avec une augmentation de l'intensité de la fonction de distribution radiale, arrivant à la température 300K le pic du premier voisin devient plus intense et plus aigu. Ce qui caractérise un ordre à long distance donc une recristallisation de notre système.



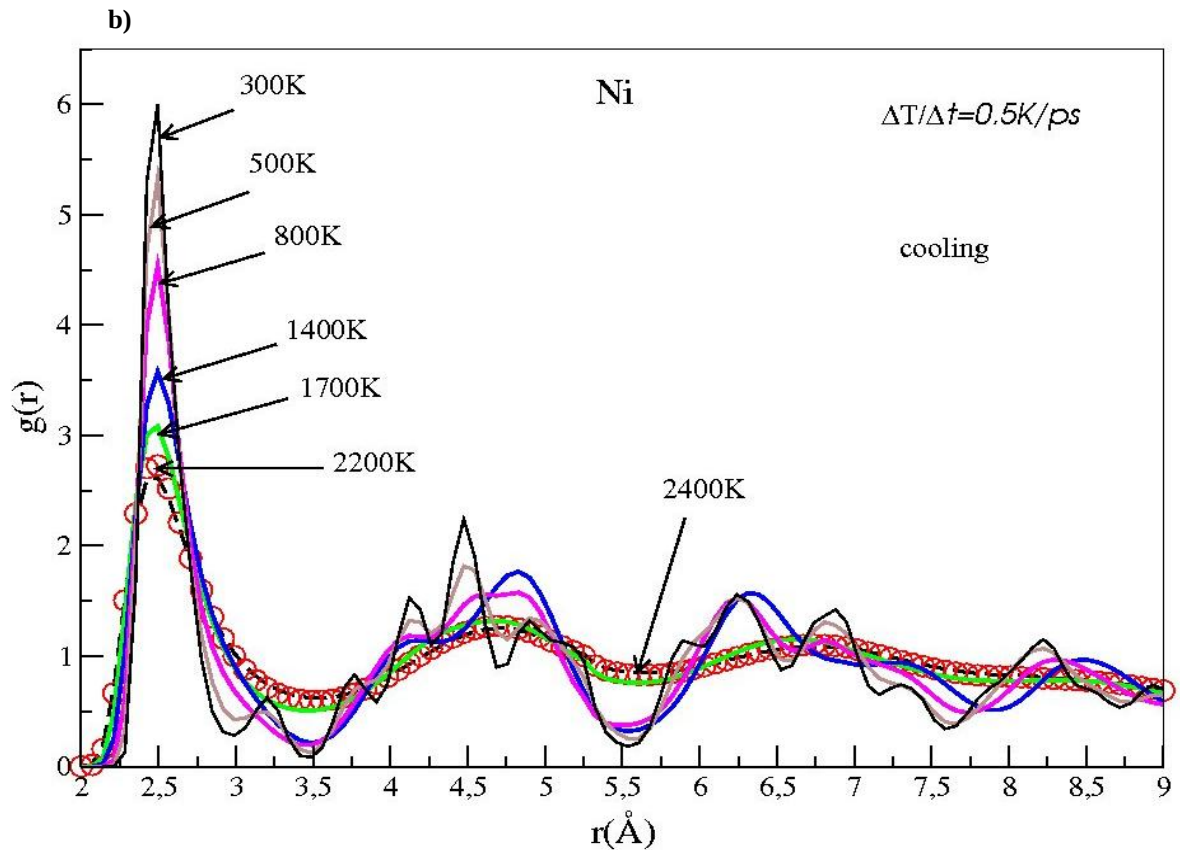


Figure 5. 3 Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$ de la structure du Ni pure à des différentes températures au cours d'un processus, a) échauffement et b) refroidissement.

Le Tableau (5.1) montre l'analyse de l'intensité de $g(r)$ à l'état amorphe pour une vitesse de refroidissement de 0.5K/ps et à deux températures (300K et 2100K).

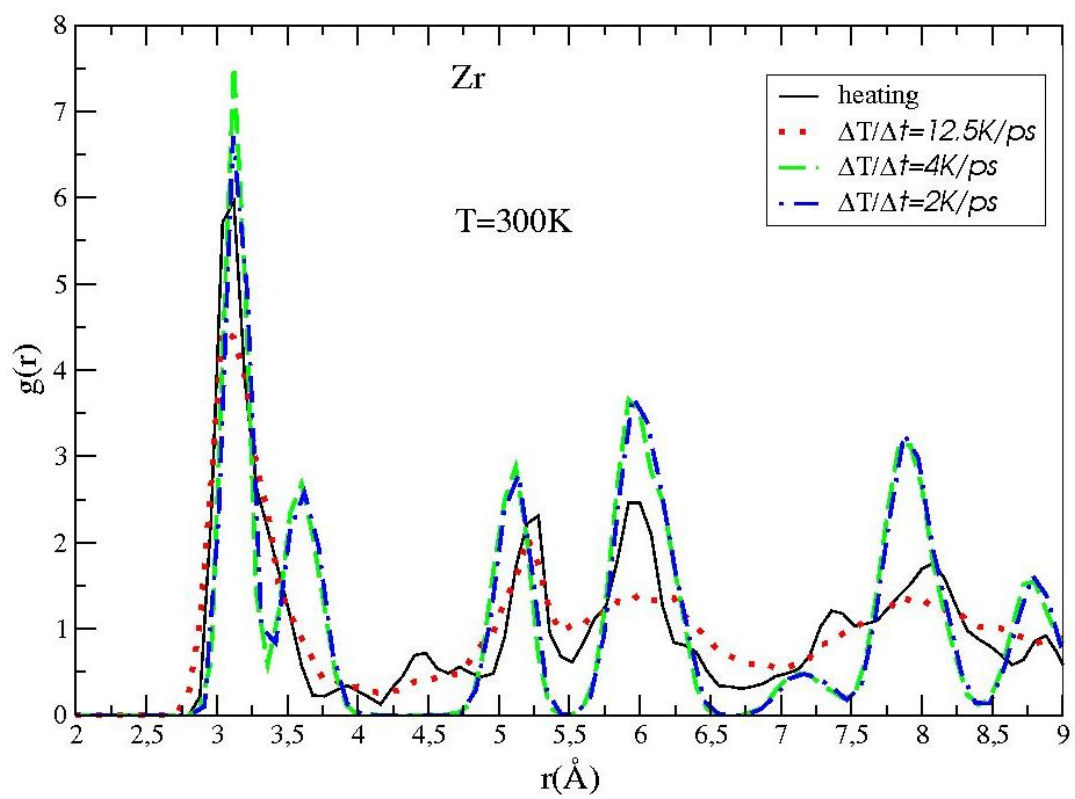
T(K)	$g_{\max 1}(r_1)$	$r_1(\text{\AA})$	$g_{\max 2}(r_2)$	$r_2(\text{\AA})$	$g_{\max 3}(r_3)$	$r_3(\text{\AA})$
300	6.09	2.49	2.28	4.46	1.51	6.24
2100	2.78	2.49	1.26	4.69	1.10	6.70

Tableau 5. 1 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour Ni Pure amorphe à un taux de refroidissement de 0.5K/ps.

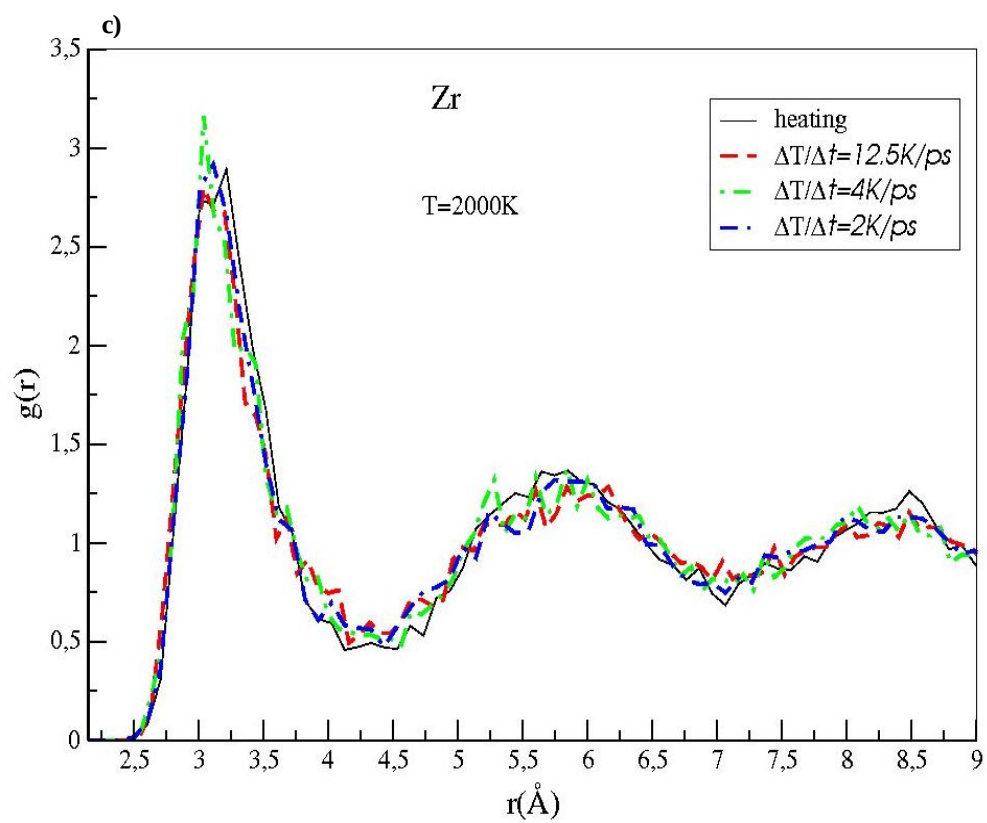
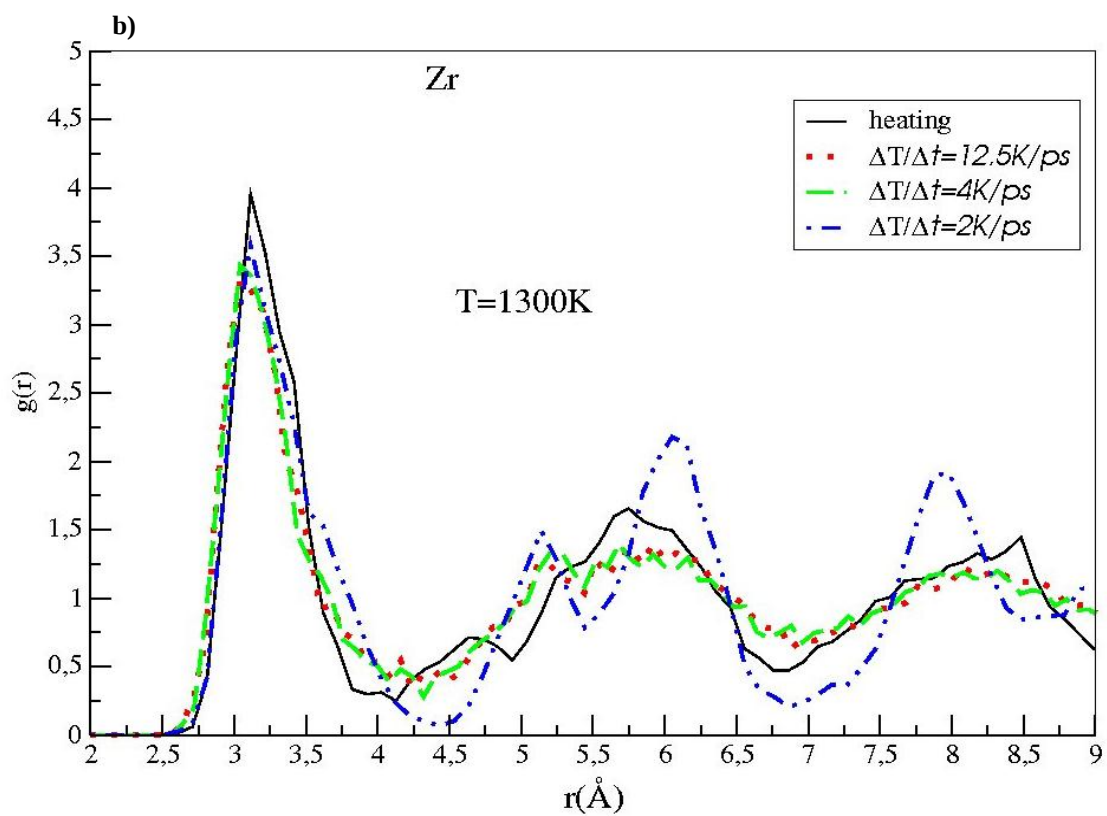
5. 5. 1. 2 Cas du Zirconium (Zr)

La figure (5.4) représente la fonction de distribution radiale $g(r)$ au cours des deux processus, pour des différentes vitesses de refroidissements et pour différentes températures. Pendant l'échauffement de notre alliage de 300K à 2000K, nous observons que notre système garde toujours la structure cristalline avec une diminution de l'intensité de $g(r)$

Figure [(5.4.a), (5.4.b) et (5.4.c)] ce qui prouve que notre système est toujours à l'état solide.



a)



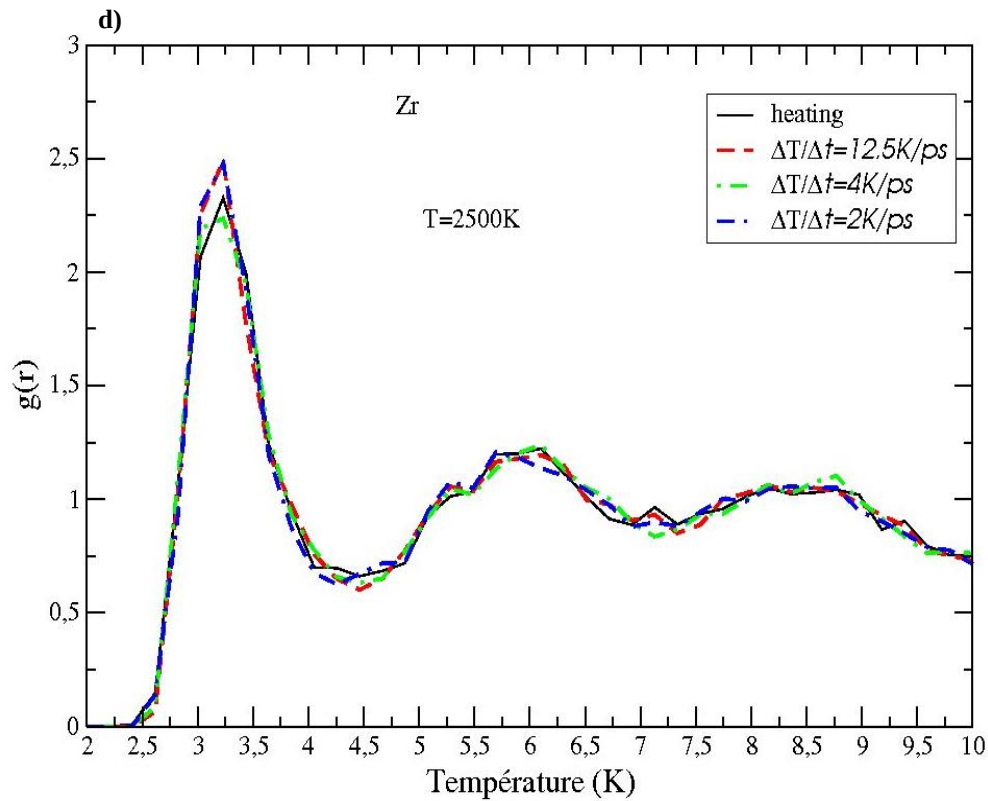
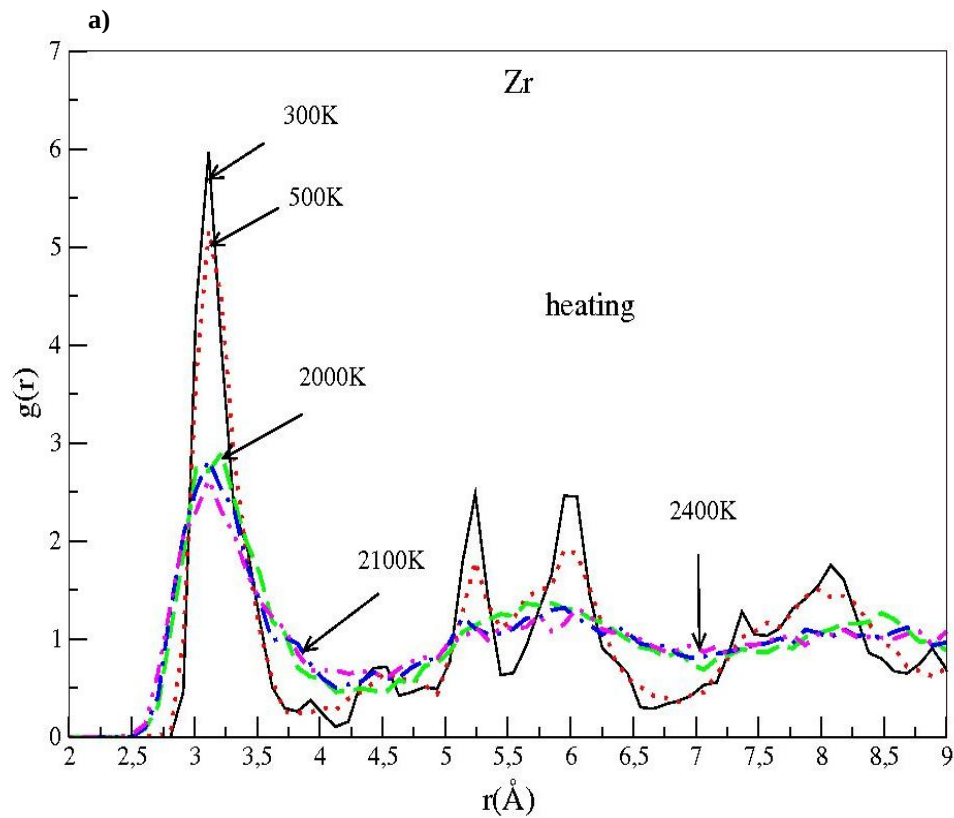


Figure. 5. 4 Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$, de la structure du Zr pure obtenue à partir d'un processus d'échauffement et de refroidissement à des différents taux de refroidissements, et à a) 300K, b) 1300K, c) 2000K et d) 2500K.

Cependant à la température 2500K (après la température de fusion), la figure (5.4.d) montre un élargissement du premier pic et atténuation presque des autres pics, dans ce cas on peut dire que notre alliage est à l'état de fusion. On chauffe beaucoup plus notre système au-dessus de la température de fusion puis on le refroidi jusqu'à la température 2100K, cela conduit au même comportement que dans le cas d'échauffement, pour toutes les vitesses de refroidissements, en indiquant que le Zirconium se trouve dans la phase liquide stable figure (5.4.d). Diminuant la température à 2000K, la fonction $g(r)$ montre que notre alliage est dans un état liquide surfondu figure (5.4c). Cependant après refroidissement de notre système jusqu'à 300K figure [(5.4.b), (5.4.a)], nous observons une augmentation de l'intensité de $g(r)$ d'une température à l'autre pour toutes les vitesses de refroidissements. Ceci nous montre le passage d'une structure amorphe liquide à une structure cristalline.

Dans la figure (5.5) nous observons la dépendance de la fonction de distribution radiale pour une vitesse de refroidissement de 2K/ps avec la température. En augmentant la température du système, la figure (5.5a) montre un élargissement des pics avec une

diminution de l'intensité de $g(r)$, arrivant à une certaine température, le deuxième et troisième pics de la fonction de distribution radiale sont presque disparus. Ce qui caractérise un ordre à court distance. Pendant le refroidissement la figure (5.5b) montre l'apparition des pics avec augmentation de l'intensité de $g(r)$, en diminuant au fur et à mesure la température à 300K le pic du premier proche voisin devient plus intense et plus aigu ceci s'explique par la recristallisation de l'alliage. Finalement on peut dire que malgré les différentes vitesses de refroidissements utilisés le Zr pur se recristallise toujours.



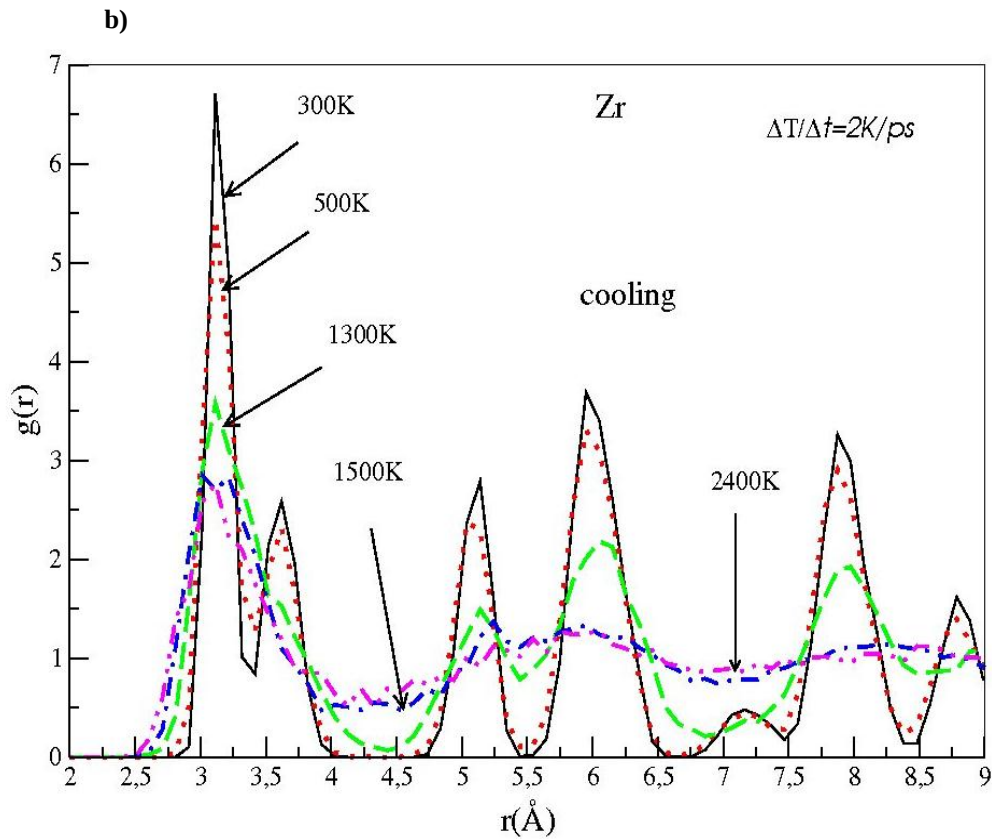


Figure 5. 5 Fonction de distribution radiale de pair $g(r)$ de la structure du Zr pure à des différentes températures au cours d'un processus, a) échauffement et b) refroidissement.

Dans le Tableau (5.2) nous représentons une analyse de la fonction de distribution radiale du Zr à l'état amorphe pour deux températures (300K et 2400K) et à une vitesse de 2K/ps.

T(K)	$g_{\max 1}(r_1)$	$r_1(\text{\AA})$	$g_{\max 2}(r_2)$	$r_2(\text{\AA})$	$g_{\max 3}(r_3)$	$r_3(\text{\AA})$
300	6.67	3.11	2.60	3.62	2.80	5.13
2400	2.71	3.11	1.22	5.86	1.0	8.1

Tableau 5. 2 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour le Zr pure amorphe à une vitesse de refroidissement de 2K/ps

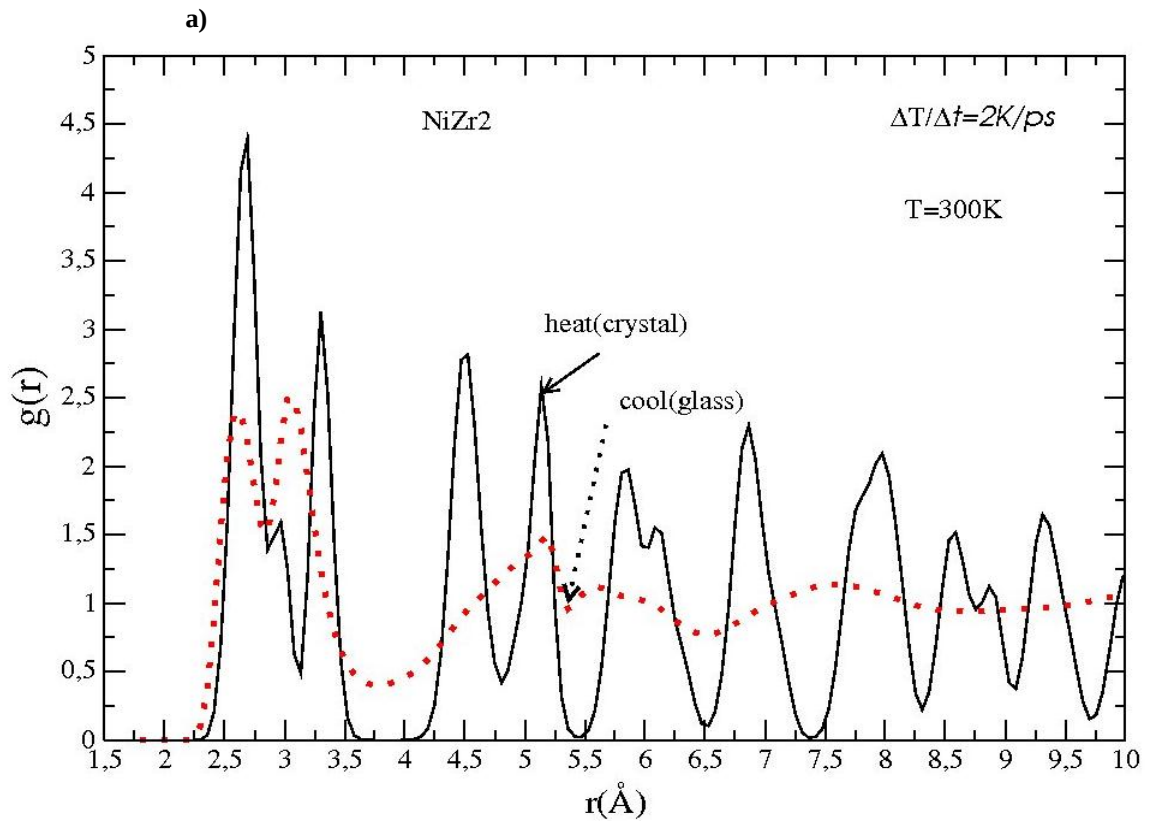
5. 6 Fonction de distribution radiale globale et partielle Pour un Alliage binaire à deux concentrations

5. 6. 1 Cas de l'alliage binaire NiZr_2

5. 6. 1. 1 Fonctions de distributions radiales globales (RDF)

La figure (5.6) montre la fonction de distribution radiale $g(r)$ de la structure NiZr_2 pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 2K/ps ($\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$)

et à des différentes températures. Pendant l'échauffement de l'échantillon d'une température 300K à 1700K, la fonction $g(r)$ montre une structure cristalline, cela veut dire que notre système est dans l'état solide figure [(5.6.a) et (5.6.b)].



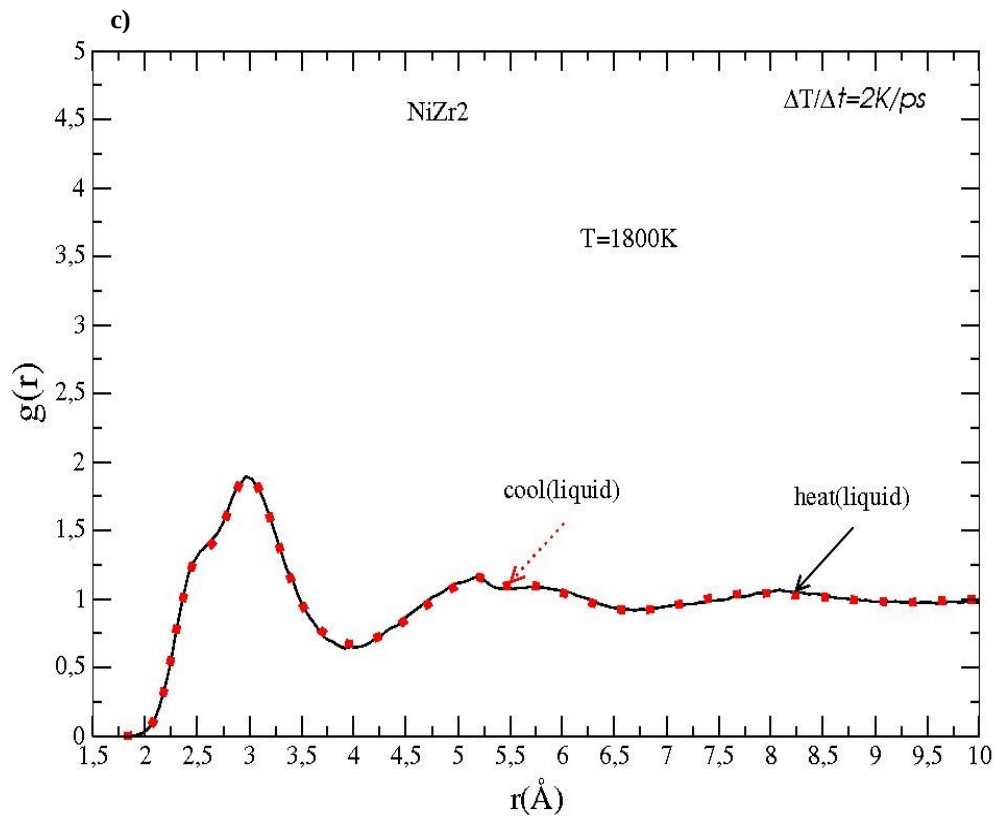
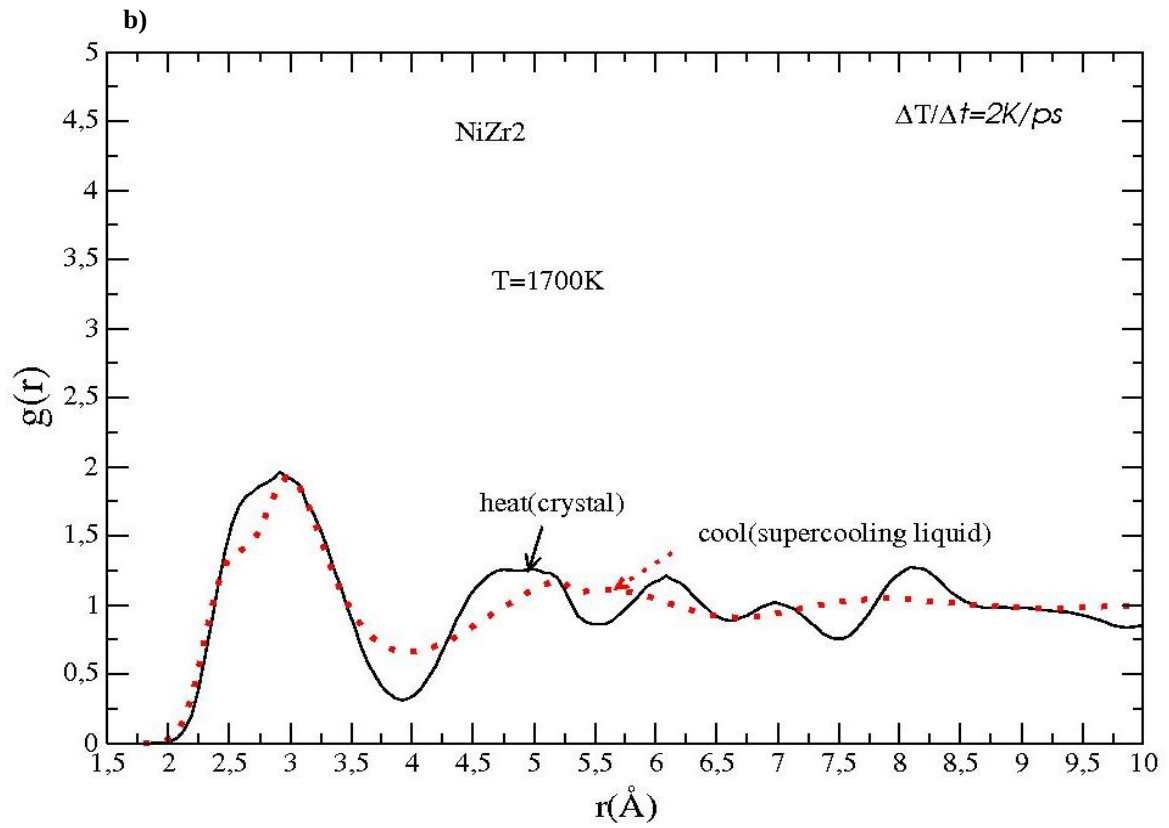
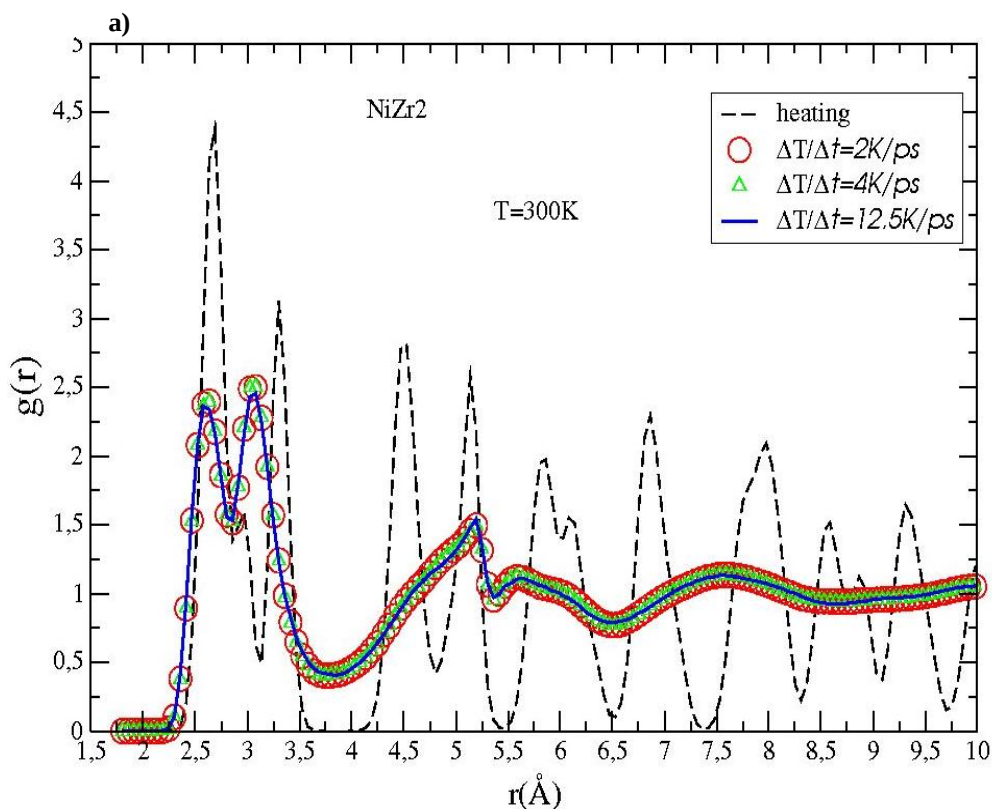
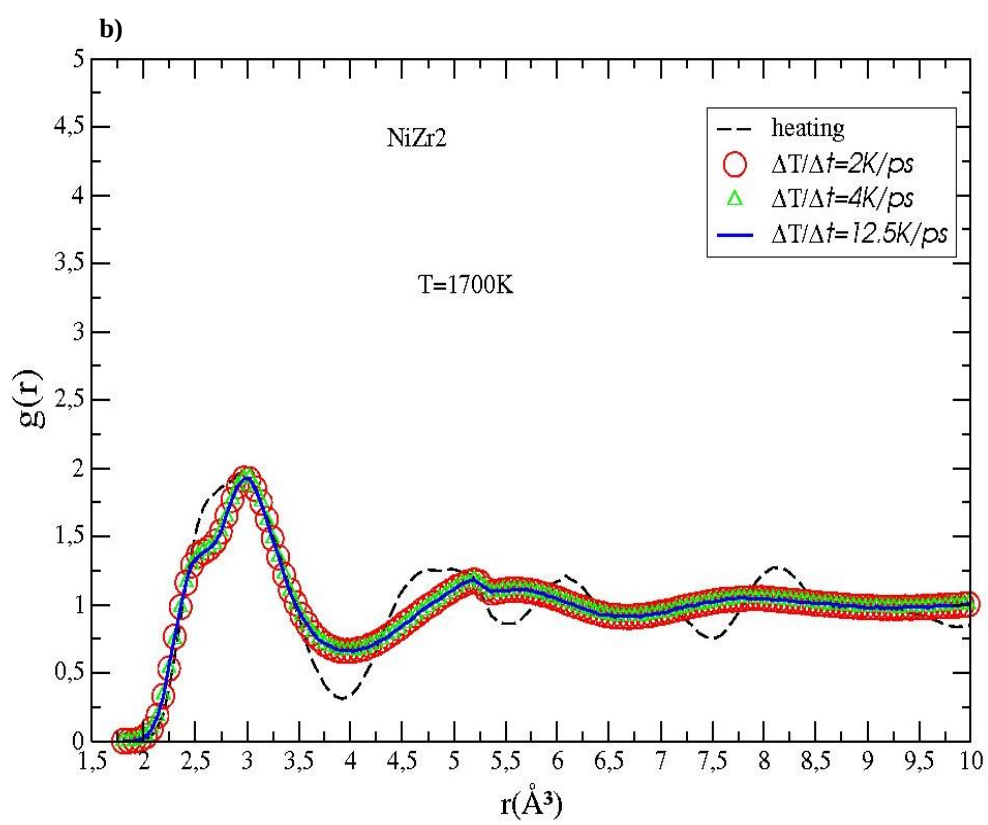


Figure 5. 6 Fonction de distribution radiale $g(r)$ pour NiZr₂ pendant le processus D'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 2K/ps. a) 300K, b) 1700 et c) 1800K.

Cependant à 1800K (juste après la température de fusion), l'apparition d'un large pic montre que la structure du NiZr_2 est à l'état de fusion (phase liquide) figure (5.6.c). L'alliage est chauffé jusqu'à 2500K pour bien équilibrer la phase liquide, puis refroidi jusqu'à 1800K par pas de 100K, conduisant à la même structure que celle de l'échauffement, en indiquant un état liquide stable. Refroidissant notre système à 1700K, à partir de la fonction de distribution radiale, nous observons une continuité de la structure liquide c'est-à-dire un ordre à court distance, on peut dire aussi que l'alliage est dans une phase de transition qui est la phase liquide surfondue. Refroidissant de plus en plus notre système jusqu'à 300K, nous remarquons que le deuxième pic de la fonction de distribution radiale $g(r)$ est brisé. Cette cassure du second pic de $g(r)$ est un comportement caractéristique de la fonction de distribution pour la formation des verres métalliques. Alors trempé (quenching) l'alliage métallique NiZr_2 de la phase liquide stable à la température 300K avec une vitesse de 2K/ps conduit à la formation des verres métalliques. La figure (5.7) montre l'évolution de la fonction de distribution globale au cours des deux processus (échauffement et refroidissement), pour des différentes vitesses de refroidissements (12.5K/ps, 4 K/ps et 2 K/ps) et à des différentes températures (1800K, 1700K et 300K).





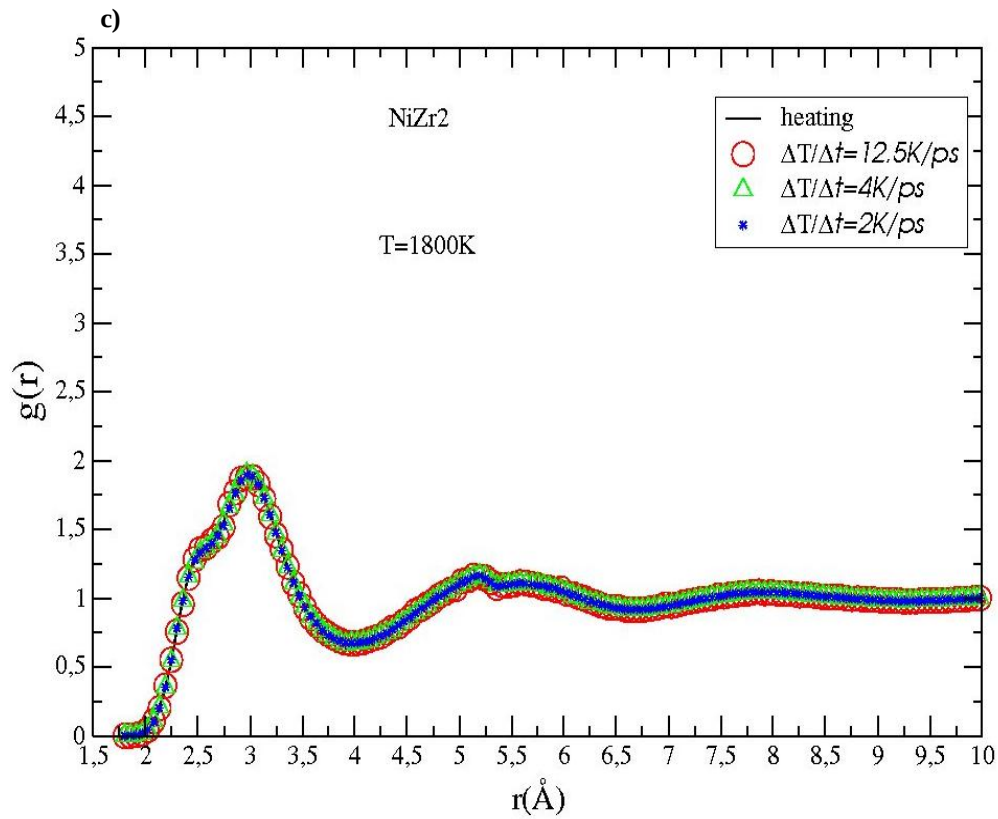


Figure 5. 7 Fonction de distribution radiale $g(r)$ du NiZr_2 pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à des différents taux de refroidissements (2K/ps, 4K/ps et 12.5K/ps). a) 300K, b) 1700 et c) 1800K.

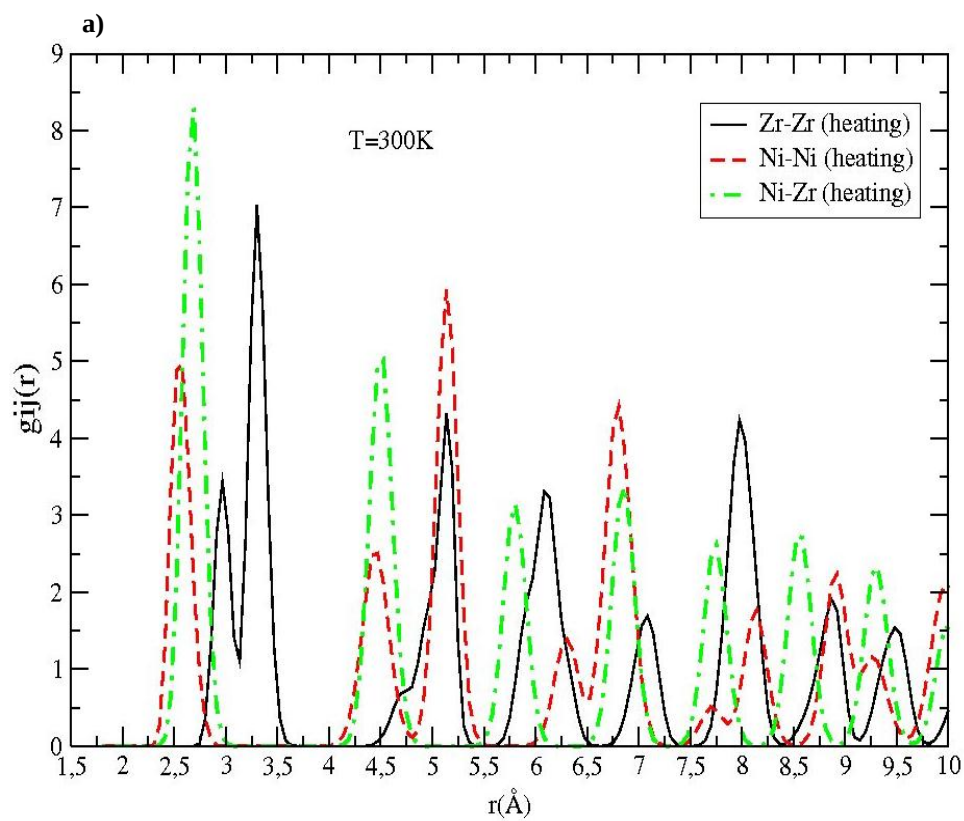
Pendant le refroidissement nous observons que quel que soit les vitesses utilisées, le comportement du système est le même, arrivant à 300K nous constatons une cassure du deuxième pic pour les trois vitesses de refroidissements, ce qui donne signe aux formations des verres métalliques. Dans le Tableau (5. 3) nous représentons une analyse de la fonction de distribution radiale globale du NiZr_2 à l'état amorphe pour deux températures (300K et 2500K) et à une vitesse de 2K/ps.

T(K)	$g_{\max 1}(r_1)$	$r_1(\text{\AA})$	$g_{\max 2}(r_2)$	$r_2(\text{\AA})$	$g_{\max 3}(r_3)$	$r_3(\text{\AA})$
300	2.5	3.07	1.49	5.19	1.14	7.53
2500	1.76	2.97	1.10	5.19	1.0	7.8

Tableau 5. 3 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour l'alliage NiZr_2 amorphe à une vitesse de refroidissement de 2K/ps.

5. 6. 1. 2 Fonctions de distributions radiales partielles (PRDF)

La figure (5.8) représente la fonction de distribution radiale partielle du modèle de structure à de différentes températures (300 K pendant l'échauffement, 2500 K à l'état liquide, et 300K refroidissement) au cours des deux processus (échauffement et refroidissement).



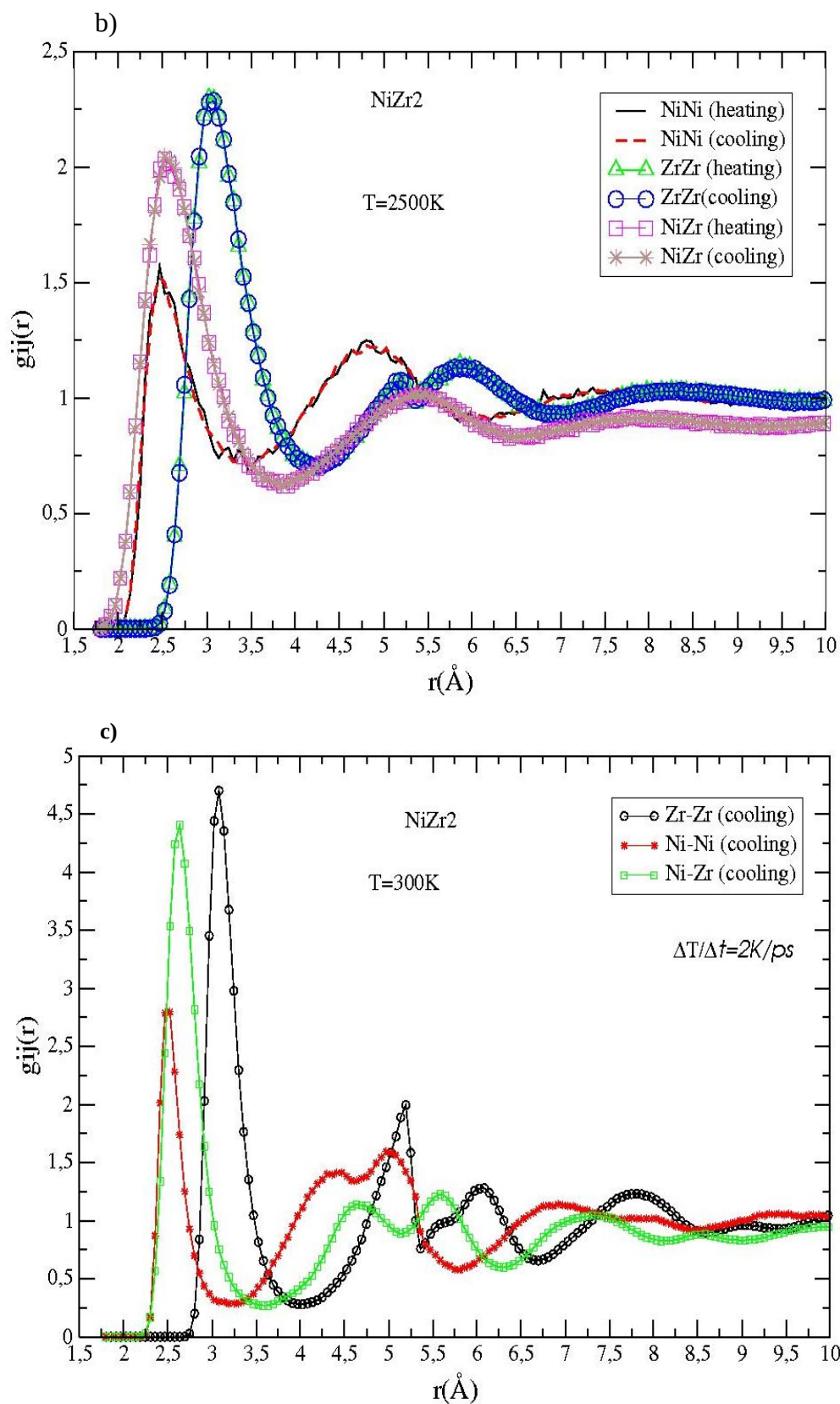
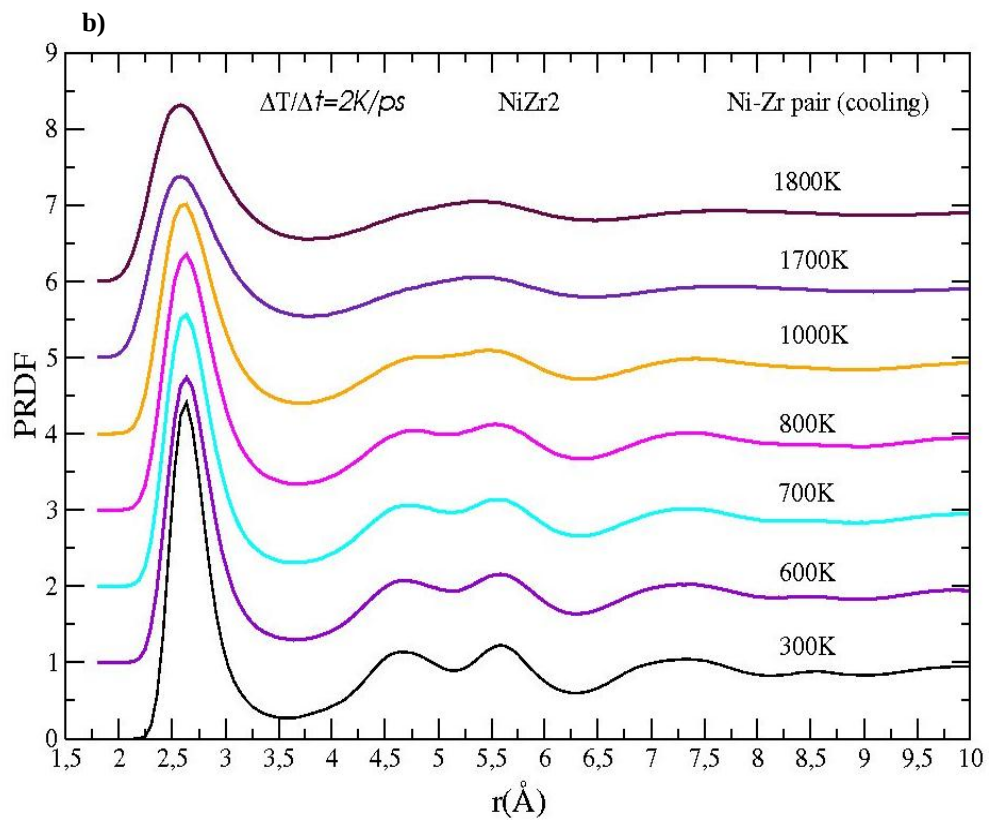
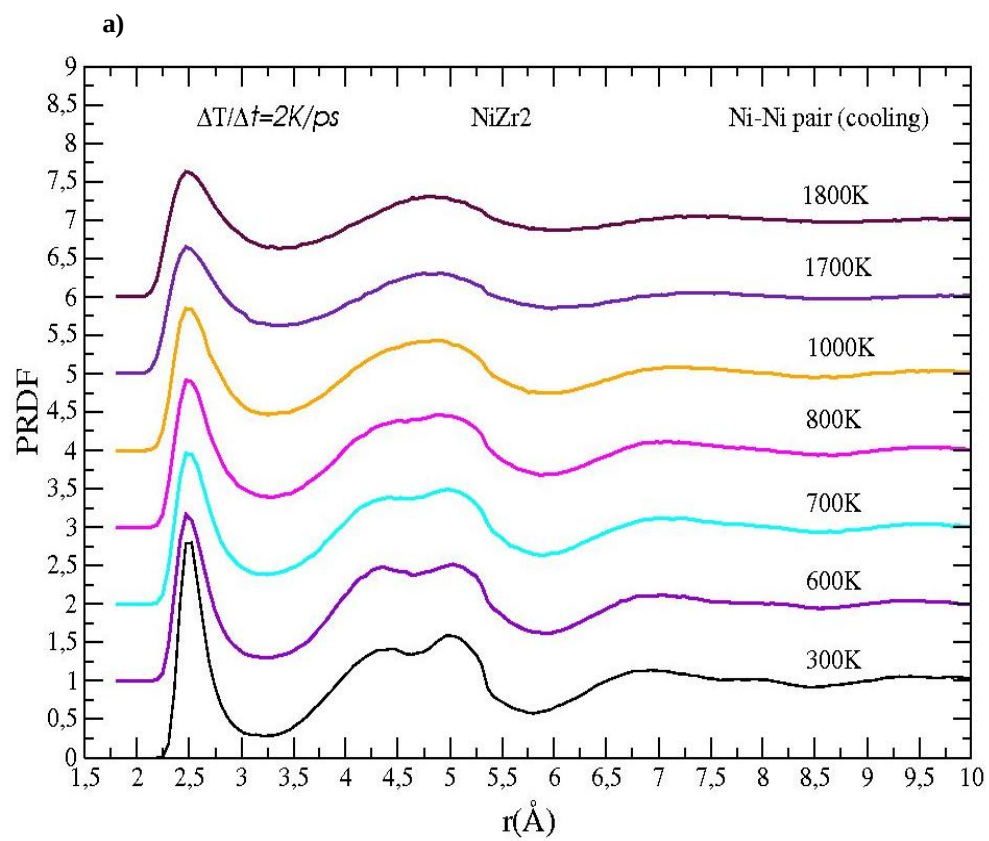


Figure. 5. 8 Fonction de distribution partielle (PRDF) du NiZr₂ pour les différentes paires de liaisons pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 2K/ps, a) 300K processus d'échauffement, b) 2500K états liquide, et c) 300K processus de refroidissement.

Nous commençons notre simulation à partir d'une structure C_{16} , qui peut être clairement observé à partir de la PRDF à 300K figures (5. 8a). Elle montre les pics types de la structure Tétragonale (C_{16}) à σ , 1.04σ , 1.28σ , 1.47σ et 2σ où σ est la distance du premiers proches voisins, de plus à partir de la PRDF nous constatons que les positions du premiers proches voisins sont occupées uniquement par les atomes du Nickel par contre les positions du second proche voisin sont occupées par un mélange d'atomes de Ni et Zr. Cependant à la température 2500K l'apparition d'un large pic dans la fonction de distribution partielle

Figure (5.8.b) montre que la structure est à l'état liquide au-dessus de la température de fusion. Pour l'instant $g(r)_{Ni-Ni}$ indique un pic à la distance du premier proche voisin $2.46 \text{ \AA}$, qui est proche de la valeur du Nickel pure à l'état liquide. Suit au refroidissement du système à 300K et à une vitesse de 2K/ps, on peut aussi voir que le comportement du désordre à long porté dans la PRDF figure (5.8.c) et le deuxième pic de $g(r)_{Ni-Zr}$, $g(r)_{Ni-Ni}$, $g(r)_{Zr-Zr}$ sont distinctement bien briser, montrant la formation de la phase amorphe. Le premier pic de $g(r)_{Ni-Ni}$ est relativement faible comparativement à $g(r)_{Ni-Zr}$ et $g(r)_{Zr-Zr}$. Ceci se manifeste par la tendance de l'atome de Ni d'être préférentiellement entourée par l'atome de Zr comme proches voisins. D'après nos calculs, les fissures du deuxième pic de la PRDF sont présentées à $1.77\sigma_1$ et $1.99\sigma_1$ pour la paire du Ni-Ni, à $1.76\sigma_2$ et $2.12\sigma_2$ pour la paire du Ni-Zr, et à $1.68\sigma_3$ et $1.97\sigma_3$ pour la paire du Zr-Zr. Où σ_1 , σ_2 et σ_3 sont respectivement les positions du premier pic. Ainsi trempé l'alliage du $NiZr_2$ de l'état liquide stable à la température 300K avec une vitesse de refroidissement de 2K/ps conduit à la formation des verres métalliques. Nous avons aussi examiné la fonction de distribution partielle pour trois vitesses de refroidissement, (12.5K/ps, 4K/ps et 2K/ps), on trouve le même utilisé dans ce travail et la même PRDF a été obtenue. Pareille à ce que nous avons mentionnés au-dessus, nous pouvons distingués les fissures du deuxième pic dans les trois fonctions de distributions partielles. Cependant ces fissures se produisent à des différentes températures pour les paires $g(r)_{Ni-Zr}$, $g(r)_{Ni-Ni}$ et $g(r)_{Zr-Zr}$. La figure (5.9) expose la fonction de distribution partielle des paires de Ni-Ni, Ni-Zr et Zr-Zr à des différentes températures pendant le processus de refroidissement.



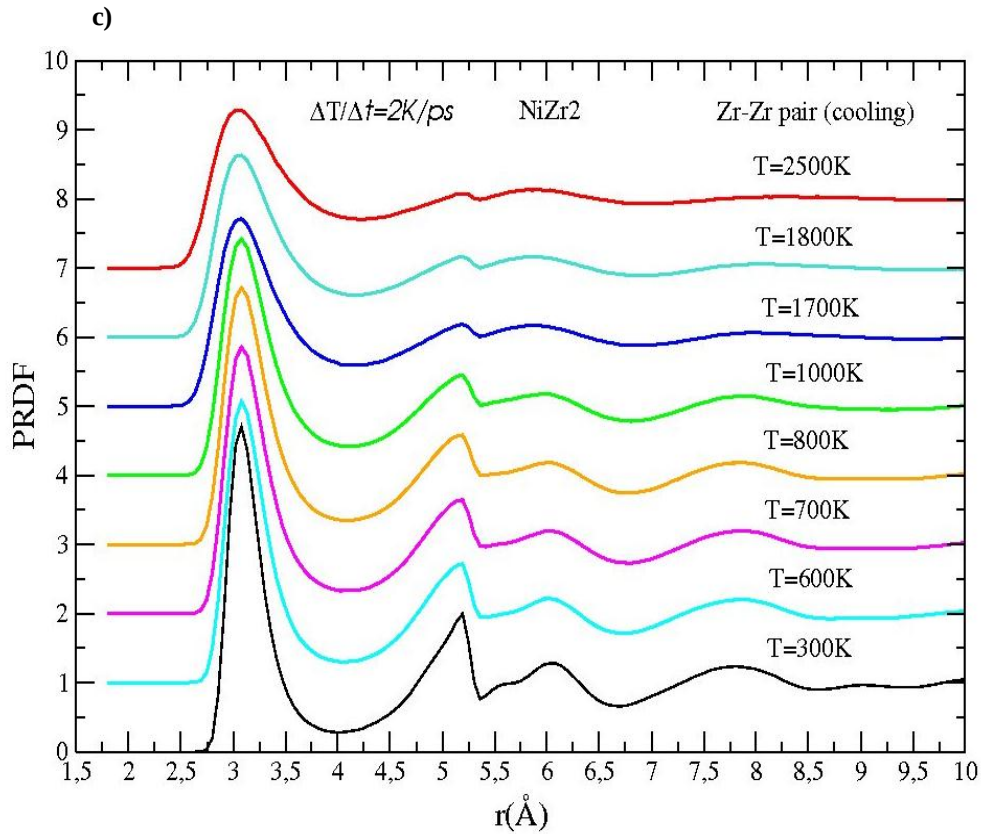


Figure 5. 9 Fonction de distribution partielle (PRDF) du NiZr₂ pour des différentes paires de liaisons au cours du processus de refroidissement à une vitesse de 2K/ps, a) la paire Ni-Ni, b) la paire Ni-Zr, et c) la paire Zr-Zr.

On note que pour la paire du Ni-Ni, la fissure du deuxième pic est bien développée avant la température du verre T_g , plus exactement la première fissure (splitting) se produit à la température 1000K figure (5.9a), qui est au-dessus de la température T_g (la température T_{split} est déterminée par une inspection visuelle de la fonction de distribution partielle à des différentes températures). Pendant que les paires du Ni-Zr et Zr-Zr, produisent des fissures à des températures plus basses, qui sont respectivement 800K et 700K. Ceci montre que des substructures ont été formées avant d'atteindre l'état final de formation des verres. La structure locale des verres métalliques dans l'alliage binaire Ni-Zr a été étudiée expérimentalement par la méthode de la trempe rapide du liquide [119,120] et théoriquement par la méthode de désordre chimique [121].

La comparaison des maximums des premiers et deuxièmes pics et des minimums des premiers pics avec les données expérimentales et un modèle de désordre chimique est donnée dans le Tableau (5. 4).

NiZr ₂	Position du pic	d(Å) notre calculs	d(Å) exp	d(Å) théorie
Ni-Ni	Premier maximum	2.52	(2.50-2.70)	2.40
	Premier minimum	3.30	(3.30- 3.40)	3.20
	Second maximum	4.50	4.20	4.50
Ni-Zr	Premier maximum	2.63	(2.70-2.90)	2.80
	Premier minimum	3.60	4.00	3.70
	Second maximum	4.64	4.50	4.70
Zr-Zr	Premier maximum	3.08	(3.20-3.30)	3.10
	Premier minimum	4.08	(4.0-4.30)	4.20
	Second maximum	5.20	5.20	5.20

Tableau 5. 4 Les positions des pics de la fonction de distribution partielle des paires de l'alliage NiZr₂. Une comparaison entre nos calculs, les données expérimentales (Refs.121 et 122) et d'autres calculs théoriques (Refs. 123).

Il est connu que le nombre de coordination est défini comme le nombre des liaisons atomiques à un atome donné dans la structure. Par intégration de la fonction de distribution radiale partielle, nous pouvons déterminés le nombre de coordination, notons que la distance de coupure pour l'intégration est prise au premier point minimum dans la PRDF. Le nombre de coordinations des plus proches voisins sont données dans le Tableau (5.5). Nous observons que les valeurs indiquent plus au moins des distributions aléatoires des atomes du métal dans l'alliage amorphe Ni-Zr, bien que la chaleur négative de mélange suggère que les liaisons atomiques préfère, les paires d'atomes de différents types.

liaison s	dij(A°)(calc)	Nij(calc)	dij(A°)(exp)(a)	Nij(exp)(a)	dij(A°)(théo)(b)	Nij(théo)(b)
Ni-Ni	2.52	1.64	2.45	3.3	2.6	1.2
Ni-Zr	2.63	7.45	2.85	8.6	2.7	8.2
Zr-Ni	2.63	3.72	2.85	4.8	2.7	4.4
Zr-Zr	3.08	10.36	3.30	11.0	3.25	10.7

Tableau 5. 5 La distance des plus proches voisins dij et le nombre de coordination Nij.
(a) référence 124, (b) référence 125.

5. 6. 1. 3 Facteur de structure statique

Pour bien comprendre la progression du phénomène de cristallisation, de fusion et de refroidissement, nous calculons le facteur de structure statique $S(\vec{k})$ à partir de la trajectoire de chaque atome du système, en fonction du vecteur du réseau réciproque $\vec{k}$. La figure (5. 10) montre le facteur de structure statique en fonction du vecteur de réseau réciproque $\vec{k}$ à des différentes températures (300K, 1700K et 2500K), au cours du processus d'échauffement. À 300K nous observons que le facteur de structure présente plusieurs pics aigus, ce qui caractérise un ordre cristallin à grande distance. A 1700K, les pics aigus disparaissent, indiquant une perte d'ordre à grande distance. Un changement du pic vers des petites valeurs de k est observé, ce qui montre par évidence une dilatation du cristal. Arrivant à 2500K, aucun pic n'est observé, ce qui explique que notre système est dans la phase liquide stable.

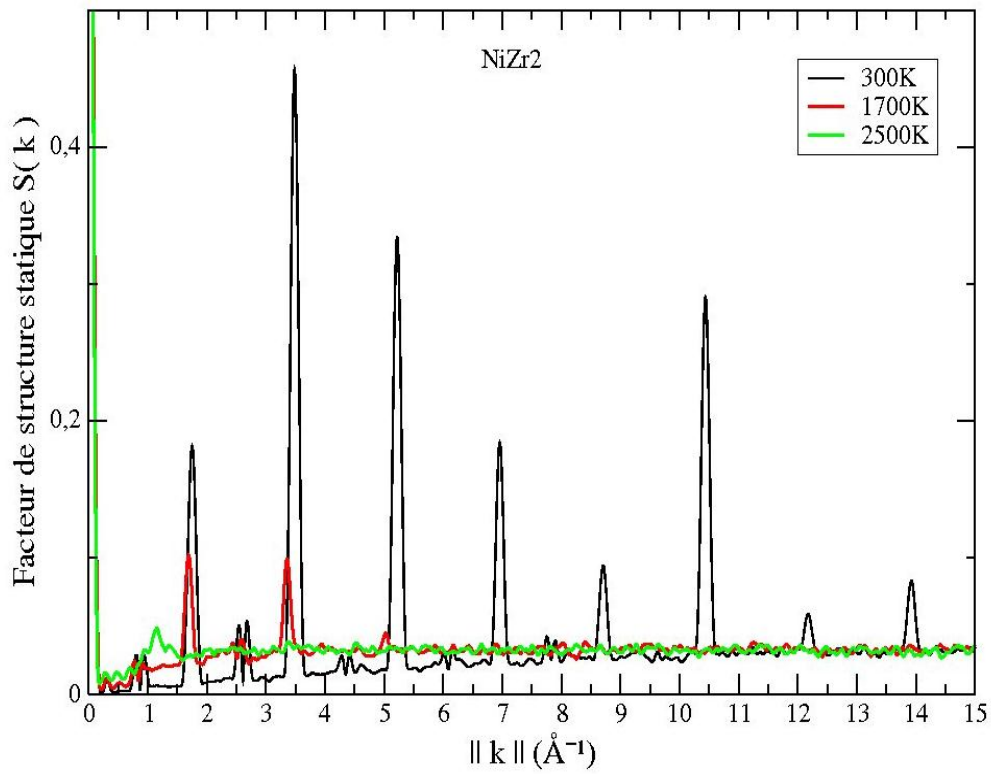


Figure 5. 10 Facteur de structure statique en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ à 12.5K/ps
Pendant l'échauffement.

Au contraire du processus d'échauffement, nous observons que le refroidissement du système ne présente aucun pic ni à longue distance ni à courte distance pour toutes les valeurs du vecteurs d'onde $\vec{k}$ figure (5.11). C'est à dire que notre alliage passe par trois états sans se cristalliser, et qui sont respectivement état liquide (phase liquide stable) à 2500K, état de surfusion (phase liquide métastable) à 1700K, et état solide amorphe à 300K. Par la suite Nous avons essayés de voir le comportement du système pour deux autres taux de refroidissements, nous obtenons le même facteur de structure $S(\vec{k})$.

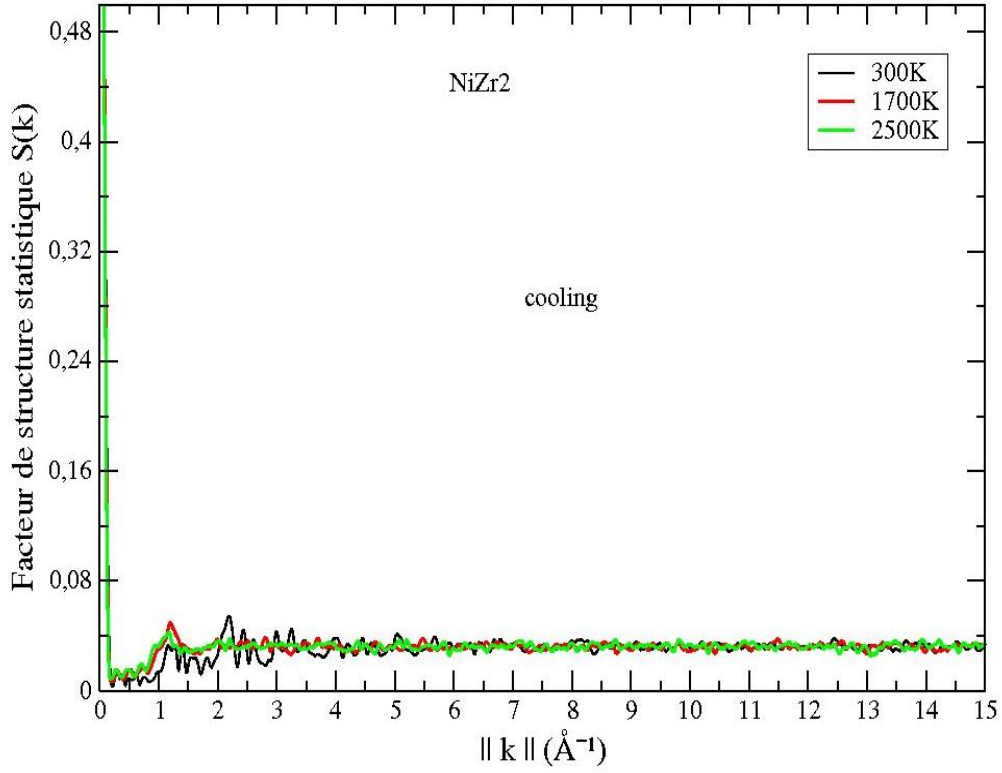
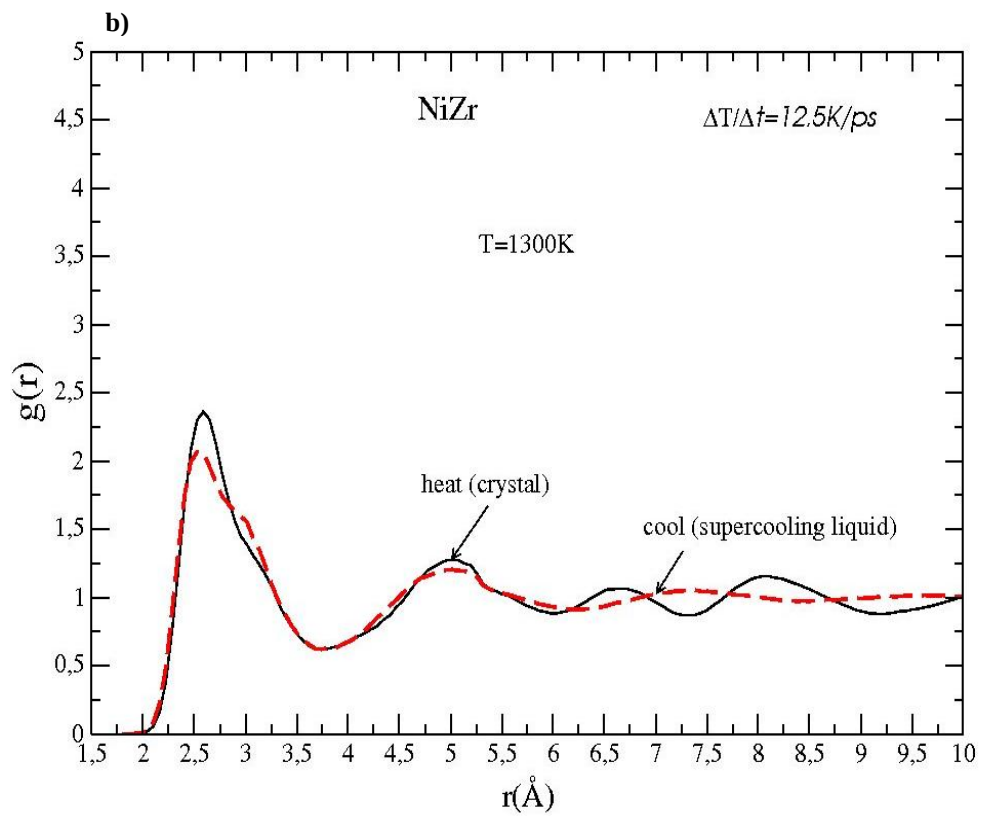
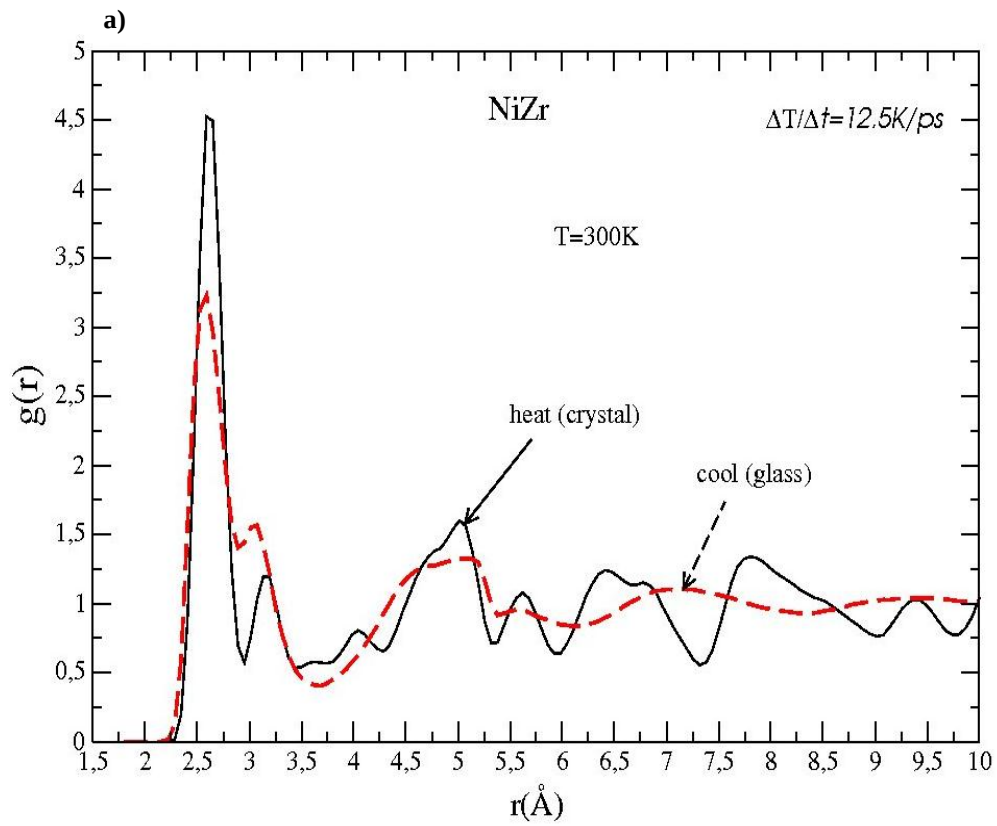


Figure 5. 11 Facteur de structure statique en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ à 12.5K/ps

5. 6. 2 Cas de l'alliage binaire $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$

5. 6. 2. 1 Fonctions de distributions radiales

La figure (5.12) représente l'évolution de la fonction de distribution radiale $g(r)$ du $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ durant les deux processus de simulation, à un taux de refroidissement de 12.5K/ps et à des différentes températures. Pendant l'échauffement du système d'une température de 300K à 1300K, la fonction de distribution radiale montre une structure cristalline figure [(5. 12.a) et (5.12.b)] c'est-à-dire qu'on a toujours un ordre à long distance avec élargissement des pics, de plus cette structure est dans la phase solide. Arrivant à la température 1400K (juste après la température de fusion), les pics de $g(r)$ deviennent de plus en plus larges avec l'apparition d'un ordre à court distance, ceci nous montre que notre alliage est à l'état de fusion figure (5.12.c).



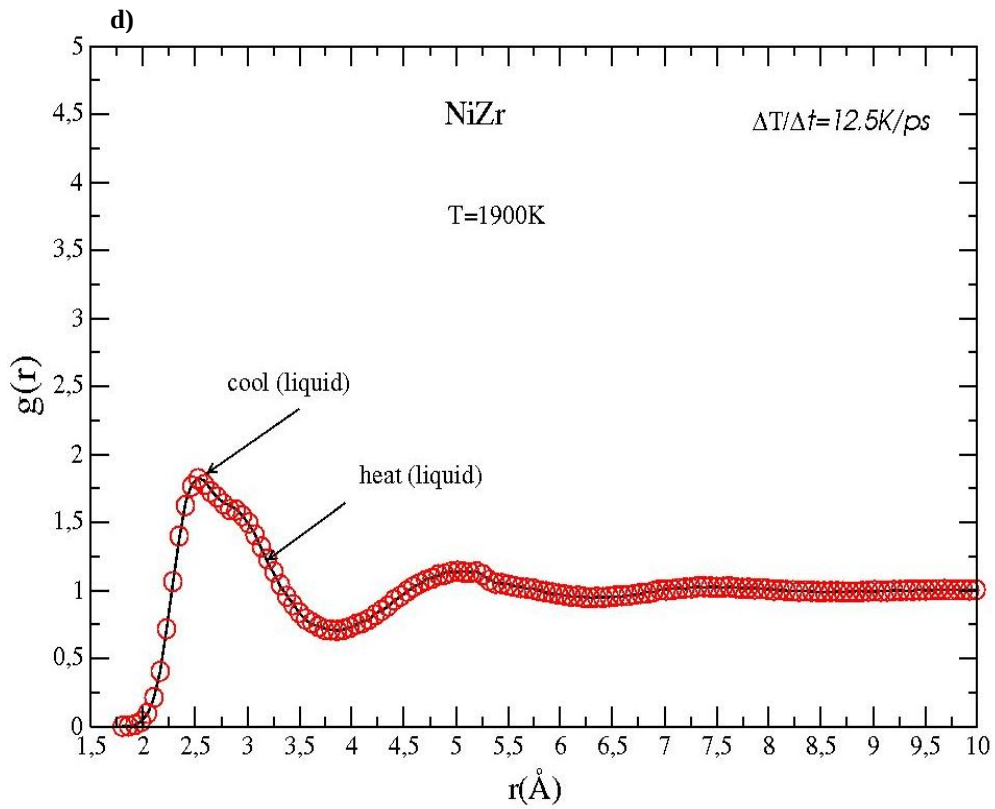
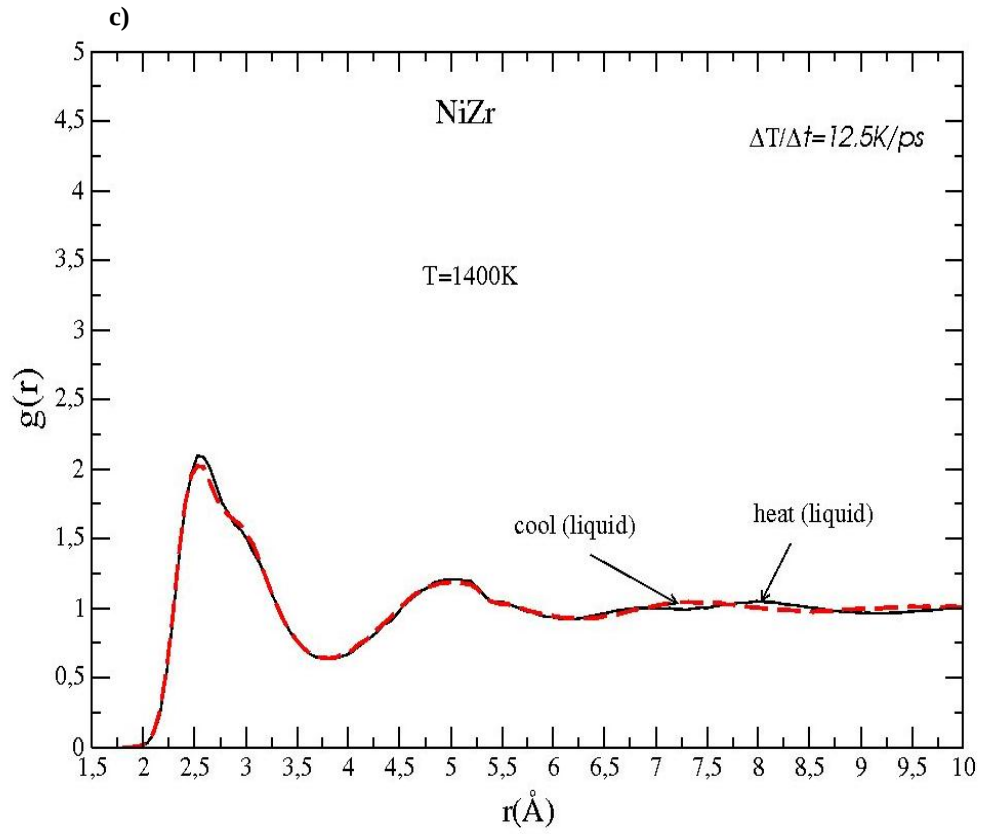
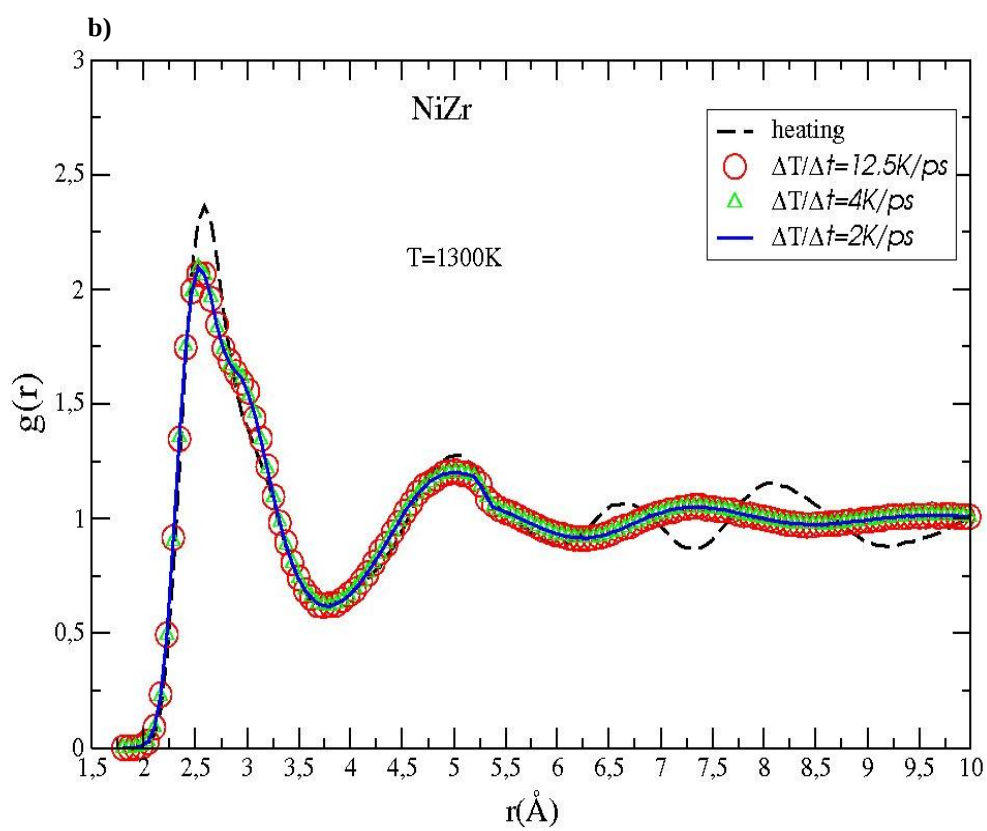
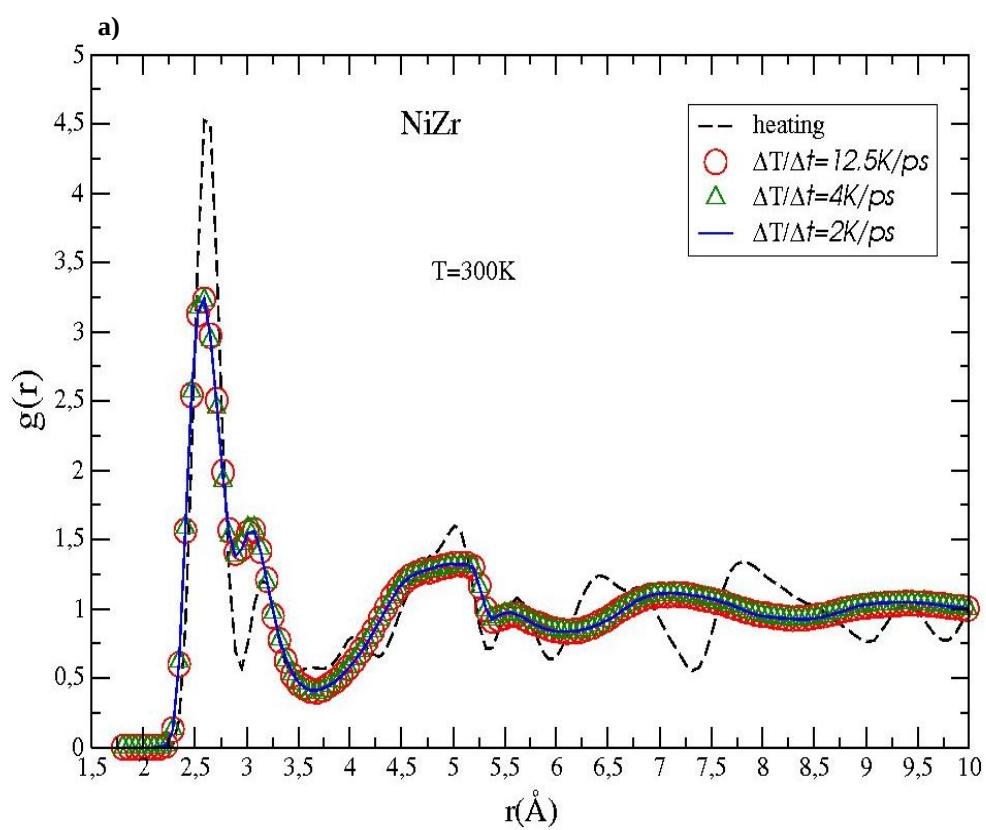


Figure 5. 12 Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pendant le processus D'échauffement et de refroidissement à une vitesse de 12.5 K/ps . a) 300 K , b) 1300 , c) 1400 K , et d) 1900 K .

L'alliage est chauffé jusqu'à 1900K pour bien équilibrer la phase liquide figure (5.12.d), puis refroidi jusqu'à la température 1400K (juste avant la température de fusion), nous constatons qu'on a la même structure que pendant l'échauffement, en indiquant une phase liquide stable. Diminuant la température de notre alliage ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$) à 1300K, de la fonction de distribution radiale nous remarquons que le système se trouve toujours dans la phase liquide stable avec une légère augmentation de l'intensité des pics, on peut dire que le système est à l'état liquide surfondu de plus il est dans la phase de transition vitreuse. Refroidissant de plus en plus notre alliage par pas de 100K jusqu'à la température 300K, nous observons une augmentation du premier pic de $g(r)$ avec une cassure du deuxième pic de la fonction de distribution radiale. Cette fissure du deuxième pic est un comportement caractéristique de la formation des verres métalliques dans le système. Nous pouvons dire que la trempe d'un alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ avec une vitesse de 12.5K/ps donne signe à la formation d'un verre métallique. Nous avons essayés par la suite de voir le comportement du système si en change le taux de refroidissement. La figure (5.13) présente l'évolution de la fonction de distribution radiale globale pour des vitesses de refroidissements de 12.5K/ps, 4K/ps et 2K/ps et à des différentes températures 300K, 1300K et 1900K. Nous observons que quel que soit le taux de refroidissements utilisés, le comportement de $g(r)$ est le même. Arrivant à la température 300K, nous constatons que les deuxièmes pics de $g(r)$ sont brisés pour les trois vitesses de refroidissements. Ce qui prouve une facilité de formation des verres métalliques dans l'alliage du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$.



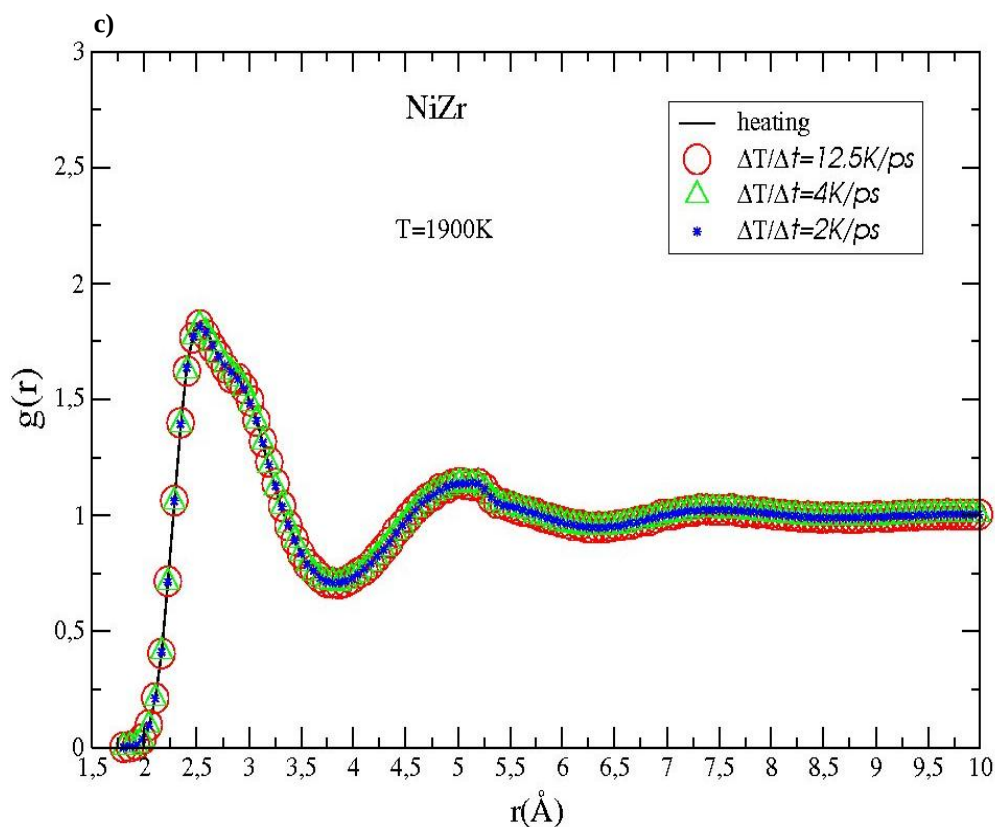


Figure 5. 13 Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ pendant le processus D'échauffement et de refroidissement à des différents taux De refroidissements (2 K/ps, 4 K/ps et 12.5K/ps). a) 300K, b) 1300 et c)1900K.

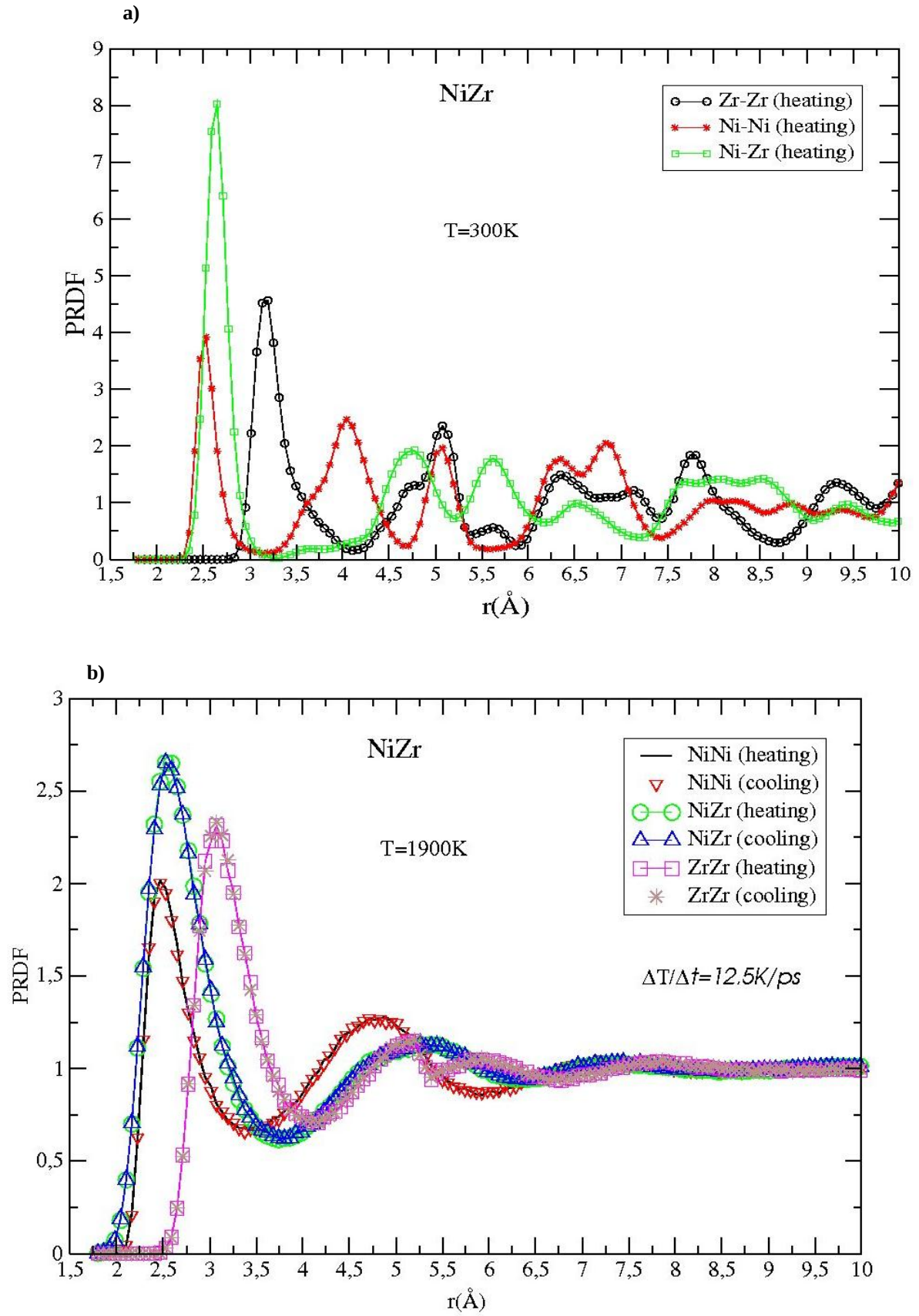
Dans le Tableau (5.6) nous représentons une analyse de la fonction de distribution radiale globale du $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ à l'état amorphe pour deux températures (300K et 2400K) et à une vitesse de 2K/ps.

T(K)	$g_{\max 1}(r_1)$	$r_1(\text{\AA})$	$g_{\max 2}(r_2)$	$r_2(\text{\AA})$	$g_{\max 3}(r_3)$	$r_3(\text{\AA})$
300	3.23	2.59	1.32	5.13	1.10	7.25
2400	1.82	2.53	1.14	5.01	1.0	7.30

Tableau 5. 6 Résultats de la fonction de distribution radiale globale pour l'alliage $Ni_{0.5}Zr_{0.5}$ amorphe à une vitesse de refroidissement de 2K/ps

5. 6. 2. 2 Fonctions de distributions radiales partielles

La figure (5.14) montre la fonction de distribution partielle PRDF du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ à des différentes températures (300 K échauffements, 1900 états liquides et 300K refroidissements). Nous commençons nos simulations à partir d'une structure orthorhombique (B33) qui peut être clairement observé de la fonction de distribution partielle à 300 K figures (5.14.a). Elle montre les pics type de la structure B_{33} à σ , 1.05σ , 1.26σ , 1.6σ , 1.89σ . Où σ est la distance du premier proche voisin. Nous observons aussi que les positions des premiers proches voisins de la PRDF sont occupées uniquement par les atomes du Nickel (Ni), par contre les positions du seconds proches voisins sont occupées par le mélange du Ni et Zr. A la température 1900K, figure (5.14.b), nous constatons l'élargissement des premiers pics et la disparition des autres pics en indiquant un ordre à court distance, alors l'alliage est dans la phase liquide stable (amorphe). Pour l'instant la fonction de distribution partielle $g(r)_{\text{Ni-Ni}}$ indique un pic à la distance des plus proches voisins 2.46 qui est proche de la valeur du Nickel pure à l'état liquide. Suite au refroidissement de l'alliage à 300K et à un taux de refroidissement de 12.5K/ps. nous remarquons que le comportement du désordre à long porté de la PRDF et le deuxième pic de $g(r)_{\text{Ni-Ni}}$, $g(r)_{\text{Ni-Zr}}$ et $g(r)_{\text{Zr-Zr}}$ sont distinctement bien brisés montrant la formation de la phase amorphe. Le premier pic de $g(r)_{\text{Ni-Ni}}$ est relativement faible comparativement à $g(r)_{\text{Ni-Zr}}$. Ceci se manifeste par la tendance de l'atome de Nickel d'être préférentiellement entouré de l'atome de Zr comme proche voisin. D'après les calculs que nous avons faits, les fissures du deuxième pic sont présentées à $1.76\sigma_1$ et $2.03\sigma_1$ pour la paire du Ni-Ni, à $1.79\sigma_2$ et $2.14\sigma_2$ pour la paire du Ni-Zr et à $1.67\sigma_3$ et $1.95\sigma_3$ pour la paire Zr-Zr. Où σ_1 , σ_2 et σ_3 sont respectivement les positions du premier pic. Ainsi tremper un système d'une température au-dessus de la température de fusion à une température plus basse 300K conduit à la formation des verres métalliques.



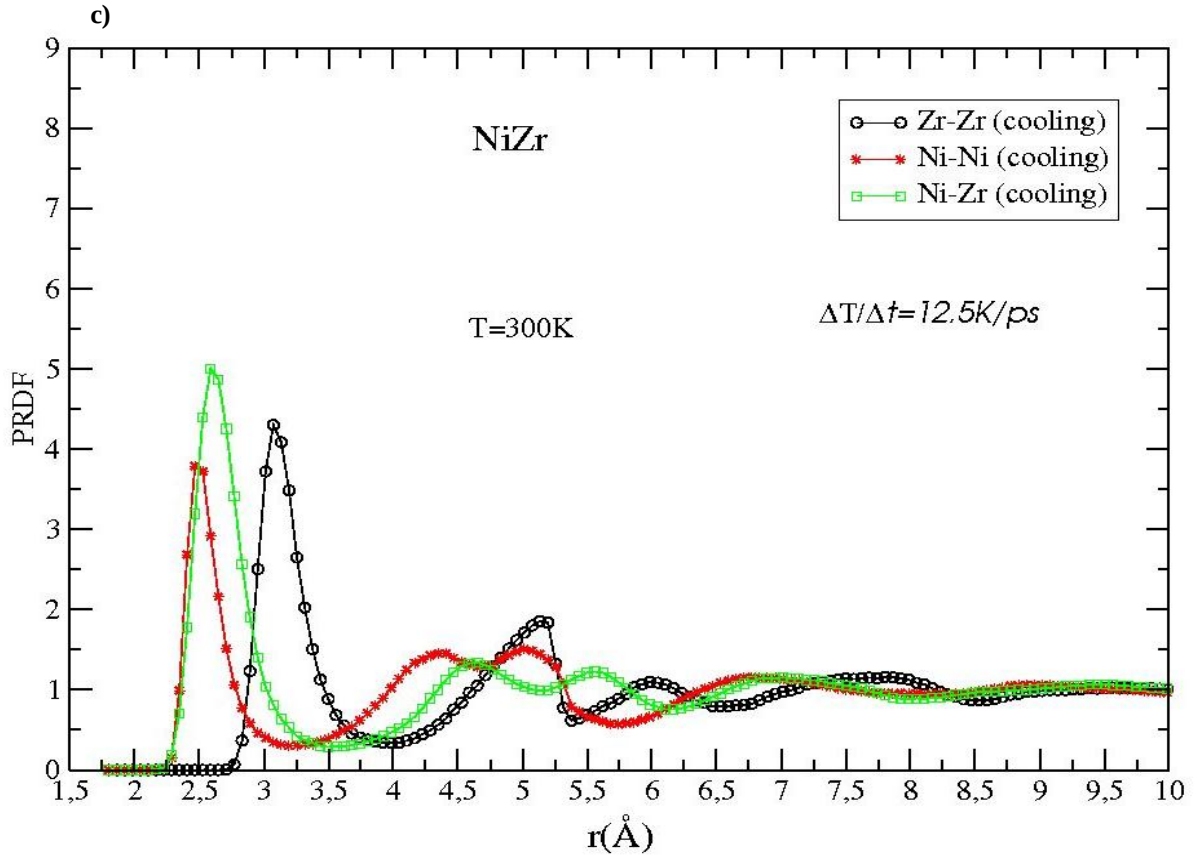
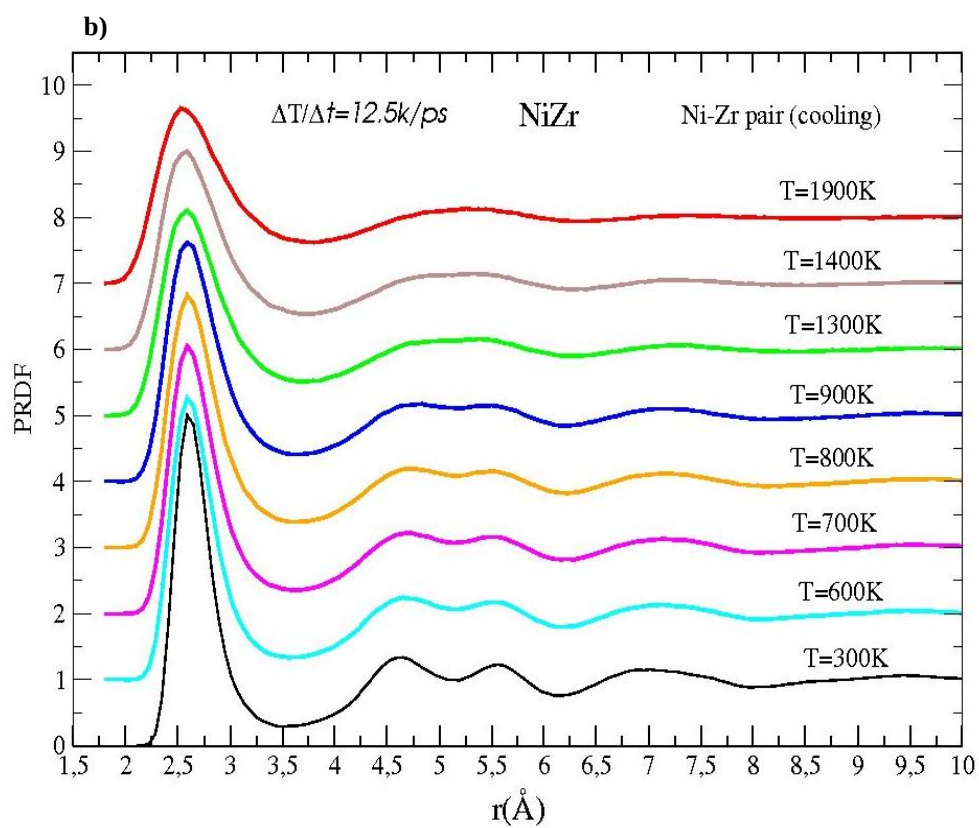
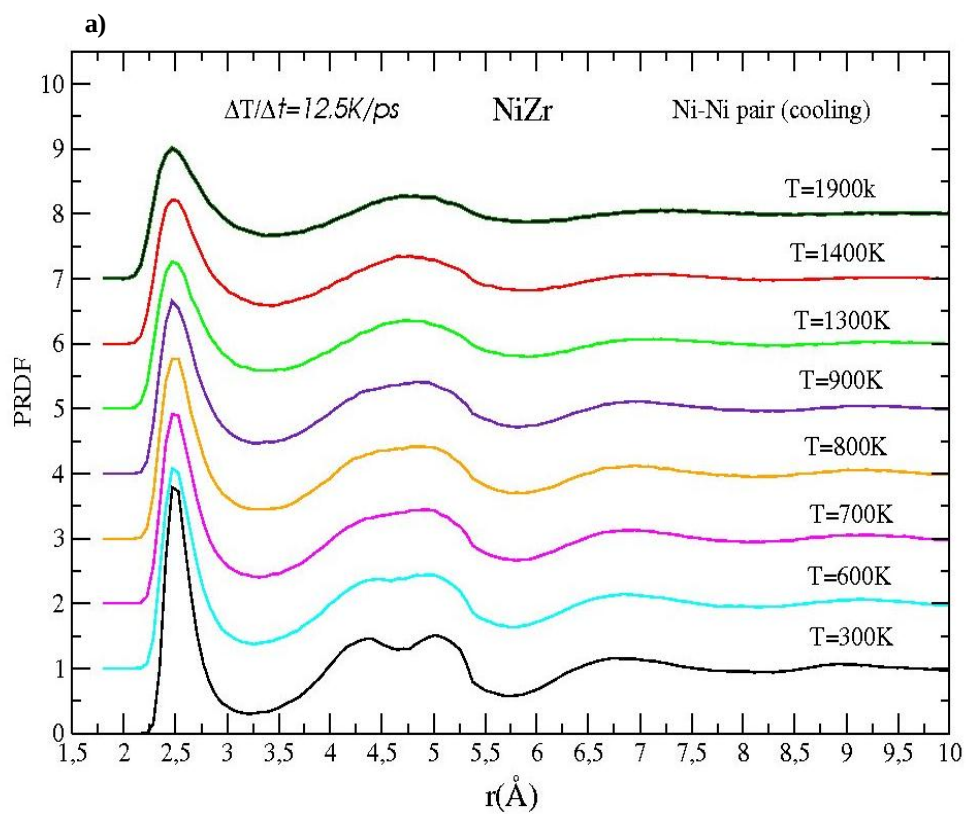


Figure 5. 14 Fonction de distribution partielle (PRDF) du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pour les différentes paires de Liaisons pendant le processus d'échauffement et de refroidissement à un taux de 12.5K/ps , a) 300K processus d'échauffement, b) 1900K états liquide, et c) 300K processus de refroidissement.

Nous avons aussi examinés la fonction de distribution partielle pour deux autres taux de refroidissements (2K/ps et 4K/ps) utilisé dans ce travail, le même comportement a été obtenu pour les trois taux de refroidissements. Pareille à ce que nous avons vu précédemment, nous distinguons des fissures du deuxième pic dans les trois PRDF. Cependant ces fissures se produisent à des différentes températures pour les paires $g(r)_{\text{Ni-Ni}}$, $g(r)_{\text{Ni-Zr}}$ et $g(r)_{\text{Zr-Zr}}$. La figure (5.15) montre l'évolution de la fonction de distribution partielle des paires Ni-Ni, Ni-Zr et Zr-Zr au cours du processus de refroidissement et à des différentes températures. On note que pour la paire de Ni-Zr, la cassure du deuxième pic est bien développé avant la température du verre T_g , plus exactement la première fissure se produit à la température 900K Figure (5.15.b) qui est au-dessus de la température T_g . Par contre les paires Ni-Ni et Zr-Zr [(5.15.a), (5.15.c)] produisent des fissures à des températures plus basses qui sont respectivement 700K et 600K . Cette différence de températures de fissures (splitting) montre que des substrats ont été formés avant d'atteindre l'état final de verre.



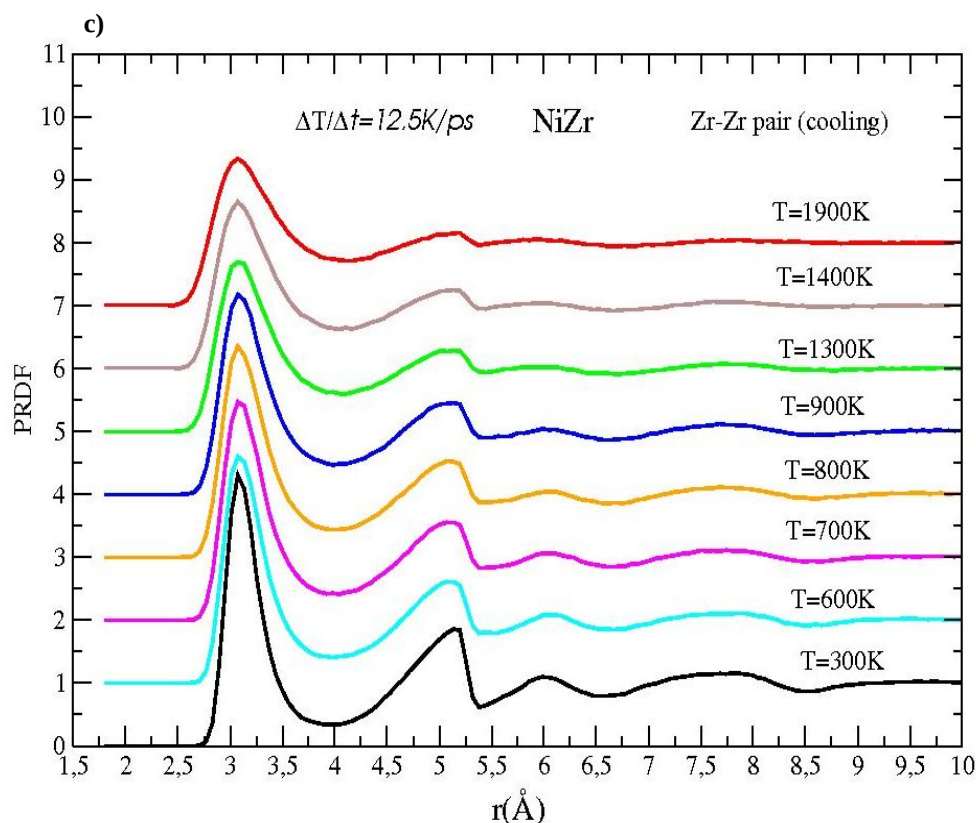


Figure 5. 15 Fonction de distribution partielle (PRDF) du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ pour des différentes paires liaisons au cours du processus de refroidissement à un taux de 12.5K/ps, a) la paire Ni-Ni, b) la paire Ni-Zr, et c) la paire Zr-Zr.

La structure locale du verre métallique du $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ a été étudiée expérimentalement [121,122]. Une comparaison des maximums des premiers pics avec des valeurs expérimentales et théoriques [121] est donnée dans le Tableau (5.6).

$\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	$d_{\text{calculé}}(\text{\AA})$	$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{théorique}}(\text{\AA})$
Ni-Ni	2.46	2.63	2.68
Ni-Zr	2.59	2.73	2.75
Zr-Zr	3.07	3.32	3.50

Tableau 5. 7 Comparaison des positions du premier pic de la fonction de distribution partielle des paires de l'alliage $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ avec les données expérimentales (Refs.121, 122) et d'autres calculs théoriques (Refs 121).

Le nombre de corrélations des plus proches voisins de l'alliage $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ sont données dans le Tableau (5.7), nous remarquons un bon accord avec l'expérience.

liaisons	$d_{ij}(\text{\AA})(\text{calc})$	$N_{ij}(\text{calc})$	$d_{ij}(\text{\AA})(\text{exp})(a)$	$N_{ij}(\text{exp})(a)$	$d_{ij}(\text{\AA})(\text{théo})(b)$	$N_{ij}(\text{théo})(b)$
Ni-Ni	2.48	3.69	2.63	3.3	2.68	2.2
Ni-Zr	2.59	7.2	2.73	6.7	2.75	6.1
Zr-Ni	2.59	7.2	2.73	6.7	2.75	6.1
Zr-Zr	3.07	7.9	3.32	7.8	3.50	7.8

Tableau 5. 7 La distance des plus proches voisins d_{ij} et le nombre de coordination Z_{ij} .

(a) reference 122.

(b) reference 123.

5.7 Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons calculé les paramètres du potentiel (TB-SMA) par un programme de fit et Pour confirmer que ces paramètres sont justes, nous avons calculé le paramètre de maille et l'énergie de cohésion du système à l'état d'équilibre stable par un programme de déformation, par la suite nous avons calculé les constantes élastiques ainsi que le module d'élasticité, que nous avons comparé avec les valeurs expérimentales. Nous constatons que nos calculs sont meilleurs par rapport aux autres calculs théoriques et ils sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous pouvons dire qu'on a développé un bon potentiel, que nous allons l'utilisés dans les calculs des propriétés physiques du matériau.

La simulation de la dynamique moléculaire (DM) a été utilisée pour décrire l'évolution atomique du système pendant un processus de fusion, de recristallisation et de refroidissement d'un métal pure Ni, Zr et un alliage binaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$, NiZr_2 par trempe rapide en utilisant trois vitesses de refroidissements (12.5K/ps, 4K/ps et 2K/ps). Nous avons trouvé que le Ni et le Zr pures ne forme pas de verre, il se recristallise toujours à des différentes températures de cristallisations par contre l'alliage binaire forme un verre métallique pour toutes les vitesses de refroidissements ce qui confirme l'un des critères de formabilité des verres(GFA). On peut dire que la différence de taille atomique favorise la formation du verre. Nous remarquons aussi que la température de transition vitreuse augmente en augmentant la vitesse de refroidissement. De plus nous pouvons dire que tous nos calculs sont en accord avec ceux de l'expérience. La conclusion qu'on peut aussi tirée c'est que le potentiel qu'on a développé a bien généré l'évolution atomique du système en fonction du temps de simulation.

Annexe A

A. 1 Méthode de calcul de la dynamique moléculaire classique

La méthode de la dynamique moléculaire a été introduite pour la première fois par Alder et Wainwright en 1950 pour étudier les interactions des sphères dures [17, 18]. Elle consiste à intégrer les équations du mouvement pour chaque atome dans le cristal. On utilise l'algorithme de Verlet vitesse. Cet algorithme permet la compilation des positions des particules $q_{i,\alpha}(t + \delta t)$ et la quantité de mouvement $p_{i,\alpha}(t + \delta t)$ à $t + \delta t$.

Faisons un développement de Taylor pour les positions et leurs dérivées

$$q_{i,\alpha}(t + \delta t) = q_{i,\alpha}(t) + \frac{dq_{i,\alpha}(t)}{dt} \delta t + \frac{d^2 q_{i,\alpha}(t)}{dt^2} \frac{\delta t^2}{2} \quad (1.1)$$

$$\frac{dq_{i,\alpha}(t + \delta t)}{dt} = \frac{dq_{i,\alpha}(t)}{dt} + \frac{d^2 q_{i,\alpha}(t)}{dt^2} \delta t \quad (1.2)$$

Par combinaison de ces deux équations, les positions à $t + \delta t$ deviennent

$$q_{i,\alpha}(t + \delta t) = q_{i,\alpha}(t) + \left(\frac{dq_{i,\alpha}(t + \delta t)}{dt} + \frac{dq_{i,\alpha}(t)}{dt} \right) \frac{\delta t}{2} \quad (1.3)$$

La dérivation instantanée est compilée en considérons l'Hamiltonien du système

$$H = \sum_{i,\alpha} \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i} + \sum_i \sum_{j \neq i} P_{ij}(r_{ij}) - \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} Q_{ij}(r_{ij})} \quad (1.4)$$

Avec

$$P_{ij} = A_{ij} \exp \left(p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{ij}} - 1 \right) \right) \quad (1.5)$$

$$Q_{ij} = \xi_{ij}^2 \exp \left(2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{ij}} - 1 \right) \right) \quad (1.6)$$

$$r_{ij} = \sqrt{\sum \alpha (q_{j,\alpha} - q_{i,\alpha})^2} \quad (1.7)$$

Nous avons

$$\frac{dq_{i,\alpha}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}} \quad (1.8)$$

$$\frac{dp_{i,\alpha}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_{i,\alpha}} \quad (1.9)$$

En utilisant l'équation (1.8), l'équation (1.3) peut s'écrire sous la forme

$$q_{i,\alpha}(t + \delta t) = q_{i,\alpha}(t) + \left(\frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}}(t + \delta t) + \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}}(t) \right) \frac{\delta t}{2m_i} \quad (1.10)$$

$$q_{i,\alpha}(t + \delta t) = q_{i,\alpha}(t) + (p_{i,\alpha}(t + \delta t) + p_{i,\alpha}(t)) \frac{\delta t}{2m_i} \quad (1.11)$$

En utilisant le développement de Taylor de la quantité de mouvement, on obtient

$$p_{i,\alpha}(t + \delta t) = p_{i,\alpha}(t) + \frac{dp_{i,\alpha}(t)}{dt} \delta t = p_{i,\alpha}(t) - \frac{\partial H(t)}{\partial q_{i,\alpha}} \delta t \quad (1.12)$$

L'équation (1.3) peut s'écrire sous la forme

$$q_{i,\alpha}(t + \delta t) = q_{i,\alpha}(t) + \left(p_{i,\alpha}(t) - \frac{\delta t}{2} \frac{\partial H}{\partial q_{i,\alpha}}(t) \right) \frac{\delta t}{m_i} \quad (1.13)$$

Le même schéma est utilisé pour la compilation de la quantité du mouvement.

Faisons un développement de Taylor des quantités de mouvements et leurs dérivés.

$$p_{i,\alpha}(t + \delta t) = p_{i,\alpha}(t) + \frac{dp_{i,\alpha}(t)}{dt} \delta t + \frac{d^2 p_{i,\alpha}(t)}{dt^2} \frac{\delta t^2}{2} \quad (1.14)$$

$$\frac{dp_{i,\alpha}(t + \delta t)}{dt} = \frac{dp_{i,\alpha}(t)}{dt} + \frac{d^2 p_{i,\alpha}(t)}{dt^2} \delta t \quad (1.15)$$

Par combinaison de ces deux équations, on obtient

$$p_{i,\alpha}(t + \delta t) = p_{i,\alpha}(t) + \left(\frac{dp_{i,\alpha}(t + \delta t)}{dt} + \frac{dp_{i,\alpha}(t)}{dt} \right) \frac{\delta t}{2} \quad (1.16)$$

En utilisant l'équation (1.9)

$$p_{i,\alpha}(t + \delta t) = p_{i,\alpha}(t) - \left(\frac{\partial H(t + \delta t)}{\partial q_{i,\alpha}} + \frac{\partial H(t)}{\partial q_{i,\alpha}} \right) \frac{\delta t}{2} \quad (1.17)$$

La dérivé de l'Hamiltonien à $t + \delta t$ ne dépend pas de la quantité de mouvement des particules à $t + \delta t$.

$$\frac{\partial H}{\partial q_{k,\alpha}}(t + \delta t) = \sum_i \sum_{j \neq i} \left(P'_{ij}(r_{ij}) - \frac{1}{2} \frac{Q'_{ij}(r_{ij})}{\sqrt{\sum_{j \neq i} Q_{ij}(r_{ij})}} \right) \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_{k,\alpha}} \quad (1.18)$$

$$P'_{ij} = -\frac{p_{ij}}{r_0^{ij}} P_{ij}(r_{ij}) \quad (1.19)$$

$$Q'_{ij} = -\frac{2q_{ij}}{r_0^{ij}} Q_{ij}(r_{ij}) \quad (1.20)$$

Ainsi, l'équation (1.17) détermine la quantité de mouvement des particules à $t + \delta t$ à partir de la position et de l'Hamiltonien à t .

La procédure de la dynamique moléculaire classique est définie dans la figure (1.1).

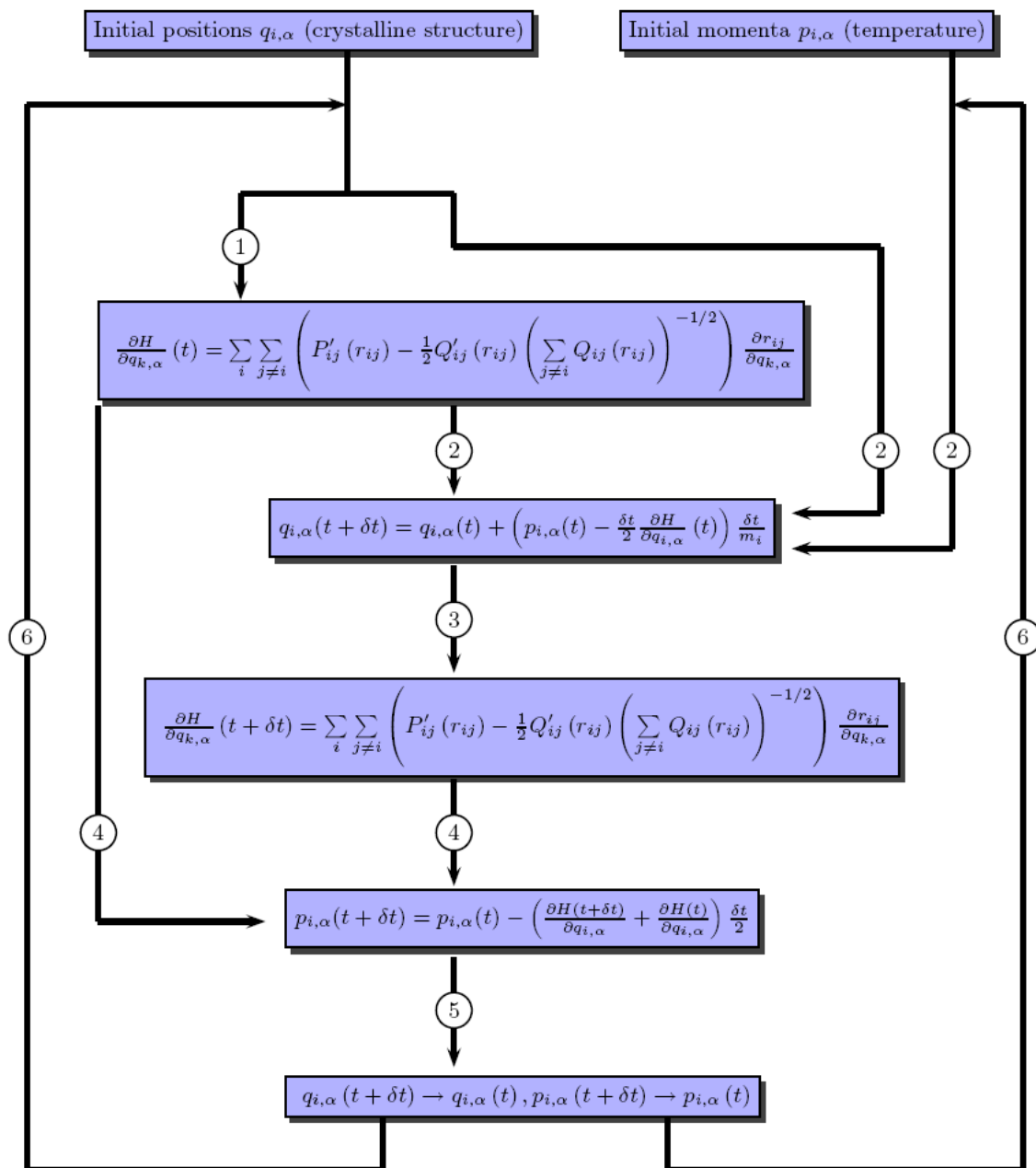


Figure 1.1 algorithme de la dynamique moléculaire classique.

Annexe B

B. 1 Calculs des constantes élastiques

Pour calculer les constantes élastiques du système on exerce une petite déformation sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hook. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques. Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

B. 1. 1 Définitions

B. 1. 1. 1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes Élastiques

On définit la déformation ε de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.1)$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (2.3)$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.4)$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (2.5)$$

B. 1. 1. 2 Tenseur des constantes et équilibre mécanique

Le tenseur des constantes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (2.6)$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (2.7)$$

Alors

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.8)$$

Le tenseur des constantes élastiques donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hook). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial a et le réseau déformé a' (les matrices a et a' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$a' = (Id + \varepsilon)a \quad (2.9)$$

Où Id est la matrice identité.

B. 1. 1. 3 Notation de Voigt

ε et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indice correspond à l'indice de σ et le deuxième

paire correspond à l'indice $\varepsilon : C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. Par exemple, $C_{1312} \rightarrow C_{56}$ car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$. Le tenseur C_{ij} (qui à l'équilibre est nul, équation (2.7)) se contracte de la même manière que les tenseurs ε et σ .

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contracté, car certains tenseurs ne se différencient dans leur notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur C_{ij} d'ordre 2 qui devient C_I ne doit pas être confondu avec la matrice C_{IJ} qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4 C_{ijkl} . On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (2.5) permettant de déduire le triangle inférieur. En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\varepsilon \quad (2.11)$$

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2} \sigma \cdot \varepsilon \quad (2.12)$$

Où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6 X 6. L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4 C_{ijkl} . Cependant pour ε , un facteur 1/2 doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour σ , l'équation matricielle en notation réduite Équation (2.11) donne 6 termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés deux fois dans l'équation (2.8) et une seule fois dans la notation réduite :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

B. 2 Constantes élastiques pour les phases du Nickel (cfc) Et du Zirconium (hcp)

B. 2. 1. Cristal à symétrie hexagonale

B. 2. 1. 1 Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans [67] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (2.16)$$

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \pm \sqrt{(C_{11} + C_{33} + C_{12})^2 - 4((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)} \geq 0 \end{array} \right.$$

La dernière condition est équivalente à :

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \geq 0 \\ ((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2) \geq 0 \end{array} \right. \quad (2.18)$$

B. 2. 1. 2 Déformation

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contrainte et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons choisies. Dans ce qui suit δ est un incrément infinitésimal.

1. Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1 + \delta) \\
 X_2 &= x_2(1 + \delta) \\
 X_3 &= x_3(1 + \delta)
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (2C_{13} + C_{33})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (2.19)$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9}$$

2. Déformation par allongement suivant xy (isotrope dans le plan de base) (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1 + \delta) \\
 X_2 &= x_2(1 + \delta) \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= V_0 (C_{11} + C_{12})\delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12})\delta \\ (C_{11} + C_{12})\delta \\ 2C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (2.20)$$

3. Déformation par allongement suivant z (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3(1 + \delta) \\
 E &= V_0 C_{33} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{13}\delta \\ C_{13}\delta \\ C_{33}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (2.21)$$

4. Déformation par allongement suivant x (le cristal devient monoclinique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1 + \delta) \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (2.22)$$

5. Déformation par cisaillement (le cristal devient triclinique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta x_3 \\
 X_2 &= x_2 + \delta x_3 \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= 4V_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (2.24)$$

B. 2. 2. Cristal à symétrie cubique à face centré

B. 2. 2. 1 Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie [67] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Condition de stabilité mécanique :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (3.25)$$

B. 2. 2. 1 Déformation

1. Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2(1 + \delta) \\ X_3 &= x_3(1 + \delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

2. Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1 + \delta) \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (3.27)$$

3. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\
 X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= 6V_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix}
 \quad (3.28)$$

Références

- [1] R. W. Cahn, in *glasses and amorphous Materials*, J. Zarzycki, Ed., Vol.9 *Of Materials Sciences and Technology*, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (VCH Press, Weinheim), PP. 493-548 (1991).
- [2] A. L. Greer, *Science* 267, 1947 (1995).
- [3] T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU A39*, 91 (1994).
- [4] J. W. Klement, R. H. Willens et P. Duwez, *Non Crystalline Structure in Solidified Gold- Silicon alloys*, *Nature*, 187, 869 (1960).
- [5] *Alliages Métalliques Amorphes*, Jean Bigot, *Technique de L'ingénieur*, M50, (1996).
- [6] *Ultra-rapide Solidification Process*, Ranjan Ray, *Metals Hand Book*, Vol7, P794, (19984).
- [7] B. G. Bagley and F. J. Disalvo. *Amorphs Magnetism*. New York, Plenum, (1973).
- [8] H. S. Chen. *Acta Metallurgica*, 22, 1505, (1974).
- [9] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto. *New Amorphous Mg-Ce-Ni Alloys with High Strength and Good Ductility*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, L2248-L2251, (1988).
- [10] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM31*, 177, (1990).
- [11] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM30*, 965, (1989).
- [12] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM32*, 1005, (1991).
- [13] A. Peker, and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2342, (1993).
- [14] A. Inoue, N. Nishiyama and H. M. Kimura. *Materials Transaction, JIM38*, 179, (1997).
- [15] A. Inoue. *Acta Materialia*, 48, 279-306, (2000).
- [16] C. A. Angell, *Science* 267, 1924, (1995).
- [17] M. D. Ediger, C. A. Angell, Sidney R. Nayel, *J. Phys. Chem.* 100, 13211, (1996).
- [18] *Binary Alloy Phase Diagrams*, Eds. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (William W. Scott, Jr., ASM International, (1990).
- [19] M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature* 203, 964, (1964).
- [20] R. Bush, A. Masuhr, E. Bakke, W. L. Johnson, *Mater. Sci. Forum* 269-272, 547, (1998).
- [21] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *J. Non-Cryst. Solids* 156-158, 473, (1993).
- [22] T. A. Waniuk, J. Schroers and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1213, (2001).

- [23] L. E. Tanner and R. Ray, *Acta Metall.* 27, 1727, (1979).
- [24] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* 10, 473, (1969).
- [25] *Cinétique des Changements de Phase*, J. Burk, P123, (1968).
- [26] W. L. Johnson, *Metals Handbook*, Vol2, P54, (1990).
- [27] A. L. Greer, *Nature* 366,303, (1993).
- [28] W. Kauzmann, *Chem. Rev.*43, 219, (1948).
- [29] *On the Effect of Number of Components on Glass Forming ability*, P. J. Desré, (1996).
- [30] Charles. Kittel, *Physique du Solide*, 5eme Edition, P548, (1983).
- [31] Allan. Corttel, *Introduction to Metallurgy*, P193, (1998).
- [32] A. Corttel, *Métallurgie Structurale, Théorie*, P191, (1955).
- [33] T. Egami, and Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids*, 64, 113, (1984).
- [34] *Effect of Atomic Size Distribution on Glass Forming Hability of Amorphous Metallic Alloys*, O. N. Senkov, D. B. Miracle, (2001).
- [35] *High Temperature XRD Investigations on Phases Transformation*, R. Montanari, (2004).
- [36] A. Inoue, and A. Takenchi, *Mater. Trans.* 43, 1892, (2002).
- [37] *Physics of Amorphous Materials*, S. R. Elliott, P46, (1984).
- [38] *Verres Aspects Théoriques*. Jean Phalippore, *Téchnique de L'ingénieur*, (2001).
- [39] *Métallurgie Générale*, J. Bernard, A. Midel, J. Philibert, J. Talbot, P278, (1991).
- [40] *Physique des Transitions des Phases*, Jacques Lebloud, P10, (1999).
- [41] *Les Amorphes Métalliques*. Aussois les Editions de Physique, (1983).
- [42] B. Cantor, *Proc. 3rd Conf. on Rapidly Quenched Metals*, the Metal Society, London, (1978).
- [43] *Alliages et Matériaux Amorphes*, 21ième Colloque de Metallurgie, INSTN, (1978).
- [44] T. Massumoto, K. Suzuki, *Proc. 4th Conf. on Rapidly Quenched Metals*, the Japan Institute Of Metal, (1982).
- [45] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E.Teller *J. Chem. Phys.* 21,1087 (1953).
- [46] *http : Etude de Comportement Mécanique du Tantale sous Pression par Dynamique Moleculaire*, Pierre Mathieu Anglade, P37, 82, (2005).
- [47] D. C. Rapport, *the Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press), (1998).
- [48] T. Halicioglu, G. M. Pound, *Phys. Stat. Sol.*30, 619, (1975).

- [49] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, *Phys. Rev.* 114,687, (1959).
- [50] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford), (1987).
- [51] D. W. Hermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics* (Springer), (1987).
- [52] R. Haberlndt, S. Fritzsche, Gipeinel, and K. Heizinger, *Molikulard Dynamik* (Viewey, Braunschweig), Wiesbaden, (1995).
- [53] W. C. Swope, H. C. Andersen, H. C. Berens, K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 76, 637 (1982).
- [54] H.J.C. Berendsen, W.F. van Gunsteren, In: *Molecular dynamics simulation Of statistical mechanical systems. Proceedings of the Enrico Fermi Summer School. Varenna*, pp43, 65(1985).
- [55] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, (1987).
- [56] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs), N. J. (1971).
- [57] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, New York),(1996).
- [58] D. C. Rapaport, *the Art of Molecular Dynamics*, Cambridje Press, Cambridge, (1995).
- [59] J. M. Simon, *Etude de la Thermodiffusion dans les Mélanges Fluides de n-alcanes par Simulation Numérique de la Dynamique moléculaire*, Thèse de L'université d'Orsay, Paris. (1997).
- [60] G. Gallièro, *Evaluation du Propriétés de Transport d'un Mélange Binaire dans un Milieu Poreux Nanométrique par Dynamique Moléculaire*, Rapport interne 2000, TotalFinalElf, (2000).
- [61] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys* 72, 2384, (1980).
- [62] S. Nosé, *Proger. Theoretical Physics Suppl.* 103, 1, (1991).
- [63] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* 81(1), 511–519 (1984).
- [64] Hoover, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions.*Phys. Rev. A* 31(3), 1695–1697 (1985).
- [65] Martyna, G. J., Klein, M. L., and Tuckerman, M. Nosé-Hoover chains the Canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 97(4), 2635–2643 (1992).
- [66] K. M. Beardmora, N. Gronbech-Jensen, *Phys. Rev. E* 57, 2778, (1998).

- [67] L. Greengard, V. J. Kohlkein, *J. Comp. Phys.* 73, 523, (1987).
- [68] W. B. Street, D. J. Tidesley, G. Saville *MOL. phys.* 36, 639, (1978).
- [69] M. Tuckerman, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* 97, 1990, (1992).
- [70] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunstern, A. Dinola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984).
- [71] T. Halicioglu, G. M. Pound, *Phys. Stat. Sol.* 30, 619, (1975).
- [72] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, *Phys. Rev.* 114, 687, (1959).
- [73] M. Manninen, R. M. Nieminen, M. J. Puska, and M. Manninen (Springer, Berlin, Heidelberg), page2, (1990).
- [74] B. W. H. Vanbeest, G. J. Kramer, R. A. Vansater, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1955, (2000).
- [75] S. M. Levine, S. H. Garofalini, *Surf. Sci.* 177, 157, (1986).
- [76] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in The Theory of Metals* (BenJamin, New york), (1966).
- [77] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. B* 31, 5262, (1985).
- [78] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2144, (1989).
- [79] Th. A. Weber, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 92, 6239, (1990).
- [80] H. Feil, J. Dieleman, B. J. Garrison, *J. APPL. Phys.* 74, 1303, (1993).
- [81] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, *Phys. Rev. B* 41, 12197, (1990).
- [82] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, W-Li, I. Ebbsjô, in *Amorphous Insulators and Semiconductors*, M. F. Thorpe, and M. I. Mitkova Eds (Klumer Academic Publishers), pp. 151-213, (1997).
- [83] F. Shimojo, I. Ebbsjô, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Kino, P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3338, (2000).
- [84] A. Omeltchenko, A. Nakano, K. Tsukura, R. K. Kalia, P. Vashishka, *Advances in Metal and Semiconductor Clusters Vol4*, (JAI Press Inc), pp 263-298, (1998).
- [85] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 37, 69991, (1988).
- [86] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2879, (1988).
- [87] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 39, 5566, (1989).
- [88] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42, 9458, (1990).
- [89] P. A. Macros, J. A. Alonso, A. Rubio, M. J. Lopez, *Eur. Phys. J. D* 6, 221, (1999).
- [90] M. S. Daw, M. I. Basbes, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1285, (1983).
- [91] M. S. Daw, M. I. Basbes, *Phys. Rev. B* 39, 50, 6443, (1984).
- [92] S. M. Foiles, M. I. Basbes, M. S. Daw, *Phys. Rev. B* 33, 7983, (1986).
- [93] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Basbes, *Mat. sci. Reports* 9, 251, (1993).

- [94] H. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864, (1964).
- [95] M. W. Finis, J. E. Sinclair, *Phil. Mag.* A50, 45, (1984).
- [96] A. P. Sutton, *J. Chem, Phil. Mag. Lett.* 61, 139, (1990).
- [97] V. Rosato, M. Gullope, B. Legrand, *Phil. Mag.* A59, 321, (1989).
- [98] F. Williame, C. Massobrio, *Phys. Rev.* B43, 11653, (1991).
- [99] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev.* B48, 22-33, (1993).
- [100] V. Rosato, V. C. Massobrio, B. Legrand, *Mag.* A59, 321-336, (1989).
- [101] G. Treglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Sciul, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, *Comp. Mat. Sci.* 15, 156, (1999).
- [102] C. Goyhenex, H. Bulou, *Phys. Rev.* B64, 23, 5404, (2001).
- [103] C. Massobrio, V. Pontikis, and G. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1142, (1989).
- [104] F. R. Eshelman and J. F. Smith, *J. Appl. Phys.* 46, 5080, (1975).
- [105] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Piang, K. P. Tai, Y. Kounft, B. X. Liu, *Physics Reports* 455, 1-34, (2008).
- [106] M. J. Mehl, *Phys. Rev.* B47, 2493, (1993).
- [107] G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties* (MIT Press, Cambridge), (1971).
- [108] D. Wolf, P. R. Okamoto, S. Yip, J. F. Lutsko, and M. Kluge, *J. Mater. Res.* 5, 286, (1990).
- [109] A. P. Sutton and J. Chen, *Philos. Mag. Lett.* 61, 139 (1990).
- [110] F. Cleri. and V. Rosato, *Phys. Rev.* B48, 1, 22 (1993).
- [111] M. E. Kirkpatrick, D. M. Baily, and J.F. Smith, *Acta Cryst.* 15, 252 (1962).
- [112] E. E. Havinga, H. Damsa, and P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* 27, 169(1972).
- [113] H. Teichler, *Phys. Rev.* B59, 8473 (1999).
- [114] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (American Society for Metal, Metal Park) (1973).
- [115] M. E. Kirkpatrick and W. I. L. Larsen, *Trans. Amer. Soc, Met,* 54, 580 (1961).
- [116] Z. Altounian, T. Guo-hua, and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.* 54, 3111 (1983).
- [117] R. Brünig, K. Samwer, *Phys. Rev.* B46, 11318 (1992).
- [118] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, *Phys. Rev.* B54, 15808 (1992).

- [119] T. B. Massalski, *Binary Alloy phase Diagrams* (American Society of Metals, Metals Park, Ohio) (1986).
- [120] X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, Z. P. Lu, *Journal of Applied Physics* 101, 086108 (2007).
- [121] T. Mizoguchi, S. Yoda, N. Akutsu, S. Yamada, J. Nishioka, T. Suemasa, and N. Watanabe, In *Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly quenched Metals*, Wurtzbourg, Germany, September 1984, edited by F. Steeb and H. Warlimont (North-Holland, Amsterdam, 1985), p. 483.
- [122] A. E. Lee, S. Jost, C. N. J. Wagner, and L. E. Tanner, *J. Phys. Paris, Colloq.* 46, C8 (1985).
- [123] C. Massobrio, V. Pontikis, and G. Martin, *Phys. Rev. Letter* 62, 1142 (1989).
- [124] T. Fukunaga, N. Hayashi, N. Watanabe, and K. Suzuki, in *Rapidly Quenched Metals*, edited by S. Steeb and H. Warlimont (Elsevier, New York), p 475 (1985).
- [125] Ch. Hausleiter and J. Hafner, *Phys, Rev B* 45, 128-141, (1992).