

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la Matière de Basse Dimensionnalité

MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par

**Safia MEHOUEL**

**Étude par dynamique moléculaire du piégeage de l'oxygène  
atomique par les micro- cavités dans le nickel massif**

Travail dirigé par :

**El Hocine MEGCHICHE**



# Remerciements

---

Les calculs et les discussions concernant ce travail de master ont été réalisés au laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ). A cet effet, je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance au Directeur monsieur BOUZAR Hamid.

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude à mon promoteur Megchiche El Hocine qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon

Je remercie monsieur ELKECHAI Aziz d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance et d'avoir examiner mon travail.

Je remercie également monsieur BOUARAB Saïd d'avoir accepté d'être membre de mon jury de soutenance et pour sa lecture soigneuse de présent travail. travail.

Je suis aussi reconnaissante à tous les enseignants de la faculté des sciences. Département physique de l'université de Mouloud Mammeri, qui m'ont encouragé et guidé tout au long de mon cursus de formation.

Un grand merci aux personnes du laboratoire que je ne peux pas tous nommés, pour leur amitiés et les aides diverses.

je ne peux pas oublier mes amis (Djamel, Boussad, louiza, Katia, Lamia, Aomar, Khaled, Yacine, Malek) pour toutes amitiés et le partage des moments d'heureux comme ceux de tristesse.

Enfin, toute mes pensés vont à mes parents, mes sœurs et mes frères qui sont toujours à mes cotés et m'ont soutenu pendant mes études ou particulièrement dans les moments difficiles de ma vie.



# Table des matières

---

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>5</b>
<b>1 Méthodologie</b>	<b>7</b>
1.1 Dynamique moléculaire	8
1.1.1 Principe de la dynamique moléculaire	8
1.2 Potentiels d'interaction	8
1.2.1 Le potentiel de Lennard-Jonnes	9
1.2.2 Le potentiel Reaxff	10
1.2.2.1 Principe du potentiel Reaxff	11
1.3 Intégration des équations du mouvement	11
1.3.1 Algorithme Verlet Vitesse	12
1.3.2 Algorithme Leap-frog	12
1.4 Ensembles thermodynamique	13
1.5 Conditions aux limites	14
1.6 Pas de temps	14
1.7 Choix du code de calcul	14
1.7.1 Fichier d'entrée (script) du code LAMMPS	15
1.7.2 Fichiers de sortie du code LAMMPS	15
<b>Bibliographie</b>	<b>17</b>
<b>2 Validation du potentiel Reaxff pour les systèmes Ni et Ni-O</b>	<b>19</b>
2.1 Étude du système Ni en volume et en surface	20
2.1.1 Étude en volume	20
2.1.1.1 Paramètre de maille d'équilibre	20
2.1.1.2 Énergie de cohésion	20
2.1.1.3 Énergie de formation de lacune	21
2.1.1.4 Constantes élastiques	22
2.1.1.5 Module de compressibilité	24

2.1.2	Étude du nickel en surface . . . . .	25
2.1.2.1	Description des surfaces étudiées . . . . .	25
2.1.2.2	Calcul de l'énergie de surfaces . . . . .	25
2.2	Étude du système Ni-O . . . . .	27
2.2.1	Adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces (100), (110) et (111) de nickel . . . . .	27
2.2.1.1	Énergie d'adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces de Nickel . . . . .	27
2.2.2	Adsorption de la molécule d'oxygène sur la surface (111) du nickel . . . . .	28
2.2.2.1	La longueur de liaison et énergie de dissociation de la molécule d'oxygène . . . . .	29
2.2.2.2	Énergies d'adsorption de la molécule d'oxygène sur la surfaces (111) de nickel . . . . .	30
	<b>Bibliographie</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Étude de piégeage d'oxygène dans les micro-cavités de nickel</b>	<b>35</b>
3.1	Paramètres de calculs . . . . .	36
3.1.1	Modélisation du système cavité-oxygène . . . . .	36
3.1.2	Critère de saturation de la micro cavité en oxygène . . . . .	37
3.2	Résultats . . . . .	37
3.2.1	Piégeage de l'oxygène par une cavité de dimension de 13 lacunes . . . . .	37
3.2.2	Piégeage de l'oxygène par des cavités de dimension de 19 et 43 lacunes . . . . .	39
	<b>Bibliographie</b>	<b>41</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>43</b>
<b>Annexe A</b>	<b>Annexe 1 Exemple d'un script d'entre de code LAMMPS</b>	<b>46</b>
<b>Annexe B</b>	<b>Annexe 2 Une partie de script utilisé dans le calcul de l'énergie de formation de complexe (cavité et oxygène)</b>	<b>47</b>

# Introduction générale :

---

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental dans les propriétés physiques des matériaux.

Les propriétés physiques des solides cristallins sont conditionnées par la présence de défauts ponctuels : lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal) et les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou l'insertion (interstitiels). La présence de ces défauts dans la structure cristalline influe considérablement sur le comportement mécanique, électronique et optique du matériau. Par conséquent plusieurs études théoriques et expérimentales sont menées afin d'interpréter quelques observations expérimentales qui sont, à nos jours, sujet de débat et d'étude intensives par la communauté scientifique. Dans le cas des alliages à base de nickel, beaucoup d'études expérimentales ont été menées pour comprendre les processus physico-chimiques impliqués dans l'oxydation accrue durant l'usage de ces derniers. L'hypothèse avancée pour l'interprétation de ce phénomène est la diffusion accrue de l'oxygène dans le métal, qui est due à une forte interaction de l'oxygène avec les lacunes initialement présentes dans le métal et celles injectées durant le processus d'oxydation. D'après ces expérimentateurs ce phénomène peut être expliqué par un processus physique qui peut principalement se résumer en considérant les étapes suivantes :

1. Formation préférentielle des multilacunes (isolées et/ou sous forme de micro-cavités) au niveau des joints de grains ;
2. Drainage des oxygènes en solution dans le métal par les lacunes ;
3. Annihilation des lacunes aux niveaux des micro-cavités et libération des oxygènes transportés dans la cavité (piégeage) ;
4. Lorsque la pression partielle de l'oxygène dans la cavité atteint un seuil limite correspondant à la pression d'équilibre Ni/NiO, un processus d'oxydation depuis les cavités est alors enclenché et se propage le long des joints de grains. Ce a conduit à la formation d'un germe d'oxyde depuis le cœur du métal.

Du point de vue modélisation, la simulation d'un tel processus passera nécessairement par l'étude :

1. La stabilité des multilacunes dans le métal ;

2. L'interaction entre les multilacunes et les oxygènes en solution dans le métal ;
3. La saturation des cavités en oxygène et le déclenchement du processus d'oxydation à partir des cavités.

Concernant les deux premiers points, des études de type *ab initio* [Megchiche 2007, Cherbal] et dynamique moléculaire [lounis 2012] ont abouti à une grande stabilité des amas de lacunes et une forte interaction des complexes lacunes-oxygène dans le nickel [Mijoule 2009]. Dans ce mémoire, en complément aux travaux sus-cités, nous avons effectué des calculs pour savoir plus particulièrement le seuil de saturation en oxygène des petites cavités de dimension de 13, 19 et 43 lacunes. A cause des moyens de calculs assez restreint qui sont actuellement disponibles au niveau de notre laboratoire, la simulation d'un tel processus avec une approche de type *ab initio* n'est pas envisageable. Pour palier ce problème, nous avons opté pour une approche de "type dynamique moléculaire". Actuellement, celle-ci offre des échelles et des temps de simulation assez appréciables. Néanmoins, la qualité des résultats obtenus avec cette méthode dépend fortement du potentiel d'interaction adopté pour la description du système. Concernant le système Ni-O, objet de cette présente étude, il existe à notre connaissance, deux types de potentiels d'interaction :

1. Un potentiel d'interaction prenant en compte le transfert de charge s'opérant entre les différentes espèces constituant le système, généralement appelé potentiel à transfert de charge (en anglais CTIP : Charge transfert interatomic potential).
2. Un potentiel d'interaction appelé **Reaxff** (Reactive Force Field).

Le premier type de potentiel n'est pas fourni avec les bibliothèques des codes "dynamique moléculaire" et il revient à l'utilisateur de l'implémentation de toute la méthode (CTIP) dans le code. Ceci nous prendra du temps<sup>1</sup>. Nous avons donc utilisé le potentiel Reaxff proposé par l'équipe de Van Duin [Van Duin 2001]. Ce potentiel se positionne actuellement comme une approximation intermédiaire entre les méthodes quantiques et les approches semi-empiriques non réactives. La visualisation de l'évolution du système durant le temps de simulation sera faite avec le logiciel Ovito [Stukowski 2010].

L'objectif de ce stage de master est, d'une part, la validation de la méthode Reaxff pour les systèmes Ni et Ni-O et, d'autre part, l'étude du mécanisme de piégeage d'oxygène dans les micro-cavités de nickel.

Ce travail est structuré en trois chapitres, le premier est consacré à une présentation de la méthodologie de la dynamique moléculaire. Les concepts des potentiels d'interaction traditionnel (de type Lennard Jones), ainsi que ceux du champ de force réactif (Reaxff) sont également présentés. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons nos résultats de calculs relatifs à l'étude de notre système en volume et en surface. Le processus d'adsorption de l'oxygène (dans l'état atomique et moléculaire) sur les surfaces de nickel a également été abordé .

---

1. L'implémentation est actuellement en cours dans le cadre de travail de thèse de Melle Lounis Kahina

---

Dans le dernier chapitre, nous aborderons l'étude de piégeage de l'oxygène par des micro-cavités dans le nickel massif. Enfin nous terminerons notre étude par une conclusion.



# Bibliographie

---

- [Megchiche 2007] E. H. Megchiche, thèse de doctorat, Université de ToulouseIII, France, (2007).
- [Perusin 2004] S. Perusin, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [Cherbal] N. Cherbal, thèse en cours.
- [lounis 2012] K. Lounis, thèse en cours.(2012).
- [Stukowski 2010] A. Stukowski, visualisatio and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 015012, 18 (2010).
- [Mijoule 2009] C. Mijoule, E. H. Megchiche, E. Andien and D. Moceau, Defect and Diffusion Form, vol. 289-292. ISSN 1662-9507, 747-753 (2009).
- [Van Duin 2001] [http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford\\_duin.pdf](http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford_duin.pdf).



# Méthodologie

---

## introduction :

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation basée essentiellement sur l'exploitation des équations du mouvement, établies dans la mécanique classique, pour prédire l'évolution dans le temps d'un système physique formé d'un ensemble d'atomes en interaction. Cette évolution temporelle est assurée par la résolution numérique des équations de mouvement de Newton. La mise en équation de cette méthode est largement présentée et vulgarisée dans de nombreuses références bibliographiques [Assowa 2012, Minisini 2004], nous allons donc présenter, d'une manière succincte les fondements théoriques concernant la mise en équation de cette théorie. Pour résumer, cette méthode est conçue par des physiciens théoriciens à la fin des années 50. Elle repose principalement sur deux piliers :

- Potentiel d'interaction ajusté aux propriétés physiques du système. Celui-ci doit donc reproduire assez fidèlement les paramètres structuraux (paramètre de maille d'équilibre, les constantes élastiques, énergie de cohésion .... etc).
- L'évolution temporelle du système est décrite par une intégration numérique des équations de mouvement des différents atomes baignant dans le potentiel cité ci-haut.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les axes principaux de la méthode DM, un rappel exhaustif concernant les potentiels d'interaction et particulièrement les informations relatives au potentiel adopté dans ce travail. Par ailleurs, nous présenterons une description concernant le mode de fonctionnement du code **LAMMPS** (Large-scale Atomic and Molecular Massively Parallel Simulator) utilisé dans cette étude.

## 1.1 Dynamique moléculaire

### 1.1.1 Principe de la dynamique moléculaire

Comme déjà signalé plus haut, la dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation qui permet de suivre l'évolution temporelle d'un ensemble de  $N$  atomes par l'intégration numérique des équations du mouvement classique, en utilisant les lois newtoniennes de la mécanique classique. En effet, en connaissant les forces agissantes sur un atome du système (accessible depuis les potentiels d'interaction  $U$  1.2), il est facile d'obtenir l'accélération ( $\vec{a}_i$ ) de cet atome à partir de la seconde loi de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (1.1)$$

avec :

$\vec{F}_i$  : la somme des forces s'exerçant sur l'atome  $i$

$m_i$  : la masse de l'atome  $i$

$\vec{a}_i$  : l'accélération de l'atome  $i$

Nous présentons ci-dessous les étapes principales de la dynamique moléculaire :

- Pour initier l'algorithme d'intégration de l'équation de Newton, on doit spécifier la position des atomes et la vitesse initiale à l'instant  $t_0$ .
- La première étape consiste à calculer la force totale  $F_i$  qui agit sur chaque atome du système. Cette force résulte de différentes contributions comme la force externe, la force d'interaction atomique, etc. Dans le cas d'un système atomique, en absence d'une force extérieure, la force est obtenue en dérivant la fonction énergie potentielle  $U$  qui dépend uniquement de la position des atomes ( $r_i$ , avec  $i = 1, \dots, N$ ).

$$F_i = - \frac{\delta U}{\delta r_i} \quad (1.2)$$

Ensuite, il convient de résoudre les équations de mouvement pour chaque atome, en utilisant un algorithme d'intégration adapté (par exemple l'algorithme de Verlet [Verlet 1967] ou l'algorithme de Leap-Forp [Brawn 1984]). L'énergie, est conservée que si l'intégration est convenablement réalisée ; pour cela, il faut considérer la conservation de l'énergie, aussi bien à des temps courts qu'à des temps longs.

- Les nouvelles positions sont obtenues pour chaque atome du système pour chaque pas de temps.
- Les propriétés du système sont calculées et enregistrées (position, température, énergie, etc.).

## 1.2 Potentiels d'interaction

Toute la finesse de la simulation numérique repose sur le choix judicieux du terme d'interaction  $U$ . Ce potentiel doit être choisi de façon à reproduire le plus fidèlement possible les propriétés

physiques du système avec des temps de calcul raisonnables. Les potentiels utilisés dans les simulations DM sont des potentiels à N-corps. L'énergie potentielle ( $E_i$ ) d'un atome  $i$  en interaction avec les autres atomes du système est obtenue par addition des potentiels d'interactions  $U_{ij}$  des paires d'atomes  $i - j$ . La forme générale de cette énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N U_{ij} \quad (1.3)$$

L'énergie potentielle totale du système est alors obtenue en procédant à une sommation sur toutes les paires incluses dans le système. Ce qui revient à écrire l'énergie potentielle totale du système comme suit :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U_{ij} \quad (1.4)$$

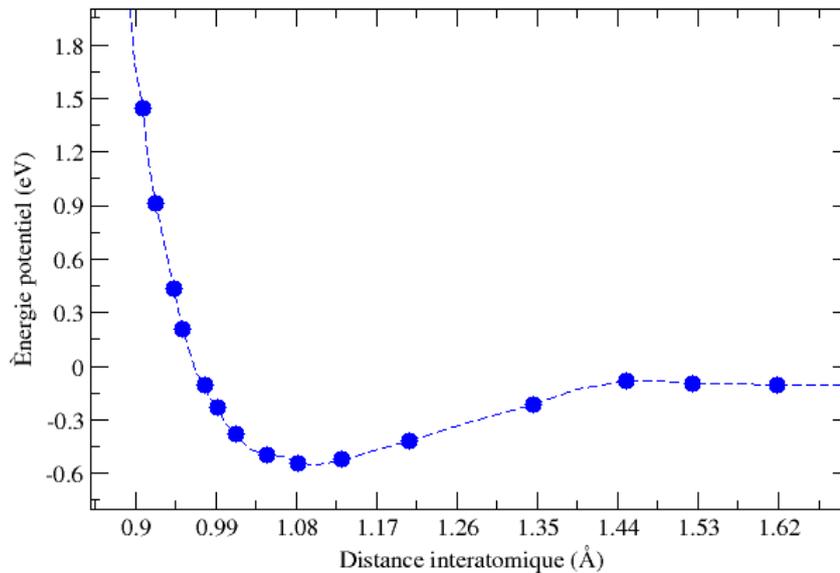
Comme indiqué précédemment l'exactitude et la finesse des résultats obtenus dans le cadre d'une simulation DM repose essentiellement sur un choix minutieux du potentiel d'interaction. Au fil du temps, plusieurs formes de potentiels sont proposées dans la littérature. Dans cette section, nous donnerons à titre d'exemple l'expression analytique du potentiel le plus simple à savoir celui de Lennard-Jones [Lennard-Jones 1924a, Lennard-Jones 1924b] et celui utilisé dans cette étude.

### 1.2.1 Le potentiel de Lennard-Jones

Un exemple de potentiel d'interaction pour un milieu solide, l'énergie de cohésion entre les atomes est décrite par un potentiel empirique dit potentiel de Lennard-Jones [Lennard-Jones 1924a, Lennard-Jones 1924b]. Ce potentiel est la somme des termes d'interactions dipolaires attractives et de répulsions entre les noyaux ioniques à courte distance. Sa formulation analytique est donnée par l'équation suivante :

$$U = \sum_i \sum_{j \neq i} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.5)$$

où  $r_{ij}$  est la distance qui les sépare;  $\varepsilon$  est dit paramètre énergétique de Lennard-Jones, ce paramètre est constant pour un type d'atomes donné et il décrit la profondeur du puits de potentiel.  $\sigma$  étant le diamètre de collision interatomique. La variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique est représentée dans la Figure 1.1



**Figure 1.1:** Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique

On remarque que les interactions attractives entre les atomes sont dues aux interactions entre les dipôles. London a montré que l'énergie attractive décroît en  $\left(\frac{1}{r^6}\right)$ , ce qui induit la liaison de Van der Waals dans le solide. Cependant, lorsque les atomes sont proches les uns des autres, la répulsion des coeurs ioniques et spécialement la répulsion des couches d'électrons remplies apparaît. Ceci traduit l'impenétrabilité des atomes, conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit les recouvrements des orbitales déjà pleines. Ainsi, à courte distance, la répulsion est forte, mais diminue rapidement  $\left(\frac{1}{r^{12}}\right)$ .

### 1.2.2 Le potentiel Reaxff

Ce potentiel est un champ de forces réactif qui a été mis au point par l'équipe de Van Duin au Californian Institute of Technology [Van Duin 2001]. Il est appelé Reactive Force Field (Reaxff) et se positionne actuellement comme une approximation intermédiaire entre les méthodes quantiques et les approches semi-empiriques non réactives. Il se base sur le principe de Pauling reliant l'ordre des liaisons aux longueurs de ces même liaisons. Ce potentiel calcule l'ordre de liaison à chaque interaction de la simulation. Les paramètres initiaux et la forme analytique des fonctions sont développés pour décrire la réactivité thermique des hydrocarbures et sont testés à petite échelle [Van Duin 2001]. Ce potentiel a été amélioré pour décrire un grand nombre d'éléments métalliques et non métalliques.

Reaxff a été utilisé pour étudier une large variété de composés. Les premières applications portent sur une variété de matériaux incluant les hydrocarbures [Van Duin 2001], les métaux et métaux-oxydes [Zhang 2004], les interactions métal-hydrocarbures [Goddard 2010], et aussi pour simuler les processus chimiques dans de nombreux systèmes comme la déformation des nanotubes de carbone [Chen et al. 2005], la propagation de fissures dans le silicium [VanDuin 2006], et la migration réactive de l'oxygène et de l'hydrogène dans les piles à combustible [God-

dard 2006]. Peu d'applications existent dans le domaine de la corrosion aqueuse. Très récemment des travaux sont effectués avec REAX sur l'étude des processus de corrosion du fer [Pan 2011], du cuivre [Byoungseon 2011] et de l'aluminium [Michael 2011] en milieu aqueux.

### 1.2.2.1 Principe du potentiel Reaxff

Le principe de ce potentiel est basé sur une relation de l'ordre de liaison et la distance de liaisons, Ce champ calcule l'ordre de liaison à chaque itération de la dynamique moléculaire. L'énergie potentielle est une combinaison entre les termes internes (longueur de liaisons, angles de liaisons,... etc), permettant de maintenir la géométrie covalente du système, et de termes d'énergies externes (interactions de Van der Waals et électrostatiques) qui représentent les interactions entre atomes non liés. Pour obtenir les paramètres du potentiel, il faut une étude détaillée sur des systèmes simples et transférés sur des systèmes de plus grosse taille. . L'expression générale de ce potentiel est donnée par l'expression suivante :

$$E_{REAX} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{undr} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{tors} + E_{conj} + E_{hbond} + E_{vdWaals} + E_{coulomb} \quad (1.6)$$

Dans le potentiel Reaxff, l'énergie totale dépend de la position relative entre paire d'atomes  $r_{ij}$ , triplets d'atomes  $r_{ijk}$ , et quadruplets d'atomes  $r_{ijkl}$ , mais aussi de la distribution de charge atomique  $q_j$  et de l'ordre de liaison  $BO_{ij}$  entre paire d'atomes. Ce potentiel contient les termes de valence comme l'énergie de liaison  $E_{bond}$ , l'énergie de paire  $E_{lp}$  (lone-pair energy), l'énergie de sous-coordination  $E_{under}$ , l'énergie de surcoordination  $E_{over}$ , l'énergie d'angle de valence  $E_{val}$ , l'énergie de conjugaison  $E_{coa}$  pour 3-corps, l'énergie de conjugaison  $E_{conj}$  pour 4-corps, l'énergie de torsion  $E_{tors}$  et l'énergie de liaison hydrogène  $E_{hbond}$ . Les interactions non-covalentes comprennent les termes comme l'énergie de van der Waals  $E_{vdWaals}$  et l'énergie de Coulomb  $E_{coulomb}$ .

## 1.3 Intégration des équations du mouvement

Pour connaître l'évolution temporelle du système simulé, on doit procéder à une intégration (voir l'équation 1.1) de l'équation de Newton pour chaque atome de système. Une intégration analytique de cette équation est possible pour un système composé de quelques atomes. Cependant pour des simulations des systèmes réels contenant des milliers et voir des millions d'atomes, une intégration analytique n'est pas réalisable. Par conséquent, une intégration numérique des équations de mouvement est alors nécessaire. A cet effet, plusieurs techniques d'intégration numérique sont développées, à savoir l'algorithme de Verlet classique (V) [Verlet 1967], l'algorithme de Verlet vitesse (VV) [Swope 1982] et aussi l'algorithme leap-frog [Brawn 1984], .... etc. Le code LAMMPS utilisé dans ce travail s'appuie sur l'algorithme (VV).

### 1.3.1 Algorithme Verlet Vitesse

Ce schéma d'intégration numérique est une extension de l'algorithme Verlet classique. L'algorithme Verlet classique [Verlet 1967] repose sur la décomposition par rapport au temps de la position  $r_i$  en série de Taylor jusqu'à l'ordre 4.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3r_i}{dt^3}(\Delta t)^3 + \Theta((\Delta t)^4) \quad (1.7)$$

Et de manière similaire,

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{F_i}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3r_i}{dt^3}(\Delta t)^3 + \Theta((\Delta t)^4) \quad (1.8)$$

En sommant les équations (1.7) et (1.8), on obtient :

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \frac{F_i}{m}(\Delta t)^2 + \Theta((\Delta t)^4) \quad (1.9)$$

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i}{m}(\Delta t)^2 + \Theta((\Delta t)^4) \quad (1.10)$$

$$V_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)] \quad (1.11)$$

A partir de la position atomique aux instants  $t$  et  $t - \Delta t$  ainsi la force à l'instant  $t$ , l'équation (1.10) nous permet d'obtenir la position à l'instant  $t + \Delta t$ . Cependant, la position de l'atome à l'instant  $t - \Delta t$  n'est pas définie durant le premier pas d'intégration  $\Delta t$ . L'algorithme de Verlet-vitesse résout ce problème en incorporant les vitesses des atomes dans la décomposition par rapport au temps de la position  $r_i$  :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{a_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (1.12)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{a_i(t) + a_i(t + \Delta t)}{2} \cdot \Delta t \quad (1.13)$$

### 1.3.2 Algorithme Leap-frog

L'algorithme Leap-frog [Brawn 1984] consiste à calculer les vitesses pour des intervalles de temps demi-entier et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Pour les instants  $t + \frac{\Delta t}{2}$  et  $t - \frac{\Delta t}{2}$ , on définit les vitesses par les équations

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (1.14)$$

$$v(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (1.15)$$

On obtient

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (1.16)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) + v(t - \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (1.17)$$

En utilisant l'équation 1.9, on obtient la relation :

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F_i}{2m}\Delta t + \Theta((\Delta t)^3) \quad (1.18)$$

Cet algorithme est identique à celui de Verlet classique [Verlet 1967] en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers.

## 1.4 Ensembles thermodynamique

La physique statistique (ou la mécanique statistique) et la modélisation numérique permettent de définir des grandeurs thermodynamiques macroscopiques (comme la pression, l'énergie, le volume, la température, etc). Il existe plusieurs ensembles thermodynamiques : micro-canonique (NVE), canonique (NVT) et isotherme-isobare (NPT).

- Ensemble micro-canonique NVE : C'est l'ensemble dans lequel le nombre  $N$  de particules du système est constant, ainsi que le volume  $V$  et l'énergie totale  $E$ . Ce système est isolé, donc, il n'y a pas d'échange de matière avec l'environnement extérieur.
- Ensemble canonique NVT : Ce système est caractérisé par un nombre  $N$  de particules constant, ainsi que le volume  $V$  et la température  $T$ ; ce système n'est plus isolé, mais en contact avec un bain de chaleur ou thermostat. Pour traiter cette opération avec la dynamique moléculaire, le thermostat est considéré comme un ou plusieurs degré(s) de liberté supplémentaire(s). On a plusieurs types de thermostats possibles : l'approche Andersen [Andersen 1980], l'approche Berendsen [Berendsen 1984] et l'approche Nosé-Hoover [Nosé 1984, Hoover 1985].

## 1.5 Conditions aux limites

Pour avoir un système physique réaliste, il est aussi important de traiter correctement les conditions aux limites, c'est-à-dire l'interaction des particules avec les bords de la boîte de simulation. Selon le système physique que l'on veut modéliser, on peut retenir que les atomes du bord sont fixes, ou qu'ils se réfléchissent parfaitement sur les parois. Mais dans un calcul, le nombre d'atomes simulés est très faible par rapport au nombre d'atomes des expériences réelles et pour des solides aussi petits, les effets de surface sont importants.

Pour éliminer ces effets de surface, on utilise généralement des conditions aux limites périodiques. Celles-ci consistent à imaginer que la boîte de simulation est entourée de copies d'elle-même. Un atome qui sort de la boîte par une face rentre par la face opposée avec une vitesse identique. De même, chaque atome de la boîte doit entrer en interaction non seulement avec d'autres atomes dans la boîte, mais aussi avec les images des boîtes voisines [Haile 1997].

## 1.6 Pas de temps

C'est un élément très important de la simulation puisqu'il représente le temps qui s'écoule entre chaque mouvement des atomes. Lorsque le pas de temps est trop petit, bien que l'on se rapproche de la solution exacte des équations différentielles, le temps simulé est trop court (généralement on prend  $\Delta t \approx 10^{-15} s$ ). Un pas de temps de 1fs ( $fs = 10^{-15} s$ ) demande 1000 itérations pour obtenir une trajectoire de 1ps ( $ps = 10^{-12} s$ ). Un pas de temps de 10fs ne demande que 100 itérations pour obtenir une trajectoire de 1ps. L'utilisation d'un grand pas de temps provoque des instabilités et des imprécisions dans le processus d'intégration. Durant notre travail, nous avons utilisé un pas de temps de 1fs.

## 1.7 Choix du code de calcul

Plusieurs codes de DM sont disponibles sur le web (AMBER, MolDy, LAMMPS ...). Notre choix pour LAMMPS<sup>1</sup> est motivé par le choix qu'il offre en terme de parallélisation, potentiels de Ni validé par l'utilisation récurrente de la communauté et l'activité de l'équipe de développement. Il est distribué gratuitement, actuellement utilisé pour les systèmes atomiques et métalliques. Ce code est fondé sur une intégration des équations newtoniennes du mouvement pour l'ensemble des atomes. Dans ce travail, nous avons utilisé la dernière version (Mars 2014).

---

1. [www.sandia.gov](http://www.sandia.gov)

### 1.7.1 Fichier d'entrée (script) du code LAMMPS

Ce script d'entrée se compose d'une succession de commandes prédéfinies et se décompose en quatre parties :

- Initialisation : cette partie contient les paramètres initiaux de la simulation (l'unité, la taille, la forme de la boîte de simulation, le type d'atomes et les forces etc).
- Définition de la boîte de simulation : pour générer les atomes dans la boîte de simulation, on utilise les commandes `create_box`, `create_atome`, `lattice`, `region`, etc.
- Procédure de réalisation de la simulation : après la définition de la topologie des atomes, on spécifie certains paramètres : paramètre de modèle d'interaction, paramètre de la simulation (l'algorithme pour traiter les équations du mouvement), le choix de ensemble statistique (NVE, NVT, etc...), le pas du temps, les propriétés à calculer durant la simulation, les options pour les données de sortie, ...etc.
- Réalisation : la simulation de MD est réalisée dans cette étape par la commande `run`. Pour effectuer la minimisation d'énergie, on utilise la commande "minimize".

### 1.7.2 Fichiers de sortie du code LAMMPS

On obtient les fichiers de sortie d'une simulation sur l'écran et/ou dans les fichiers de sortie après un certain nombre de pas de temps. Il existe quatre types de fichiers de sortie :

- Les fichiers de format texte directement exploitable avec les logiciels tel que Xmgrace et Origin.
- Les fichiers de type "dump" sont des fichiers qui contiennent les configurations du système par intervalle de temps.
- Les fichiers générés par l'utilisation des commandes dans le script d'entrée tel que "fix", "compute" ou "variable"..... etc.
- Le fichier de redémarrage : c'est le fichier qui contient les informations du système en mode binaire à intervalle de temps défini par l'utilisateur. Ce fichier peut être utilisé comme un fichier d'entrée lorsqu'on veut redémarrer la simulation à partir d'un état particulier.

## conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie employée tout au long de ce travail. Les principes de la dynamique moléculaire sont présentés; ainsi, le potentiel utilisé et le script de code LAMMPS sont aussi détaillés.



# Bibliographie

---

- [Osseo-Asar 1991] K. Osseo-Asare, *Adv. Colloid Interface Sci.* 37, 123-173 (1991).
- [Verlet 1967] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967).
- [Andersen 1980] H. C. Andersen. *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).
- [Beerendsen 1984] H. J. C. Beerendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Di Nola, J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984).
- [Nosé 1984] S. Nosé. *J. Chem. Phys.* 81, 511 (1984).
- [Hoover 1985] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A.* 31, 1695 (1985).
- [Lennard-Jones 1924a] J. E. Lennard-Jones. The Determination of Molecular Fields. 1. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106A, 441–462 (1924).
- [Lennard-Jones 1924b] J. E. Lennard-Jones. The Determination of Molecular Fields. 2. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106A, 463–477 (1924).
- [Van Duin 2001] [http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford\\_duin.pdf](http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford_duin.pdf).
- [Zhang 2004] Q. Zhang, T. Cagin, A. C. T. Van Duin, W. A. Goddard III, Y. Qi, L. G. Hector, *Phys. Rev. B.* 69, 045423 (2004).
- [Goddard 2010] J. E. Mueller, A. C. T. Van Duin, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C.* 114, 4939 (2010).
- [Chen et al. 2005] N. Chen, M. T. Lusk, A. C. T. Van Duin, W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B.* 72, 085416 (2005) .
- [VanDuin 2006] A. C. T. Van Duin, M. J. Buehler, W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* 96, 095505 (2006).
- [Goddard 2006] W. A. Goddard, A. C. T. Van Duin, K. Chenoweth, M. Cheng, S. Pudar et al, *Topics in Catalysis*, 38, 93 (2006).
- [Pan 2011] T. Pan, *Chem. Phys. Lett.* 511, 315 (2011).

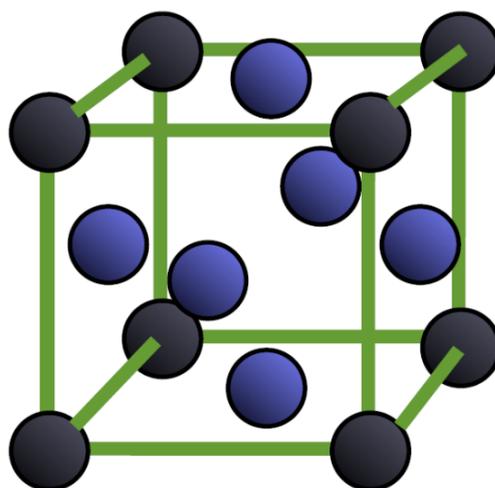
- [Byoungseon 2011] J. Byoungseon, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. C. T. van Duin, S. Ramanathan, *J. Chem. Phys.* 134, 234706 (2011).
- [Michael 2011] F. Michael, Jr. Russo, L. Rong, M. Matthew, A. C. T. van Duin, *J. Hydr. Ener.* 36, 5828 (2011).
- [Brawn 1984] D. Brawn and J.H. R. Clarke, *Mol. Phys.* 51,1243(1984).
- [Haile 1997] J. M. Haile. New York. (1997).
- [Assowa 2012] O. Assowa dabar, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2012).
- [Minisini 2004] B. Minisini, thèse de doctorant, Université de Maine, (2004).
- [Swope 1982] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76, 637 (1982).

# Validation du potentiel Reaxff pour les systèmes Ni et Ni-O

---

## Introduction

A titre de validation du potentiel Reaxff utilisé dans ce présent travail, nous avons effectué des calculs sur le nickel massif. La stabilité de celui-ci a été déterminée dans les deux phases : phase cubique à faces centrées (cfc) et la phase cubique centrée (cc). Par ailleurs, différentes propriétés physiques comme le paramètre de maille, énergie de cohésion, énergie de formation d'une lacune, constantes élastiques, module de compressibilité et les énergies de surface d'orientations cristallographiques (111), (110) et (100) ont été calculées. On a comparé nos résultats avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature.



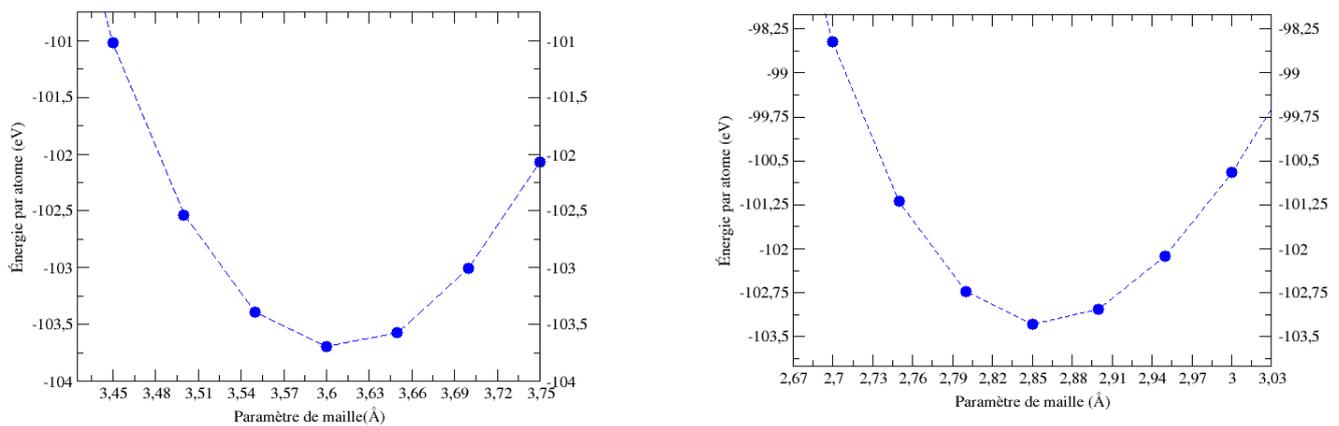
**Figure 2.1:** Vue de la structure cristallographique du nickel (cfc)

## 2.1 Étude du système Ni en volume et en surface

### 2.1.1 Étude en volume

#### 2.1.1.1 Paramètre de maille d'équilibre

Nous avons calculé l'énergie totale du nickel en fonction du paramètre de maille avec Reaxff pour les phases cfc et cc. Pour calculer l'énergie par atome, on a divisé l'énergie totale par le nombre total d'atomes du système. L'évolution de l'énergie totale du système (par atome) en fonction du paramètre de maille pour les deux phases est représentée sur la Figure 2.2.



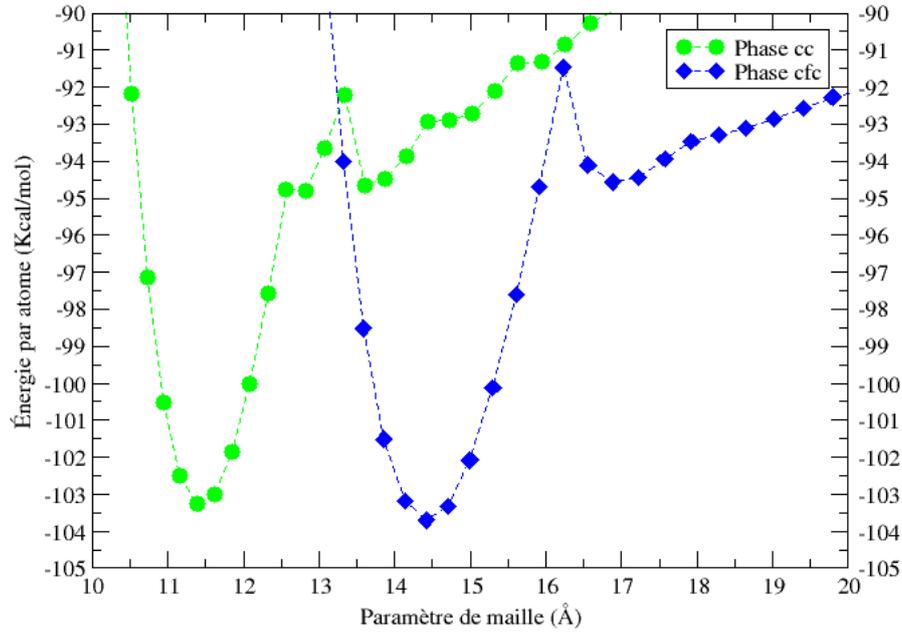
**Figure 2.2:** Évolution de l'énergie par atome en fonction de paramètre de maille

Les courbes obtenues pour les deux phases ont une allure parabolique. Le minimum d'énergie correspond au paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$ . Les paramètres de maille d'équilibre obtenus pour les phases cfc et cc sont respectivement 3.61 Å et 2.85 Å. Les énergies de cohésion correspondantes sont de l'ordre de 4.49 eV et 4.47 eV. Ceci nous indique que le nickel se cristallise préférentiellement dans la phase cfc en accord avec l'expérience. Maintenant, si nous comparons la valeur du paramètre de maille d'équilibre trouvée pour la phase la plus stable cfc (3.61 Å) avec la valeur expérimentale (3.52 Å), nous trouvons une erreur relative de l'ordre de 2.61 %. La Figure 2.2 décrit la variation de l'énergie totale du système en fonction du paramètre de maille dans les deux phases cfc et cc.

#### 2.1.1.2 Énergie de cohésion

L'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres. Elle est donnée sous la formule suivante :

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}}{N} \quad (2.1)$$



**Figure 2.3:** La stabilité des deux phases (cfc) et (cc)

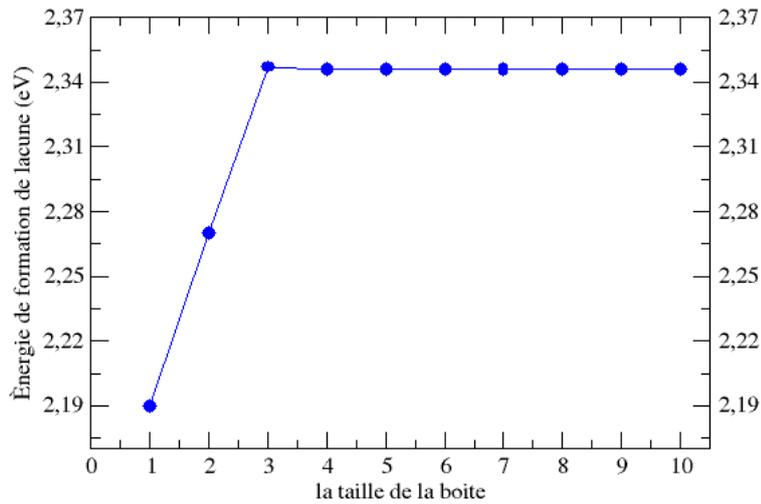
$E_{tot}$  est l'énergie totale du système en volume et  $N$  le nombre totale d'atomes de Nickel. On obtient pour la phase cubique à faces centrées une énergie de cohésion de 4.49 eV avec Reaxff . Nous trouvons un accord satisfaisant comparativement à la valeur de 4.82 eV issue des calculs de type *ab initio* réalisé par le code de calculs VASP [Megchiche 2006]. Par rapport à la valeur expérimentale de 4.44 eV [Kittel 1986, Siegel 2003], l'erreur relative est de l'ordre de 1.29% .

### 2.1.1.3 Énergie de formation de lacune

L'énergie de formation  $E_f^v$  d'une lacune dans un système formé de  $N$  atomes est donnée par l'expression suivante :

$$E_f^v = E_{tot}^{N-1} - \frac{N-1}{N} E_{tot}^N \quad (2.2)$$

où  $E_{tot}^N$  et  $E_{tot}^{N-1}$  sont les énergies totales des systèmes contenant  $N$  et  $N-1$  atomes respectivement. Comme l'introduction d'une lacune dans un système quelconque induit des interactions fictives générées par la périodicité imposée au réseau, nous avons effectué un calcul de convergence de l'énergie de formation avec la taille de la boîte de simulation. Les résultats obtenus sont indiqués dans la Figure 2.4 .



**Figure 2.4:** Évolution de l'énergie de formation d'une lacune en fonction de la taille de la boîte de simulation .

Nous constatons de cette figure que l'énergie de formation d'une lacune est convergée à partir d'une boîte de simulation de taille égale à quatre fois la cellule élémentaire. L'énergie de formation convergée est de l'ordre de 2.34 eV. Cette valeur est au dessus des mesures expérimentales 1.72 eV [Nanao 1977] et 1.74 eV [Campbell 1977] ou théoriques 1.66 eV [Megchiche 2006]

#### 2.1.1.4 Constantes élastiques

La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur de déformation qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.3)$$

avec  $(i, j, k, l = 1, 2, 3)$ .

où  $\sigma_{ij}$  est une composante du tenseur de contraintes,  $C_{ijkl}$  est le tenseur de constantes de volume caractérisant le matériau et  $\varepsilon_{kl}$  le tenseur de déformation. Pour des raisons de symétrie du tenseur de déformation, les tenseurs de rang 2 (3x3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6x1). De même, les tenseurs de raideur de rang 4 (3x3x3x3) peuvent être réduit en un tenseur de rang 2(6x6). L'expression 2.3 se simplifie alors sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{44} \\ \varepsilon_{55} \\ \varepsilon_{66} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Enfin, comme il est d'usage dans la littérature, on a utilisé la notation de Voigt qui convertit les 2-uplets  $i, j$  en un 1-uplet  $k$  :

11=1, 22=2, 33=3, 23=4, 31=5 et 12=6. En tenant compte de ces notations, l'équation 2.4 devient :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (2.5)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

D'autre part, suivant la symétrie du cristal, certaines constantes élastiques sont nulles. La symétrie cristalline des matériaux réduit encore le nombre de variables indépendantes des tenseurs. Dans un système cubique à faces centrées, le nombre de composantes indépendantes pour le tenseur des constantes élastiques de volume est de 3 ( $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ ), ce qui conduit à l'expression suivante :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Pour calculer les constantes élastiques du nickel, on a utilisé la théorie de l'élasticité qui relie la densité d'énergie de déformation au tenseur de contraintes. Pour cela, l'énergie totale  $E_{bulk}^{tot}$  peut s'écrire comme la somme de l'énergie potentielle  $E_{bulk}^0$  du système sans la déformation et l'énergie élastique avec déformation :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + V_{bulk} \int \sigma_i d\varepsilon_i \quad (2.8)$$

avec  $V_{bulk}$  est le volume du système massif. D'après l'équation 2.5 et les simplifications apportées au tenseur de constantes élastiques, on peut réécrire l'équation précédente sous la forme suivante :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + \frac{E_{bulk}^0}{2} \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.9)$$

Et elle peut s'écrire aussi :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + \frac{E_{bulk}^0}{2} \left[ C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + 2C_{12} (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_1\varepsilon_3) \right] \quad (2.10)$$

Donc, sont données par l'expression suivante :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_{bulk}} \frac{\partial^2 E_{bulk}^{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (2.11)$$

Dans notre travail, les résultats obtenus sont 214.75 GPa pour  $C_{11}$ , 149.23 GPa pour  $C_{12}$  et 149.23 pour  $C_{44}$ . Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats trouvés dans la littérature [Mishin 1999] (voir Tableau 2.1).

### 2.1.1.5 Module de compressibilité

Le module de compressibilité (bulk modulus ou module de rigidité) est défini comme étant la résistance d'un système à une compression uniforme. On peut le définir sous la forme suivante :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV_{v=v_0}^2} \quad (2.12)$$

Cette grandeur exprime le taux de variation de la pression  $P$  dans le système en fonction du volume  $V$ . On peut aussi l'obtenir à partir des constante élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  par la relation suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.13)$$

La valeur du module de compressibilité obtenue avec Reaxff est de 171.07 GPa. Par rapport à l'expérience (186 GPa) [Handbook 1995], on a une erreur relative de l'ordre 8.02%. Les différents résultats obtenus, ainsi que ceux issus de d'autres travaux théoriques et expérimentaux, sont regroupés dans le Tableau 2.1.

Grandeur physique	Nos calcul	Autre calcul	Expérience
	REAX	VASP	
$a_0$ (Å)	3.612	3.53 [Assowa 2012]	3.52 [Handbook 1995]
$E_{coh}$ (eV)	4.49	4.82 [Megchiche 2006]	4.44 [Kittel 1986]
$E_f^v$ (eV)	2.34	1.66 [Megchiche 2006]	1.60 [Mishin 2004]
C11 (GPa)	214.75	232 [Assowa 2012]	246.5 [Mishin 1999]
C12 (GPa)	149.234	135 [Assowa 2012]	147.3 [Mishin 1999]
C44 (GPa)	149.236		124.7 [Mishin 1999]
B (GPa)	171.072	167.3 [Assowa 2012]	186 [Handbook 1995]

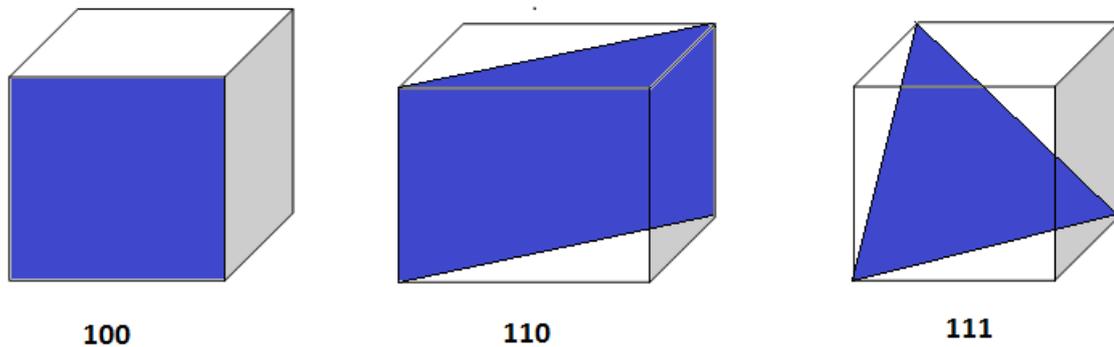
Tableau 2.1 : Propriétés structurales et énergétiques optimisées du nickel avec l'approche Reaxff. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.

## 2.1.2 Étude du nickel en surface

Un autre test de validation du potentiel utilisé est l'étude de nickel en surface. La grandeur physique à laquelle on s'est intéressé est l'énergie de surface.

### 2.1.2.1 Description des surfaces étudiées

Les surfaces les plus utilisées sont celles qui ont la plus basse énergie (faible indice de Miller), à savoir les surfaces d'orientations cristallographiques (100), (110) et (111). La Figure 2.5 représente respectivement les surfaces (100), (110) et (111) d'une structure cubique à faces centrées.



**Figure 2.5:** les surfaces (100), (110) et (111) d'un cubique à faces centrées

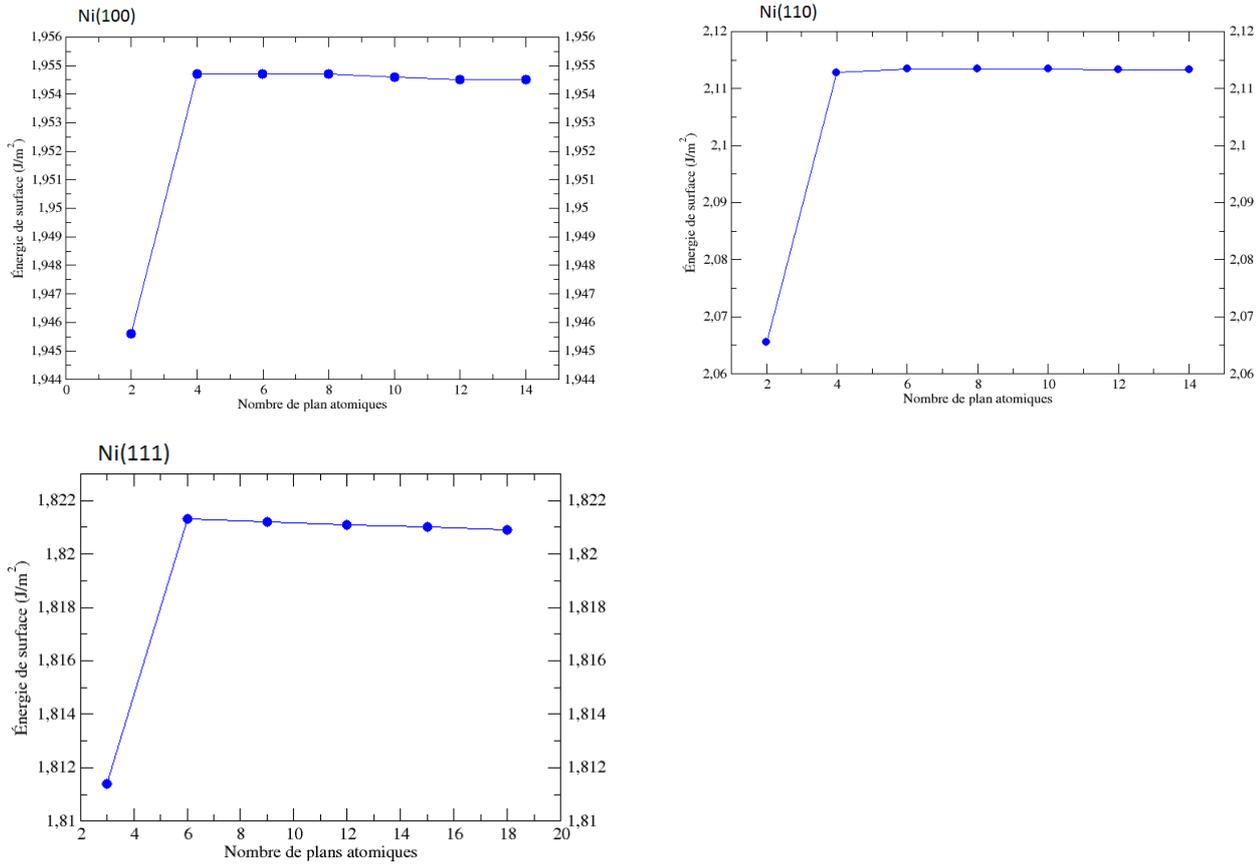
### 2.1.2.2 Calcul de l'énergie de surfaces

L'énergie de surface est définie comme étant l'énergie d'excès par rapport à l'énergie de volume pour créer une surface. Pour l'obtenir, nous évaluons l'énergie libre d'un système possédant des surfaces et de lui soustraire l'énergie libre d'un système équivalent sans surfaces. La formule de cette énergie est donnée par la relation de Gibbs [Gibbs 1961] :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{2A} \quad (2.14)$$

où  $E_{slab}$  est l'énergie du système avec une surface,  $E_{bulk}$  celle du système massif et comportant le même nombre d'atomes et  $A$  l'aire de la surface de la cellule de calcul. Le facteur  $1/2$  provient du fait que le système simulé présente deux surfaces. L'évolution de l'énergie de surface en fonction de nombre de plans atomiques est représentée dans la Figure 2.6.

Cette figure nous montre que les énergies  $E_{surf}$  des trois surfaces suivent pratiquement la même évolution et que l'énergie de surface converge vers une valeur stable. On a obtenu une convergence à partir de 10 plans atomiques pour l'orientation (100), 6 plans atomiques pour l'orientation (110) et 12 plans atomiques pour l'orientation (111). Les énergies de surface correspondantes sont  $1.95 \text{ J/m}^2$ ,  $2.11 \text{ J/m}^2$  et  $1.82 \text{ J/m}^2$  respectivement pour les orientations



**Figure 2.6:** Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans le substrat pour les orientations (100), (110) et (111).

(100), (110) et (111). Le Tableau 2.2 montre les énergies de surfaces calculées et comparées avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Surfaces	Notre calculs	Autre calculs	
	REAX	Calculs ab initio	Calculs DM
Surface (100) ( $J/m^2$ )	1.95	2.01 [Kandaskalov 2013]	1.88 [Mishin 1999]
			1.75 [Voter 1987]
Surface (110) ( $J/m^2$ )	2.11	1.92 [Assowa 2012]	2.05 [Mishin 1999]
			1.97 [Voter 1987]
Surface (111) ( $J/m^2$ )	1.82	1.70 [Kandaskalov 2013]	1.63 [Mishin 1999]
			1.62 [Voter 1987]

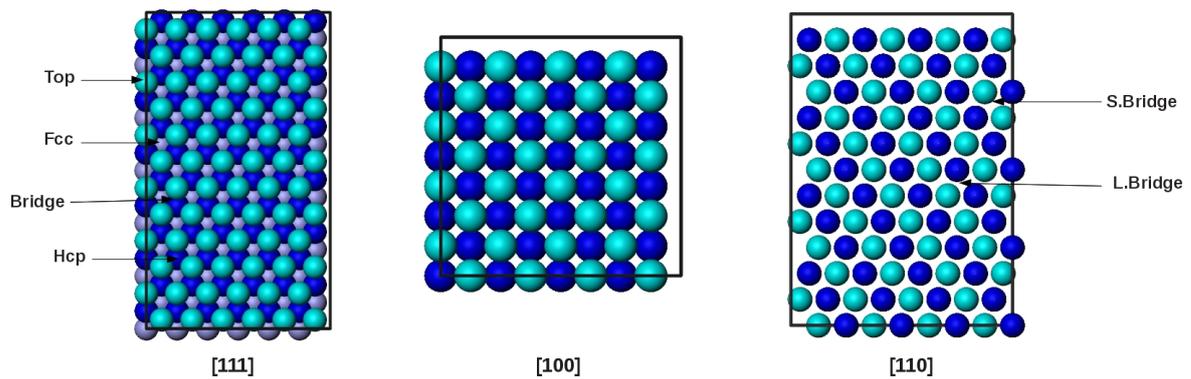
Tableau 2.2 : Énergies de surfaces calculées avec Reaxff, comparées avec d'autres travaux.

Comme nous pouvons le constater à partir de ce tableau, nos résultats sont en accord avec les résultats théoriques effectués par Y.Mishin [Mishin 1999] et Voter [Voter 1987] en utilisant un potentiel de type EAM. On remarque aussi, que quelque soit la méthode utilisée (DM-Reaxff, DM-EAM ou ab initio), l'orientation (110) a une énergie plus grande. L'ordre décroissant d'énergie de surface est : (110) > (100) > (111).

## 2.2 Étude du système Ni-O

### 2.2.1 Adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces (100), (110) et (111) de nickel

Pour l'étude du système Ni-O, nous avons amorcé notre étude par des calculs portant sur le processus d'adsorption de l'oxygène atomique sur une surface de nickel. Nous avons donc considéré en particulier les surfaces de type (100), (110) et (111). Dans la Figure 2.7 nous avons schématisé à titre d'exemple les différents sites considérés pour l'adsorption de l'atome d'oxygène sur les surfaces de type (111) et (110).



**Figure 2.7:** Représentation schématique des différentes surfaces de nickel.

#### 2.2.1.1 Énergie d'adsorption de l'oxygène atomique sur les surfaces de Nickel

Les calculs d'énergie totale permettent d'accéder à l'énergie d'adsorption d'un atome, cette dernière s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{ads} = E_{tot}(O + Ni) - [E_{tot}(Ni) + E_{tot}(O)] \quad (2.15)$$

où  $E_{tot}(O + Ni)$ ,  $E_{tot}(Ni)$  et  $E_{tot}(O)$  désignent les énergies totales pour les systèmes  $(O + Ni)$ ,  $(Ni)$  et  $(O)$  respectivement. La perte ou le gain d'énergie dans le processus d'adsorption est définie par le signe de  $E_{ads}$ . Ainsi une valeur négative indique une stabilité de l'oxygène dans le site considéré (comparativement aux systèmes de références  $E_{tot}(Ni)$  et  $E_{tot}(O)$ ). Les énergies d'adsorption calculées pour les différents sites, sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

D'après ces résultats, nous constatons que le site d'adsorption préférentiel de l'oxygène sur la surface (111) est le site fcc avec une énergie d'adsorption  $E_{ads}$  de l'ordre de -5.60 eV. Les énergies d'adsorption calculées pour les sites hcp, bridge et top sont respectivement de l'ordre -5.24, -4.52 et -3.25 eV. Nos résultats sont en accord avec d'autres travaux théoriques de type ab initio de *Das et al.* [Das 2011] et de *Pozzo et al.* [Pozzo 2007] qui prédisent des énergies

surfaces	site	$E_{ads}$ (eV)	
		Nos résultats	Autres calculs
[111]	top	-3.25	-3.78 [Das 2011]
			-3.69 [Pozzo 2007]
	fcc	-5.60	-5.56 [Das 2011]
			-5.50 [Pozzo 2007]
	hcp	-5.24	-5.43 [Das 2011]
			-5.41 [Pozzo 2007]
bridge	-4.52	-5.28 [Das 2011]	
		-4.96 [Pozzo 2007]	
[100]	top	-2.62	-3.98 [Das 2013]
	hcp	-5.85	-5.69 [Das 2013]
	bridge	-4.53	-5.12 [Das 2013]
[110]	top	-2.39	-4.14 [Das 2013]
	hcp	-5.32	-5.11 [Das 2013]
	L.bridge	-5.65	-5.05 [Das 2013]
			-5.29 [Yang 1997]
	S.bridge	-4.71	-5.22 [Das 2013]
-5.35 [Yang 1997]			

Tableau 2.3 : Énergie d'adsorption de l'atome d'oxygène sur les surfaces (111), (100) et (110) de nickel.

d'adsorption pour le site fcc de l'ordre -5.56 eV et -5.50 eV, respectivement. Pour le site hcp la valeur trouvée pour l'énergie d'adsorption de l'oxygène (-5.24 eV) est aussi en bon accord avec les résultats théoriques de *Das et al.* [Das 2011] (-5.43 eV) et de *Pozzo et al.* [Pozzo 2007] (-5.41 eV).

Pour la surface (100), le site d'adsorption préférentiel est le site hcp (-5.85 eV). Pour les sites bridge et top, nous obtenons respectivement des énergies d'adsorption de -4.53 eV et -2.62 eV. Ces résultats sont globalement en accord avec les résultats ab initio de *Das et al.* [Das 2013] qui prédisaient des énergies d'adsorption de -5.69 eV, -5.12 eV et -3.98 eV, pour les sites hcp, bridge et top, respectivement.

En ce qui concerne la surface (110), nous avons trouvé que le site L.bridge (-5.65 eV) est le plus stable comparativement aux autres sites considérés (hcp, S.bridge et le site top). Néanmoins, nous devons mentionner, que d'autres calculs théoriques [Das 2013, Yang 1997], prédisent la stabilité du site S.bridge.

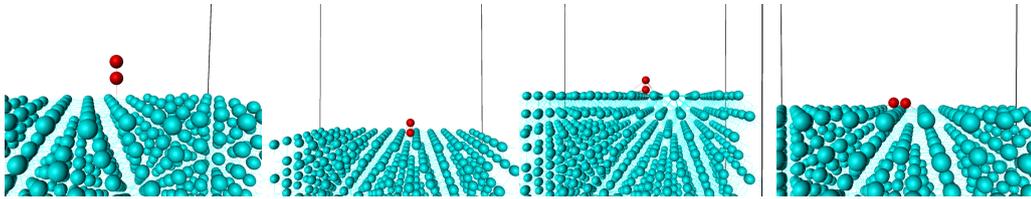
## 2.2.2 Adsorption de la molécule d'oxygène sur la surface (111) du nickel

En complément de l'étude de l'adsorption de l'oxygène atomique, nous avons aussi étudié le processus de l'adsorption de l'oxygène à l'état moléculaire sur la surface (111) de nickel. Les différents sites d'adsorption sur la surface (111) sont indiqués sur la figure 2.8.

Dans un premier temps, nous avons évalué la distance d'équilibre ainsi que l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène. Cette dernière grandeur est calculée comme suit :

$$E_D = E_{tot}^{O_2} - 2 E_{tot}^O \quad (2.16)$$

où les termes  $E_{tot}^{O_2}$  et  $E_{tot}^O$  sont les énergies totales des systèmes contenant une molécule et un atome d'oxygène, respectivement.

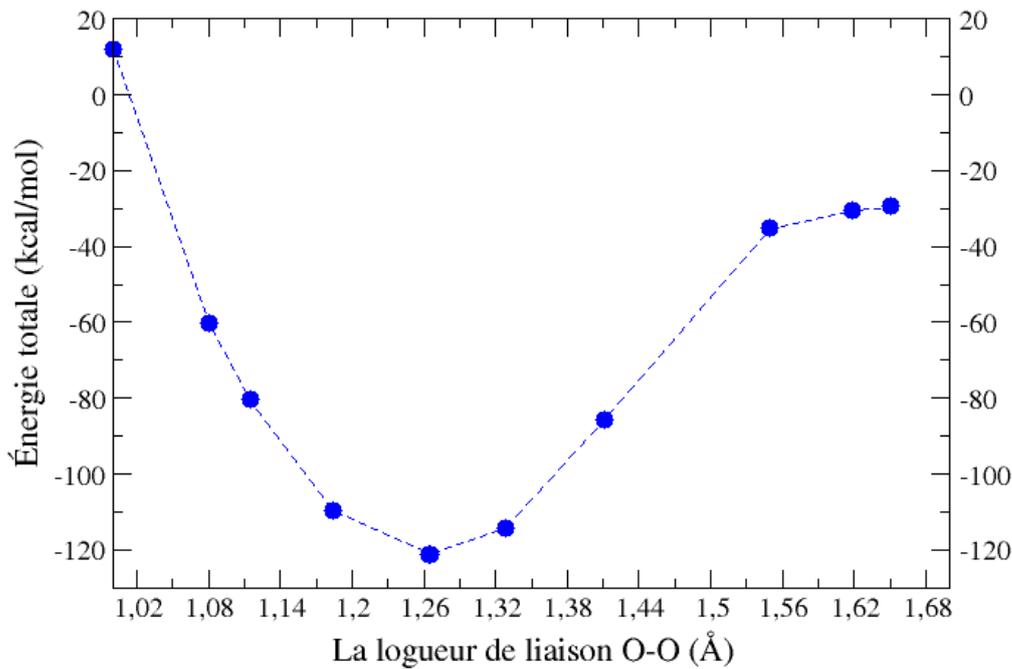


**Figure 2.8:** Les sites d'adsorption de l'oxygène moléculaire sur une surface (111). En allant de gauche à droite : les figures font références aux sites d'adsorption top-top, fcc-fcc, hcp-hcp et top-hcp.

### 2.2.2.1 La longueur de liaison et énergie de dissociation de la molécule d'oxygène

Pour calculer la longueur de liaison à l'équilibre, on a effectué des calculs portant sur des systèmes comprenant deux atomes d'oxygène situés à différentes distances des un des autres. L'évolution des énergie totales de ces systèmes en fonction de ces distances est représentée dans la Figure 2.9. De cette figure, nous constatons que le minimum d'énergie totale du système est atteint pour une longueur de liaison O-O de 1.26 Å . Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale de 1.21 Å [Huber 1979] et avec la valeur de 1.23 Å obtenue avec des calculs menés dans le cadre de la DFT-PAW [Li.al 2006, Neaton 2002].

Pour l'énergie de dissociation  $E_D$  , nous obtenons une valeur de 5 eV, en excellent accord avec la valeur expérimentale de 5.1 eV [Huber 1979]. Cependant l'accord est moins bon avec les résultats DFT effectués dans l'approximation non locale GGA (6.27 eV et 6.0 eV) [Li.al 2006, Neaton 2002].



**Figure 2.9:** La variation de l'énergie totale de la molécule d'oxygène en fonction de la longueur de liaison O-O

### 2.2.2.2 Énergies d'adsorption de la molécule d'oxygène sur la surfaces (111) de nickel

Si nous prenons comme système de référence l'énergie totale d'un atome d'oxygène isolé, l'énergie d'adsorption  $E_{ads/O}$  de la molécule d'oxygène s'obtient de la manière suivante :

$$E_{ads/O} = E_{tot}(O_2 + Ni) - [E_{tot}(Ni) + 2E_{tot}(O)] \quad (2.17)$$

Si le système de référence est celui correspondant à l'oxygène moléculaire, l'énergie d'adsorption  $E_{ads/O_2}$  est alors donnée par la forme suivante :

$$E_{ads/O_2} = E_{tot}(O_2 + Ni) - [E_{tot}(Ni) + E_{tot}(O_2)] \quad (2.18)$$

Où  $E_{tot}(O_2 + Ni)$ ,  $E_{tot}(Ni)$ ,  $E_{tot}(O)$  et  $E(O_2)$  désignent les énergies totales des systèmes  $(O_2 + Ni)$ ,  $(Ni)$ ,  $(O)$  et  $(O_2)$  respectivement. A partir de ces équations, nous avons calculé l'énergie d'adsorption de la molécule d'oxygène sur la surface (111) dans différents sites. Selon la position initiale des deux oxygène, nous avons pris en considération les configurations suivantes : top-top, top-hcp, hcp et fcc (voir figure 2.8). Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 2.4. De ces résultats, nous constatons que le site top-hcp est le plus stable avec une énergie  $E_{ads/O_2}$  de -1.70 eV . Notons que cette valeur est en accord avec la valeur de -1.52 eV (-35.1 Kcal/mol), trouvée par Assowe *et al.* [Assowe 2012], en utilisant un potentiel réactif

Surface	Site	Nos résultats
		$E_{ads/O_2}$ (eV)
(111)	top-top	-0.73
	top-hcp	-1.70
	hcp-hcp	-0.83
	fcc-fcc	-0.85

Tableau 2.4 : Énergie d'adsorption de la molécule d'oxygène sur les différents sites de la surface (111) de nickel.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les études menées pour valider l'utilisation du potentiel Reaxff pour le système Ni-O. Ces études ont été effectuées par la dynamique moléculaire avec le potentiel Reaxff. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

- On a déterminé le paramètre de maille pour les deux phases fcc et cc, l'énergie de cohésion, le module de compressibilité, les constantes élastiques ainsi que les énergies de formation de surfaces. On remarque que Le potentiel Reaxff donne un paramètre de maille légèrement supérieur à l'expérience. Les grandeurs physiques calculées sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux
- L'adsorption de l'oxygène (à l'état atomique et moléculaire) sur des surfaces du Nickel a été étudiée. Les énergies d'adsorption obtenues avec Reaxff sont en accord avec les autres calculs. Enfin, il est clair que le potentiel Reaxff utilisé dans cette étude, reproduit correctement les différentes propriétés du nickel en volume et en surface, ainsi que les processus d'adsorption de l'oxygène (à l'état atomique et moléculaire) sur les surfaces de nickel. Par conséquent, dans le chapitre suivant, nous allons utiliser ce type de potentiel, pour l'étude de piégeage de l'oxygène par les micros cavités dans le nickel.



# Bibliographie

---

- [Moruzzi 1986] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, Phys. Rev. B44, 2923 (1991).
- [Kittel 1986] C. Kittel, Introduction to solid-state physics. 7<sup>th</sup>ed. New York : Wiley-Interscience, (1986).
- [Siegel 2003] D. J. Siegel, J. C. Hamilton, Phys. Rev. B68, 094105 (2003).
- [Mishin 1999] Y. Mishin, D. Farkas, Phys. Rev. B59,5 (1999).
- [Handbook 1995] Handbook of Chemistry and Physics,(D.R. Lide (CRC Press, Boca Raton), (1995)).
- [Mishin 2004] Y. Mishin, Act. Mat. 58, 1471(2004).
- [Voter 1987] A. F. Voter, S. P. Chen, Mat. Res. Soc. 175 (1987)
- [Assowa 2012] O. Assowa dabar, thèse de doctorat, université de Bourgogne, (2012).
- [Pozzo 2007] M. Pozzo, G. Carlini, R. Rossei, Dario Alfe, Comparative study of water dissociation on Rh(111) and Ni(111) studied with first principles calculations, J. Chem. Phys. 126, 164706 (2007).
- [Huber 1979] K. P. Huber et Herzberg, Molecular Spectrum and Molecular Structure, Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- [Li.al 2006] S. F. Li et al, Phys. Lett, A 352, 526 (2006).
- [Neaton 2002] J. B. Neaton et N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett, 88, 205503 (2002).
- [Conrad 1975] H. Conrad, G. Ertl, J. Kupperts, E. E. Latta, Interaction of NiO with a Ni(111) surface, Surf. Sci. 50, 296 (1975).
- [Das 2011] N. K. Das, T. Shoji, J. Applied Surface Science. 258, 442-447 (2011).
- [Das 2013] N. K. Das, T. Shoji, J. Corrosion Science. 73, 18-31 (2013).
- [Yang 1997] H. Yong, J. L. Whitten, Adsorption of SH and OH and coadsorption of S, O and H on Ni(111), Surf. Sci. 370, 136-154 (1997).

- [Gibbs 1961] J. W. Gibbs Collected Works, Longmans, London, Vol I(1961).
- [Kandaskalov 2013] Dmytro Kandaskalov, thèse de doctorat, INPT Toulouse 2013.
- [Megchiche 2006] Megchiche E H, Perusin S, Barthelat J C and Mijoule C, Phys. Rev. B 74 064111 (2006).
- [Nanao 1977] S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa, and M. Doyama, J. Phys. F : Met. Phys. 7, 1403 (1977).
- [Campbell 1977] J. L. Campbell, C. W. Schulte, and J. A. S. Jackman, J. Phys. F :Met. Phys. 7, 1985 (1977).
- [Assowe 2012] O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux, B. Diawara, O. Verners, and A. C. T. van Duin, J. Phys. Chem. A , 116, 11796 (2012).

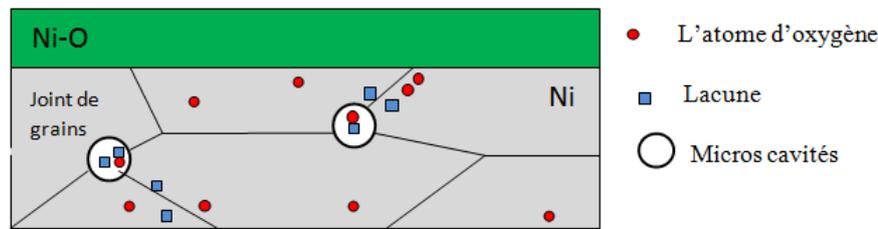
# Étude de piégeage d'oxygène dans les micro-cavités de nickel

---

## Introduction

Dans cette partie du mémoire, nous allons nous intéresser au processus de piégeage de l'oxygène par les micro-cavités (micro-pores) dans le nickel. Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction générale, cette étude est complémentaire aux études *ab initio* antérieures et celles en cours de réalisation (thèse de Lounis et Cherbal) dans notre laboratoire. Ces dernières ont été menés dans le but d'apporter quelques éléments de réponses aux observations expérimentales qui mettent en évidence un processus d'oxydation accéléré, dû à une saturation des cavités par les oxygènes en solution dans le métal. Comme auparavant, ce processus est le résultat d'un enchaînement de phénomènes physiques qui s'opèrent au sein du métal. Ils peuvent se résumer essentiellement à un processus de formation de cavités induit par une condensation de lacunes au niveau des joints de grains. Durant ce processus les oxygènes en solution sont transportés et libérés au niveau de la cavité. Une fois que ces cavités sont saturées en oxygènes, un processus d'oxydation depuis le cœur du métal (oxydation des parois internes de la cavité) est alors amorcé. A titre d'illustration, ces différents processus sont représentés dans la Figure 3.1.

Dans ce chapitre, nous proposons donc d'étudier le mécanisme de piégeage de l'oxygène en solution dans les cavités. Cette étude a pour but de déterminer les seuils de saturation des micro-cavités formées de 13, 19 et 43 lacunes. L'étude est réalisée avec le potentiel Reaxff dont les tests de validation ont été décrits dans le chapitre 2 de ce mémoire.

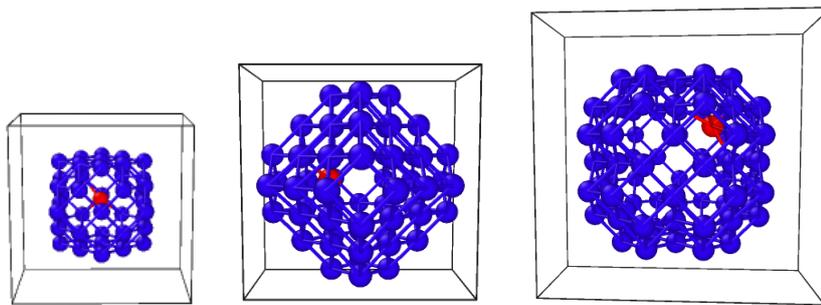


**Figure 3.1:** Le processus d'oxydation de nickel métallique

## 3.1 Paramètres de calculs

### 3.1.1 Modélisation du système cavité-oxygène

Les cavités modélisées sont de forme sphérique (voir Figure 3.2). Elles sont obtenues par création des sites lacunaires sur une distance allant de  $0.71a_0$ ,  $1a_0$  et  $1.25a_0$  ( $a_0$  étant le paramètre de maille optimisé), pour les cavités de dimension de 13, 19 et 43 lacunes respectivement. Le système contenant la cavité est relaxé en utilisant la méthode des gradients conjugués. Une fois le système relaxé, les nouvelles positions atomiques sont injectées comme fichier d'entrée dans le programme LAMMPS. Un atome d'oxygène est alors inséré aléatoirement dans la région définissant la cavité. Une fois l'atome d'oxygène créé dans la cavité, on procède une nouvelle fois à une relaxation du système formé cette fois-ci de l'oxygène et de la cavité. Par ailleurs, nous avons utilisé l'algorithme Verlet-vitesse [Swope 1982] pour l'intégration des équations de mouvement avec un pas de temps  $\Delta t = 10^{-15} s$ .



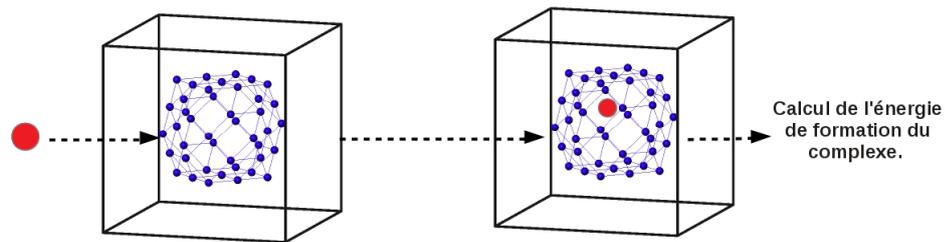
**Figure 3.2:** Schéma représentatif des différentes cavités de dimensions 13, 19 et 43 lacunes. Les atomes en couleur bleu et rouge font référence aux atomes de nickel formant la cavité et un atome d'oxygène piégé à l'intérieur de celles ci respectivement .

### 3.1.2 Critère de saturation de la micro cavité en oxygène

La saturation de la cavité en oxygène est déterminée par le calcul de l'énergie de formation du complexe cavité-oxygènes ( $E_f(O_nV_m)$ ). Celle ci est définie comme suit :

$$E_f(O_nV_m) = E_{tot}(O_nV_m) - [(N - n)E_{coh} + mE_O^{atome}] \quad (3.1)$$

où  $E_{tot}(O_nV_m)$  est l'énergie totale du système de  $N$  atomes contenant  $n$  oxygènes et une cavité constituée de  $m$  lacunes.  $E_{coh}$  et  $E_O^{atome}$  font respectivement référence à l'énergie de cohésion du nickel et à la pseudo-énergie d'un atome d'oxygène isolé. Suivant notre convention, les signes négatif et positif de l'énergie de formation du complexe cavité-oxygènes ( $E_f(O_nV_m)$ ) indiquent respectivement un gain ou une perte d'énergie lors du processus d'insertion d'un oxygène supplémentaire dans une cavité contenant  $n - 1$  oxygènes. Ainsi, la saturation de la cavité est atteinte quant  $E_f(O_nV_m)$  devient positive. A cet effet, nous avons écrit un script (voir annexe 2) en cpp reposant sur un processus d'itération qui fait appel au programme LAMMPS à chaque fois que le critère de saturation de la cavité n'est pas atteint. Ce processus est illustré dans la Figure 3.3.



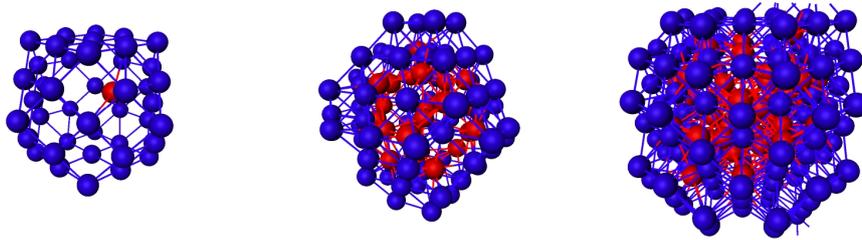
**Figure 3.3:** Schéma illustrant le processus de formation du complexe cavité-oxygènes.

## 3.2 Résultats

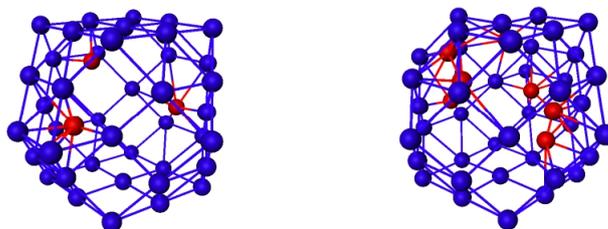
### 3.2.1 Piégeage de l'oxygène par une cavité de dimension de 13 lacunes

Le processus de piégeage de l'oxygène par la cavité est reproduit dans la figure 3.4. Nous avons en particulier représenté au début, l'étape intermédiaire et la saturation de la cavité. L'examen des positions optimisées des oxygènes à l'intérieur de la cavité durant les premières étapes de la simulation indiquait une répartition préférentielle des oxygènes au niveau des parois internes de la cavité (voir figure 3.5). Ces positions se situent principalement dans des sites de type fcc et hcp. Au delà d'un certain nombre d'oxygènes piégés dans la cavité, ce schéma de distribution n'est plus respecté. En effet, à ce stade la répulsion électrostatique s'exerçant entre les atomes d'oxygène devient plus importante. Ceci est du en fait à un phénomène de transfert de charge

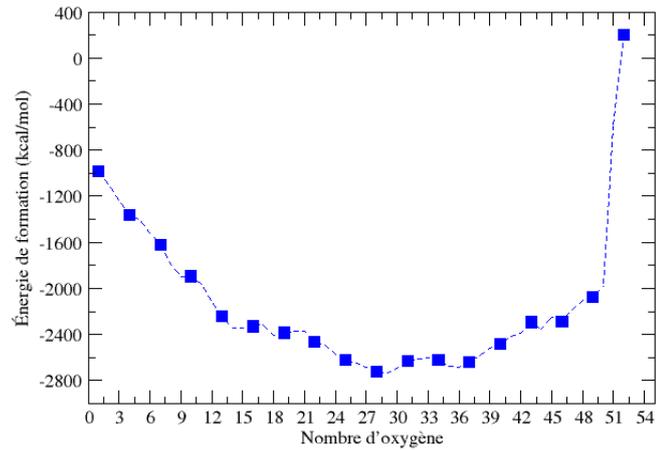
entre les atomes d'oxygène et ceux de nickel. En effet, l'établissement de la liaison Ni-O induit une perte de charge de la part des oxygènes qui deviennent anioniques. L'évolution de l'énergie de formation ( $E_f(O_nV_m)$ ) en fonction du nombre d'atomes d'oxygène, introduits au sein de la cavité, est représentée sur la figure 3.6. D'après cette figure, nous constatons que le processus d'insertion d'oxygène supplémentaire est défavorable à partir de 49 oxygènes présent dans la cavité. Pour cette cavité, le seuil de saturation est donc atteint pour 49 oxygènes.



**Figure 3.4:** Les positions optimisées des oxygènes (en rouge) à l'intérieur d'une micro-cavité de treize lacunes. Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont représentés en couleur bleu.



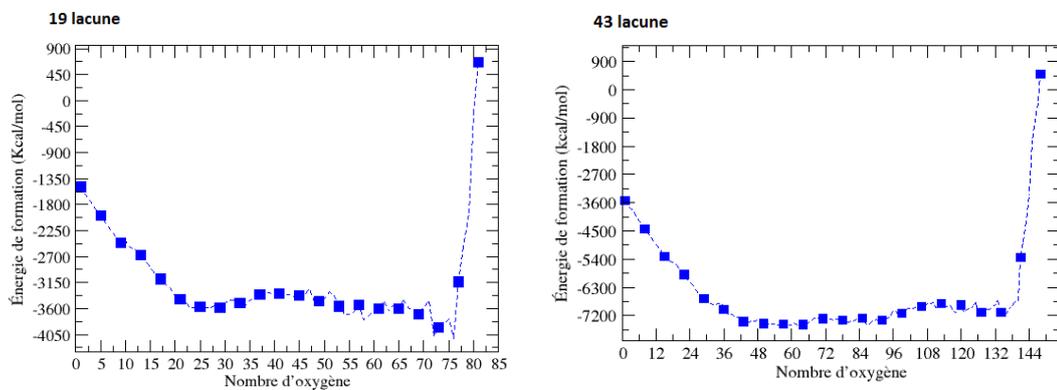
**Figure 3.5:** Les positions optimisées des oxygènes (en rouge) à l'intérieur d'une micro-cavité de treize lacunes. Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont représentés en couleur bleu.



**Figure 3.6:** Énergie de formation des complexes cavité-oxygènes en fonction de nombre d'atomes d'oxygène introduits dans la cavité de 13 lacunes .

### 3.2.2 Piégeage de l'oxygène par des cavités de dimension de 19 et 43 lacunes

Pour voir l'évolution du seuil de saturation en oxygène avec la dimension de la cavité, nous avons étudié le piégeage de l'oxygène dans des cavités de grande dimension, à savoir des cavités formées de 19 et 43 lacunes. Les variations des énergies de formation des complexes cavité-oxygènes en fonction du nombre d'oxygènes introduits dans la cavité sont indiquées dans la figure 3.7 pour les cavités de dimension 19 et 43 lacunes. Comme l'indiquent ces figures, les seuils de saturation en oxygène sont de 80 atomes d'oxygène pour la cavité de dimension 19 lacunes et de 145 atomes d'oxygène pour la cavité de dimension 43 lacunes. L'augmentation de ce seuil de saturation en oxygène avec la dimension de la cavité peut être expliquée par la diminution des forces électrostatiques s'exerçant entre les atomes d'oxygène. En effet, les atomes d'oxygènes se répartissent aisément dans les grands volumes qu'offrent ces cavités.



**Figure 3.7:** Énergie de formation des complexes cavités-oxygène en fonction de nombre d'atomes d'oxygène introduits dans les cavités de 19 et 43 lacunes .

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons testé un potentiel de type Reaxff proposé par l'équipe de Van duin [Van Duin 2001] et optimisé essentiellement pour les interactions de l'oxygène avec les différentes surfaces de nickel. Pour se rapprocher au mieux de ces conditions optimales, nous l'avons utilisé néanmoins pour une première étude du système pour avoir une idée du comportement de plusieurs atomes d'oxygènes à l'intérieur des cavités sphériques de dimension de 13, 19 et 43 lacunes. Les résultats obtenus indiquaient une forte répulsion entre les atomes d'oxygènes due au transfert de charges entre les atomes O et Ni. Après optimisation de la structure, nous constatons une répartition préférentielle des oxygènes au niveau des parois internes des cavités. Par ailleurs, les résultats de calculs montrent des seuils de saturation en oxygène des micro-cavités qui sont de l'ordre 49, 80 et 145 atomes d'oxygène pour les micro-cavités citées ci-haut, respectivement.

# Bibliographie

---

[Van Duin 2001] [http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford\\_duin.pdf](http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford_duin.pdf).

[Swope 1982] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76, 637 (1982).



# Conclusion générale

---

Les travaux menés au cours de ce mémoire de master ont porté essentiellement sur l'étude des systèmes Ni et Ni-O. Cette étude est menée dans le cadre de la dynamique moléculaire. Les calculs réalisés dans cette étude sont complémentaires aux études actuellement en cours au sein du laboratoire LPCQ<sup>1</sup>. Ils visent principalement à porter des éléments de réponse sur les interactions entre l'oxygène en solution avec les défauts ponctuels (multilacunes ou microcavités) présents dans le métal. A la limite, nous avons émis des suppositions que cette forte interaction pourrait bien expliquer l'accélération du processus d'oxydation de nickel (diffusion par paires et une amorce d'oxydation en profondeur dans le substrat par oxydation des cavités). Afin d'étudier correctement le comportement de l'oxygène en immersion dans la matrice de Ni nous devons prendre en considération le transfert de charge qui s'opère entre les deux espèces : l'oxygène acquiert une charge négative et les atomes métalliques (Ni) environnants acquièrent une charge positive. Comme alternative aux méthodes quantiques qui sont très coûteuses en ressources de calculs, au cours de cette étude nous avons utilisé un potentiel réactif (Reaxff) que nous avons procuré de l'équipe de Vandin. Ce potentiel est optimisé essentiellement pour les interactions de l'oxygène avec les différentes surfaces de nickel. Pour ce rapprocher aux mieux de ces conditions optimales, nous l'avons utilisé néanmoins pour une première étude du système pour avoir une idée du comportement de plusieurs atomes d'oxygènes à l'intérieur des cavités sphériques de dimension de 13, 19 et 43 lacunes. Ceci pourrait bien contribuer à l'éclaircissement de certaines constatations expérimentales qui mettent en jeu la contribution de ce phénomène du piégeage dans le processus d'oxydation accéléré des alliages à base de nickel. Dans le premier chapitre, on a exposé d'une manière simplifiée les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire ainsi que le concept du potentiel Reaxff utilisé dans notre étude.

Pour valider le potentiel Reaxff, on a présenté dans le deuxième chapitre les résultats obtenus relatifs aux propriétés physiques du nickel en volume (le paramètre de maille, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques et le modules de compressibilité) et en surface (l'énergie de formation de surface) ainsi que l'adsorption d'oxygène à l'état atomique et moléculaire sur les surfaces du nickel. Ces résultats montrent que le potentiel Reaxff donne des résultats

---

1. Thèse de doctorat de Melle Lounis et de Mme Cherbal.

assez satisfaisant comparativement aux résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature.

Dans le troisième chapitre qui est le but ultime de notre travail, on a étudié le processus de piégeage d'oxygène dans différentes micro-cavités (13, 19 et 43 lacunes). Les résultats obtenus mettent en exergue des seuils de piégeage des oxygènes par les micro-cavités en relation directe avec les dimensions de celles-ci. Par ailleurs, nous avons constaté que les seuils de saturation en oxygène des différentes cavités sont déterminés par la contribution des processus d'adsorption des oxygènes (durant les premiers stades de piégeage) et par les interactions électrostatiques répulsives s'exerçant entre les oxygènes dans la cavité.



# **Annexe 1 Exemple d'un script d'entre de code LAMMPS**

```
#####Initialisation#####
units metal
atom_style charge
boundary p p p
atom_modify map array
atom_modify sort 0 0.0
variable m equal 58.6934
variable equal 3.61
print "a0 = ${a0}"
print "mass = ${m}"
#####Définition de la boite de simulation#####
lattice fcc ${a0}
region BOX block 0 4 0 4 0 4
create_box 2 BOX+6
create_atoms 1 box
group Ni type 1
group O type 2
#####Procédure de réalisation de la simulation#####
mass 1 58.6934
mass 2 15.9990
pair_style reax/c NULL
pair_coeff * *ffield.reax_Ni Ni O
fix 1 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1.0e-6 reax/c
timestep 1.0e-3
neighbor 1.0 bin
neigh_modify every 1 delay 10 check yes
thermo_style custom step temp pe enthalpy etotal press vol
#change_box all x scale 1.01
#change_box all y scale 1.01
#change_box all z scale 1.01
variable latt equal lx/4
variable EPOT equal pe
variable NP equal 256
variable ELAT equal pe/${NP}
variable VOL equal vol
variable rho equal ${NP}/${VOL}
variable AtomVol equal ${VOL}/${NP}
#####Réalisation#####
min_style cg minimize 0.0 1e-25 1000 1000
shell echo ${latt} ${rho} ${AtomVol} ${EPOT} ${ELAT} >> out.dat
run 1000
```

**Annexe 2 Une partie de script utilisé dans  
le calcul de l'énergie de formation de  
complexe (cavité et oxygène)**

---

```

// Extract total energy from LAMMPS
// double *dptr= (double *) lammmps_extract_variable(lammmps,"energie","all");
// double *dptr= (double *) lammmps_extract_variable(lmp,estr.allstr);
double energy;
//lammmps->input->one("run 0 post no");
//energy = *((double*) lammmps_extract_compute(lammmps,"thermo_pe",0,0));
// double energy = *dptr;
// std::cout<< x[0] << " " << energy << std::endl;
// outfile<< x[0] << " " << energy << std::endl;
std::cout.precision(16);
PRINT(energy);
//lammmps->input->one("run 1");
//lammmps->input->one("run 0 post no");
//energy = *((double*) lammmps_extract_compute(lammmps,"thermo_pe",0,0));
//PRINT(energy);
//exit(1);
double Ni_bind_energy=-103.711128149e00;
double Ox_oneatom_energy=-2.5056213; //in KCal/mol
double Ox_vac_form_energy;
int Natoms=lammmps->atom->natoms;
int nvacancies=13;
// Maximum number of oxygens in the cavity
ofstream resfile("vac_oxygen.dat");
resfile.precision(16);
// Ceci pour pour un oxygene, le calcul est fait plu haut
Ox_vac_form_energy = energy - ( (Natoms - nvacancies) * Ni_bind_energy +Ox_oneatom_energy);
resfile<< "# Nbre d'oxygenes Energie de formation Nbre lacunes/(Nbr d'oxygenes) "<< endl;
resfile<< 1 << " " << Ox_vac_form_energy << " " << nvacancies << endl;
int noxmax=300;
for(int nox=1; nox<noxmax; nox++){
    ss <<"create_atoms 2 random 1 "<< (int) (10000 *drand48()) << " void1" <<std::endl;
    str=ss.str();
    ss.str(std::string()); // rests ss to an empty string
    lammmps->input->one(str.c_str());
    //lammmps->input->one("create_atoms 2 random 5 8888 void1");
    lammmps->input->one("min_style cg");
    lammmps->input->one("min_modify dmax 0.1");
    lammmps->input->one("minimize 1.0e-42 1.0e-8 10000 100000");
    //dptr= (double *) lammmps_extract_variable(lammmps,"energie","all");
    //energy = *dptr;
    energy = *((double*) lammmps_extract_compute(lammmps,"thermo_pe",0,0));
    PRINT(energy);
    Ox_vac_form_energy = energy - ( (Natoms - nvacancies) * Ni_bind_energy + (nox+1) *Ox_oneatom_energy);
    resfile<< nox+1 << " " << Ox_vac_form_energy << " " << nvacancies/((double) (nox+1)) << endl;
    if(Ox_vac_form_energy > 0 ){
        cerr<<" Oxygen-vacancy formation energy is positive" << endl;
        resfile.close();
        break;
        resfile.close();
        delete lammmps;
        MPI_Finalize();
    }
}

```