

Modélisation des matériaux carbonés

Y. Magnin

contact@yann-magnin.fr ; <http://www.yann-magnin.fr>

A l'origine de l'état solide...

Van der Waals

Covalente

Ionique

Métallique

Liaisons interatomiques à l'origine d'une **énergie de cohésion**

Une **description fiable** des énergies de liaison par des **potentiels** permet la modélisation de phénomènes variés

Modéliser la liaison chimique permet l'interprétation de phénomènes collectifs
(Transitions de phases, Phonons, Diffusion, ...)

Liaisons Covalentes

Energie de cohésion par mise en commun d'un ou plusieurs e^- de valence

Liaisons **directionnelles**

Les molécules liées par covalence tendent à adopter des formes caractéristiques possédant des angles de liaison spécifiques

O se lie à 2H pour compléter sa couche 2p

H $1s^1$ un e^-



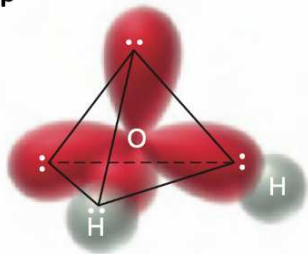
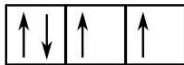
O $1s^2$



$2s^2$



$2p^4$



Liaisons Métalliques

Energie de cohésion par mise en commun d' e^- de valence, formation d'une bande

Large nuage d' e^- délocalisé, forte mobilité électronique

Liaisons non dirigées

Liaisons Métalliques

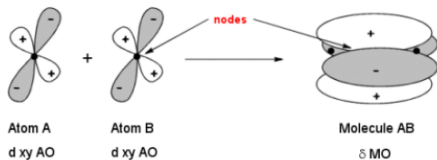
Energie de cohésion par mise en commun d' e^- de valence, formation d'une bande

Large nuage d' e^- délocalisé, forte mobilité électronique

Liaisons **non dirigées**

Contrairement aux liaisons covalentes, les e^- sont libres de se déplacer dans le volume

Delta (δ) Molecular Orbital (MO) from Two d xy Atomic Orbitals

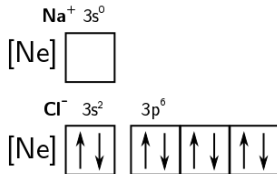
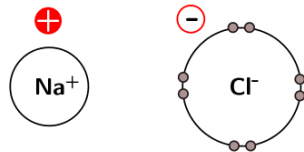
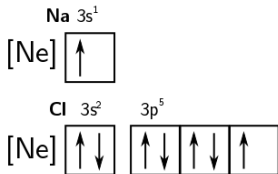
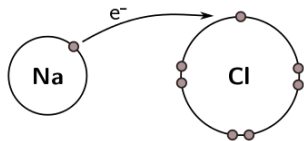


A.L. Companion, Chemical Bonding, McGraw-Hill, New York, 1964

Liaisons Ioniques

Transfert de charge (e^- de valence) d'une espèce électropositive vers une espèce électronégative

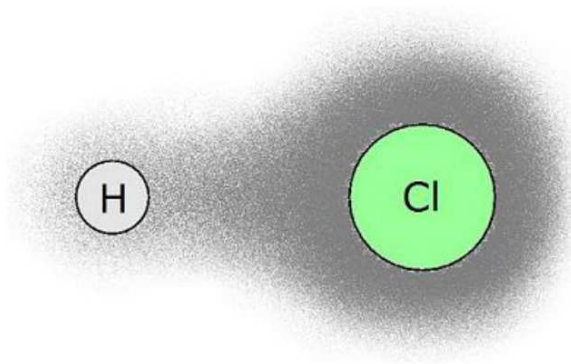
Les ions formés interagissent par des forces électrostatiques, **interactions Coulombiennes**



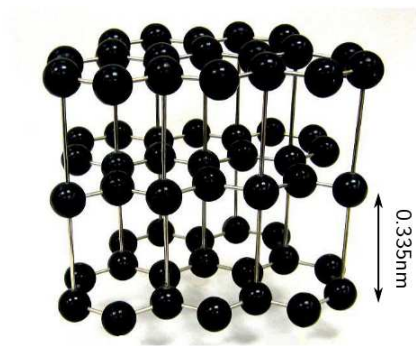
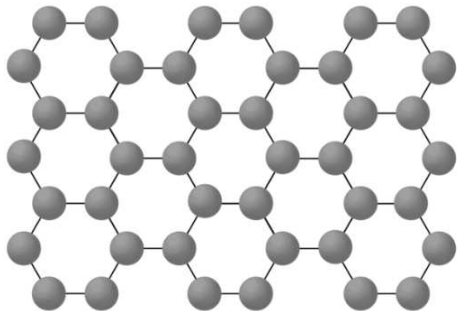
Liaisons de Van der Waals

Interaction de 2 atomes d'électronégativité différente

Déformation d'un nuage électronique, répartition inégale des e^-

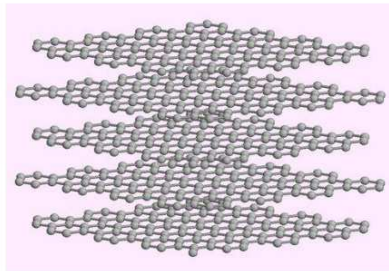
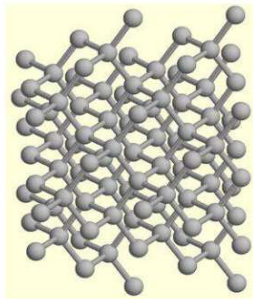
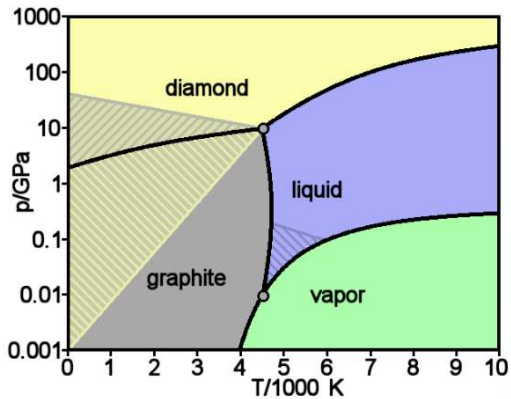


L'empilement des feuillets de graphène du graphite interagissent grâce à des liaisons de VdW

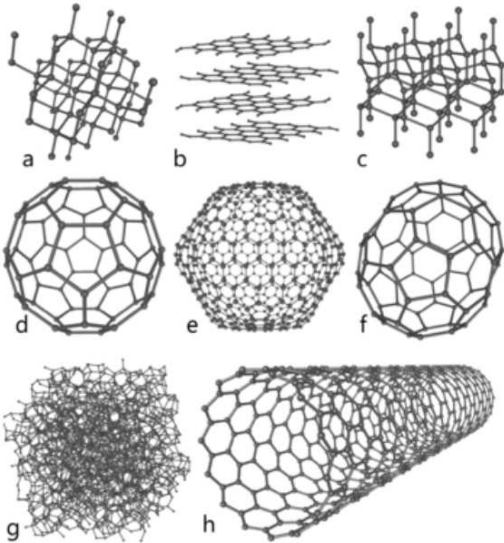


Carbone

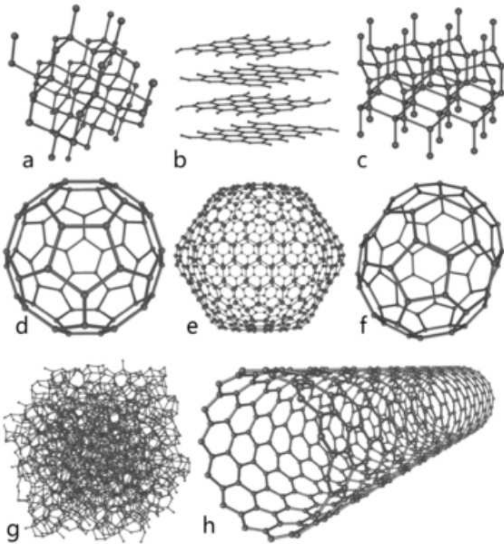
Selon les conditions thermodynamiques, le carbone présente différentes phases cristallographiques



Formes allotropiques du carbone



Formes allotropiques du carbone



a. Diamant

b. Graphite

c. Lonsdaléite

d,e,f. Fullerènes

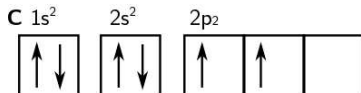
g. Carbone amorphe

h. Nanotube

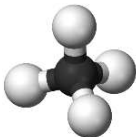
Remplissage électronique du carbone

Le carbone a 6 e⁻

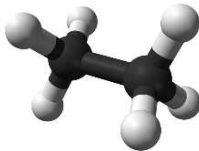
Selon le remplissage de Klechkowski :



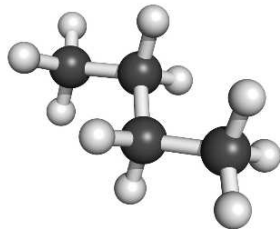
Methane



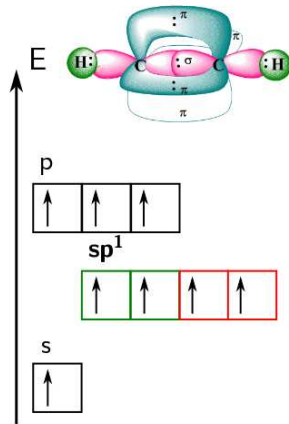
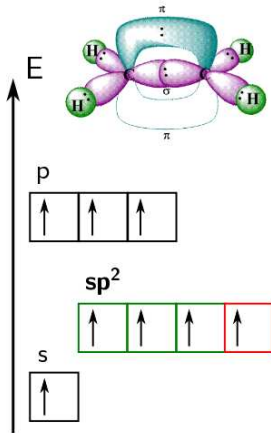
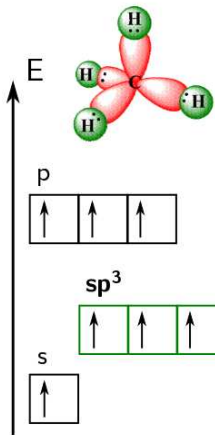
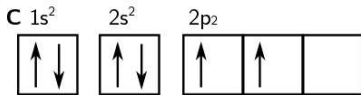
Ethane



Butane



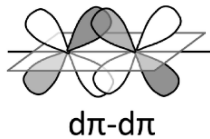
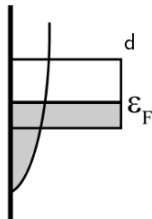
Hybridization



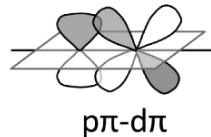
Métaux de transitions

Liaison par recouvrement des **orbitales d**

Bande d étroite



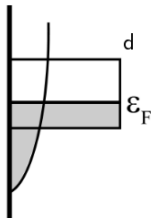
Faible hybridation sp-d



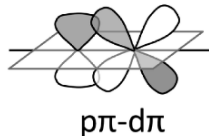
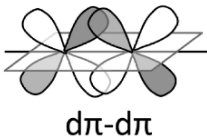
Métaux de transitions

Liaison par recouvrement des **orbitales d**

Bande d étroite



Faible hybridation sp-d



Réactif avec le carbone :

Formation de **carbures** par recouvrement des orbitales p-d

Pouvoir catalytique :

Support pour la croissance de **graphène** (CVD)

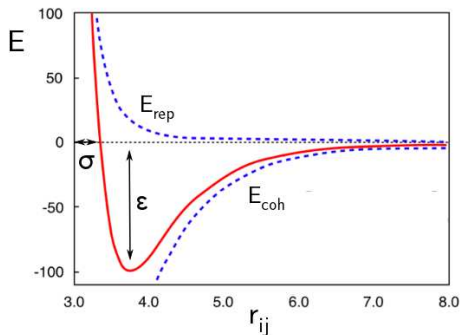
Catalyseur pour la croissance de **nanotubes de carbone**

Potentiel empirique : Lennard-Jones

Potentiel de paire : partie répulsive + partie attractive : $E(r_{ij}) = E_{rep}(r_{ij}) + E_{coh}(r_{ij})$

$$E(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

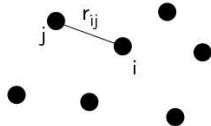
$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} E(r_{ij})$$



σ Rayon atomique

ϵ E de liaison état fondamental

r_{ij} Distance interatomique

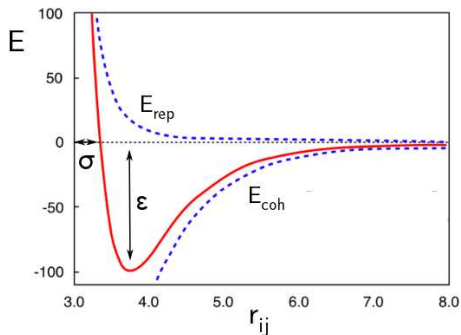


Potentiel empirique : Lennard-Jones

Potentiel de paire : partie répulsive + partie attractive : $E(r_{ij}) = E_{rep}(r_{ij}) + E_{coh}(r_{ij})$

$$E(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

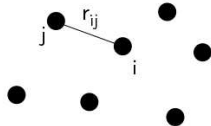
$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} E(r_{ij})$$



σ Rayon atomique

ϵ E de liaison état fondamental

r_{ij} Distance interatomique



Potentiel **non directionnel, longue portée** ($1/r^6$) utilisé pour la modélisation :
Interactions de Van der Waals, de systèmes gazeux ou désordonnés (Argon, verre, ...)

Potentiel empirique à N corps

Potentiel à **N corps** dédié aux métaux

Approche par liaisons fortes au second moment (SMA) + *quelques approximations...*

$$E = E_{rep} + E_{coh}$$

E_{rep} : Potentiel de paire

E_{coh} : Structure de bande approximée par la densité local des états

$$E_{coh} = 2 \sum_i \int^{E_F} (E - \epsilon_i) d_i(E) dE$$

ϵ_i Niveau d'énergie atomique

$d_i(E)$ densité locale des états

Méthode des moments

On utilise la méthode des moments pour approximer la densité locale des états :

$$\mu_i^{(p)} = \int_{\mathbf{R}} E^p(E) d_i(E) dE$$

Le moment d'ordre 0 correspond à une moyenne de la densité d'état :

$$\mu_i^{(0)} = \int_{\mathbf{R}} d_i(E) dE$$

Le premier moment correspond au centre de gravité de la densité d'état :

$$\mu_i^{(1)} = \int_{\mathbf{R}} (E - \epsilon_i) d_i(E) dE$$

Le second moment correspond à l'écart type de la densité d'état :

$$\mu_i^{(2)} = \int_{\mathbf{R}} (E - \epsilon_i)^2 d_i(E) dE$$

Méthode des moments

Métaux de transition : cohésion atomique assurée par le recouvrement des orbitales d⁵

On approxime $d_i(E)$ par une gaussienne

La bande d contient 5 paires d'e⁻ :

$$\mu_i^{(0)} = \int_{\mathbf{R}} d_i(E) dE = 5$$

Approximons $d_i(E)$ par une gaussienne centrée sur 0 :

$$\mu_i^{(1)} = \int_{\mathbf{R}} (E - \epsilon_i) d_i(E) dE = 0$$

Méthode des moments

Cette quantité peut s'écrire à l'aide d'une base d'orbitales :

$$\mu_i^{(p)} = \int_{\mathbf{R}} E^p(E) \langle n | \delta(E - \mathcal{H}) | n \rangle dE$$

$$\mu_i^{(p)} = E^p \text{Tr}[\delta(E - \mathcal{H})]$$

$$\mu_i^{(p)} = \langle n | \mathcal{H}^p | n \rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{p-1}} \langle n | \mathcal{H} | n_1 \rangle \langle n_1 | \mathcal{H} | n_2 \rangle \dots \langle n_{p-1} | \mathcal{H} | n \rangle$$

Caractérisation de la densité d'états sans calculer les états et valeurs propres de l'énergie

Méthode des moments

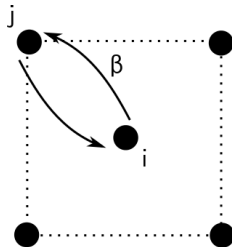
$$\begin{aligned}\mu_i^{(2)} &= \int_{\mathbf{R}} (E - \epsilon_i)^2 d_i(E) dE \\ &= \sum_{i \neq j} \langle i | \mathcal{H} | j \rangle \langle j | \mathcal{H} | i \rangle = \sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij})\end{aligned}$$

β moyenne des intégrales de sauts des e^- des bandes d entre atomes i et j

$$\mu_i^{(2)} = 4\beta^2(r_{ij})$$

L'écart type de la densité d'état est donnée par :

$$W = \sqrt{\mu_i^{(2)}} = \sqrt{Zn}\beta(r_{ij})$$

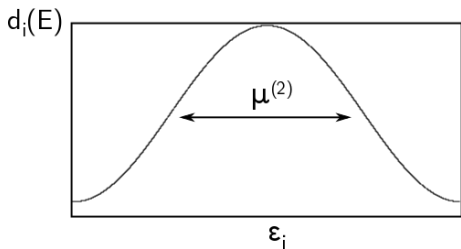


Méthode des moments

On considère explicitement les intégrales de sauts de Slater-Koster : **Liaisons fortes**

On approxime $d_i(E)$ que l'on paramétrise à l'aide des moments, **Empirique**

$$\mu^{(0)} = 5; \quad \mu^{(1)} = 0; \quad \mu^{(2)} = \sum \beta^2(r_{ij})$$



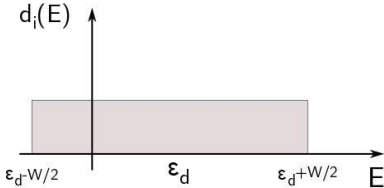
$$d_i(E) = -\frac{5}{\sqrt{2\pi\mu_i^{(2)}}} \exp\left(\frac{-(E_F - \epsilon_i)^2}{2\mu_i^{(2)}}\right)$$

$$\mu_i^{(2)} = 2 \sum_i \int^{E_F} (E - \epsilon_i)^2 d_i(E) dE$$

$$E_{coh} = -10 \sqrt{\frac{\mu_i^{(2)}}{2\pi}} \exp\left(\frac{-(E_F - \epsilon_i)^2}{2\mu_i^{(2)}}\right)$$

Méthode des moments

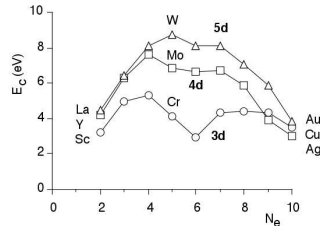
Approximation de Friedel : Bande d rectangulaire



$$\begin{aligned}
 E_{coh} &= 2 \sum_i \int_{\epsilon_d - W/2}^{E_F} (E - \epsilon_d) d_i(E) dE \\
 &= 2 \sum_i \int_{\epsilon_d - W/2}^{E_F} (E - \epsilon_d) 5/W dE \\
 &= -\frac{W}{20} N_d(10 - N_d)
 \end{aligned}$$

$$\mu_i^{(2)} = W_i^2 = \sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij})$$

$$E_{coh} = -\frac{\sqrt{\sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij})}}{20} N_d(10 - N_d)$$



Potentiel empirique SMA (métal)

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - D \sqrt{\sum_{j \neq i} \beta^2(r_{ij})} \right]$$

Terme répulsif empirique : $\phi(r_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij})$

$\exp(\dots)$ fonction courte portée

Terme attractif empirique : $\beta(r_{ij}) = C \exp(-\mu r_{ij})$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[\underbrace{A \sum_{j \neq i} \exp(-\lambda r_{ij})}_{V_{rep}} - B \underbrace{\sqrt{\sum_{j \neq i} \exp(-2\mu r_{ij})}}_{V_{coh}} \right]$$

Potentiel empirique SMA (métal)

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - D \sqrt{\sum_{j \neq i} \beta^2(r_{ij})} \right]$$

Terme répulsif empirique : $\phi(r_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij})$

$\exp(\dots)$ fonction courte portée

Terme attractif empirique : $\beta(r_{ij}) = C \exp(-\mu r_{ij})$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[\underbrace{A \sum_{j \neq i} \exp(-\lambda r_{ij})}_{V_{rep}} - \underbrace{B \sqrt{\sum_{j \neq i} \exp(-2\mu r_{ij})}}_{V_{coh}} \right]$$

La forme SMA, n'a pas de dépendance angulaire

Potentiel empirique Bond Order BOP (métal et carbone)

Tersoff & Brenner développent un potentiel avec une dépendance angulaire pour le carbone

$$V_{coh} = B \sum_{j \neq i} \exp(-\mu r_{ij}) \underbrace{\left[1 + \sum_{k \neq i, j} g(\theta_{ijk}) \exp(2\mu_{ik}(r_{ij} - r_{ik})) \right]}_{b_{ij} \text{ Terme de Bond Order}}^{-1/2}$$

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma \left[1 + \left(\frac{c}{d} \right)^2 - \frac{c^2}{d^2 + (1 + \cos(\theta))^2} \right]$$

Si $c=0$, la forme BOP de Tersoff est équivalente à la forme EAM

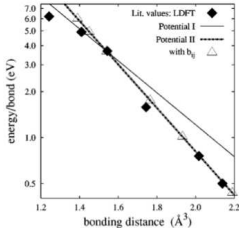
$$B \sqrt{\sum_{j \neq i} \exp(-2\mu r_{ij})} = B \sum_{j \neq i} \exp(-\mu r_{ij}) \left[1 + \sum_{k \neq i, j} \exp(2\mu_{ik}(r_{ij} - r_{ik})) \right]^{-1/2}$$

Paramétrisation du potentiel

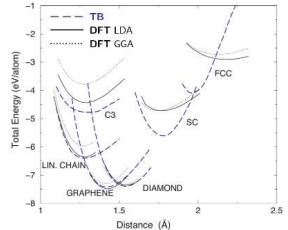
~ 10 paramètres

Données DFT (T=0 & P=0) et/ou expérimentales (T≠0 & P≠0) :
Energie, paramètre de maille, dispersion de phonons, constantes élastiques, ...

Fit des paramètres par simulation Monte Carlo dans l'espace des paramètres
Méthode de minimisation



	Expt.	BO	MEAM	EAM	CF	FS	TB
E_{coh} (eV)	5.77 (Ref. 60)	5.77	5.77	5.77	5.77	5.86	5.853
a_{01} (Å)	3.92 (Ref. 60)	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.924
c_{11} (GPa)	358 (Ref. 61)	351.5	347	303	312	314	341
c_{12} (GPa)	253 (Ref. 61)	248.1	251	273	268	258	273
c_{33} (GPa)	77.4 (Ref. 61)	80.5	78.9	68	63.3	74	91
B (GPa)	288.4 (Ref. 61)	282.6	283	283	283	277	296
B'	$(5.4-5.9)^*$	5.52		5.64			
C' (GPa)	52.2 (Ref. 61)	51.6	48.06	15.0	22	28	34.0
e_{44}/C'	1.48 (Ref. 61)	1.73	1.6	4.53	2.88	2.64	2.68
T_{inh} (K)	2045 (Ref. 62)	2100(20)		1530 (Ref. 63)			1794(29) (Ref. 64)
$E_{f,sw}$ (eV)	1.35 (Ref. 65)	1.21	<1.3*	1.68	1.48		1.17
$\Delta V_{sw}/\Omega$	-0.2 (Ref. 66)	-0.33		-0.45			-0.73
$E_{f,sw}$ (eV)	3.5(6) (Ref. 67)	5.34		7.20*	4.67		
$\Delta V_{sw}/\Omega$	1.8 (Ref. 65)	1.86		2.18*			
E_s (eV/Å ²)							
(100)	0.114 (Ref. 42)	0.123	0.135	0.103			
(111)	0.092 (Ref. 42)	0.091	0.103	0.089			
(110)	0.243 (Ref. 42)	0.119	0.133	0.109			
(110)2x1		0.112					



Un bon potentiel doit être transférable

EAM :
$$E = \frac{1}{2} \sum_i [V_{rep}(r_{ij}) - V_{coh}(r_{ij})]$$

BOP :
$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[V_{rep}(r_{ij}) - \frac{b_{ij}+b_{ji}}{2} V_{coh}(r_{ij}) \right]$$

LBOP :
$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left[V_{rep}(r_{ij}) - \frac{b_{ij}+b_{ji}}{2} V_{coh}(r_{ij}) + P_{ij} V_{LJ}(r_{ij}) \right]$$

P_{ij} fonction de switch, introduit progressivement la correction longue portée
Nécessaire pour simuler du graphite

Avantages :

- Dérivable analytiquement
- Temps de calcul
- Implémentation
- Paramétrisé pour de nombreux éléments

Inconvénients :

- Paramétrisation complexe
- Validité thermodynamique
- Hypothèses
- Empirisme

Tight Binding Moments Method

In tight-binding model, total energy depends on **band structure** and a **repulsive part**

$$E_{tot} = \sum_{i,j=1;i \neq j}^N \underbrace{\int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE}_{E_i^{band}(\mathbf{r}_{ij})} + E_{rep}(\mathbf{r}_{ij})$$

with an orthogonal basis of orbital the LDOS $n_{i,\lambda}$ reads

$$\begin{aligned} n_{i,\lambda} &= \sum_n c_{i,\lambda}^* c_{i,\lambda} \langle \phi_{i,\lambda} | \delta(E - E_n) | \phi_{i,\lambda} \rangle \\ &= -\frac{2}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \underbrace{\langle \phi_{i,\lambda} | (z - \mathcal{H})^{-1} | \phi_{i,\lambda} \rangle}_{\text{resolvent : } G_{ii,\lambda\lambda}} \end{aligned}$$

Resolvent approximated by continued fraction with the **four first moments** calculated exactly

$$G_{ii,\lambda\lambda} = \frac{1}{z - a_1^{i\lambda} - \frac{(b_1^{i\lambda})^2}{z - a_M^{i\lambda} - (b_M^{i\lambda})^2 \sum_M(z)}}$$

and $\mathcal{H} = \epsilon_i + \beta(\mathbf{r}_{ij})$ with β the Slater-Koster hopping integrals. **Moments are given by :**

$$\mu_1^{i\lambda} = \langle i\lambda | \mathcal{H} | i\lambda \rangle = 1; \quad \mu_2^{i\lambda} = \sum_{j \neq i} \langle i\lambda | \mathcal{H} | j\mu \rangle \langle j\mu | \mathcal{H} | i\lambda \rangle = a_1; \quad \mu_3^{i\lambda} = a_1^2 + b_2^2; \quad \dots$$

Dynamique moléculaire

Chaque atome i est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces des atomes j s'exerçant sur i

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i &= \mathbf{m}_i \mathbf{a}_i = \mathbf{m}_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \\ &= - \frac{d\mathbf{E}(r_i, \dots, r_N)}{dr_i(t)}\end{aligned}$$

On intègre en subdivisant la trajectoire en une série d'états discrets séparés par de petits intervalles de temps $\lim \Delta t \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t \\ &= \mathbf{v}_i(t) - \frac{1}{\mathbf{m}_i} \frac{d\mathbf{E}(r_i, \dots, r_N)}{dr_i(t)} \Delta t\end{aligned}$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t$$

Simulation Monte Carlo

On cherche à évaluer la moyenne d'une observable A d'un système à $N \gg 1$ particules :

$$\langle A(\mathbf{r}) \rangle = \int \cdots \int A(\mathbf{r}) \underbrace{\frac{\exp(-\beta U(\mathbf{r}))}{Z}}_{\rho(\mathbf{r})}$$

On discrétise l'expression

La moyenne est réalisée sur un grand nombre (η) de micro états (i) du système étudié

$$\langle A(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} A(\mathbf{r}_i^N) \rho(\mathbf{r}_i^N)$$

On échantillonne l'espace des états d'un micro état $i \rightarrow j \rightarrow \dots$ aléatoirement selon ρ

La probabilité de passage d'un microétat $i \rightarrow j$ est assurée par la **matrice de transition** \prod_{ij}

Simulation Monte Carlo

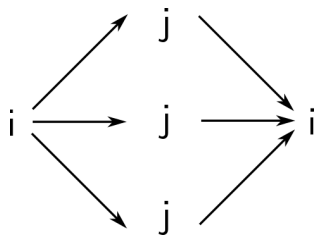
La matrice de transition assure l'évolution vers l'équilibre thermodynamique du système

L'équilibre atteint, \prod ne doit pas détruire l'équilibre : **Respect du bilan détaillé**

$$\rho_i \underbrace{\sum_j \prod_{ij}}_1 = \sum_j \rho_j \prod_{ji}$$

$$\rho_i = \sum_j \rho_j \prod_{ji}$$

$$\rho_i \prod_{ij} = \rho_j \prod_{ji}$$



Concrètement :

- 1 On déplace 1 atome avec la probabilité $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
- 2 On accepte le déplacement avec la probabilité P_{ij}

Simulation Monte Carlo

$$\prod_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}$$

Le bilan détaillé se réécrit :

$$\begin{aligned}\rho_i \prod_{ij} &= \rho_j \prod_{ji} \\ \rho_i \alpha_{ij} P_{ij} &= \rho_j \alpha_{ji} P_{ji}\end{aligned}$$

$$\frac{P_{ij}}{P_{ji}} = \frac{\rho_j / \mathcal{Z}}{\rho_i / \mathcal{Z}} = \exp(-\beta(U_j - U_i))$$

Critère Metropolis :

Si le déplacement abaisse E, $\frac{P_{ij}}{P_{ji}} < 1$

Metropolis propose : $\min[\frac{P_{ij}}{P_{ji}}, 1]$

Si le déplacement augmente E, $\frac{P_{ij}}{P_{ji}} \geq 1$

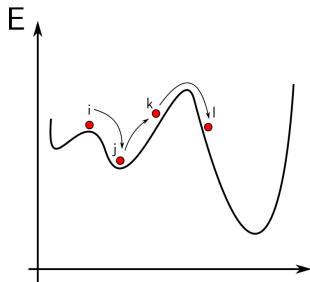
Critère Metropolis

Si $U_j < U_i$ le déplacement est accepté

Si $U_j \geq U_i$ le déplacement est pondéré par $\xi \in [0; 1]$ Si

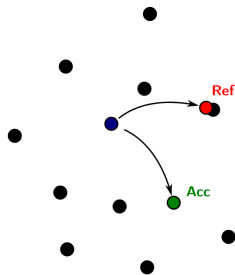
$\xi < \exp(-\beta(U_j - U_i))$ le déplacement est accepté

Si $\xi \geq \exp(-\beta(U_j - U_i))$ le déplacement est refusé



Algorithme

- 1 On sélectionne aléatoirement un atome
- 2 On déplace aléatoirement cet atome
- 3 On applique le critère Metropolis
- 4 On reprend cette séquence en 1



Choix du modèle numérique fonction du système

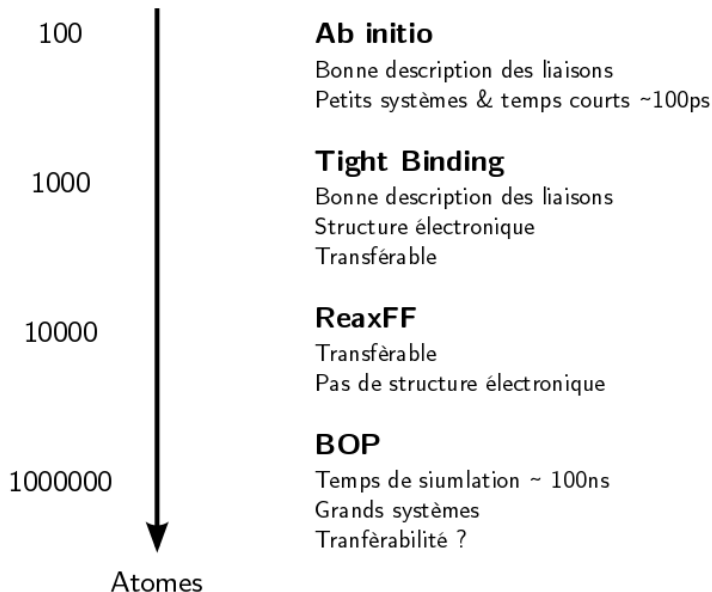
Dynamique moléculaire

- Mise à l'équilibre du système
- Intégration équations du mouvement
- Nécessite la connaissance des forces
- Accès aux temps
- Simulation de systèmes hors équilibres

Monte Carlo

- Mise à l'équilibre du système
- Echantillonnage aléatoire dans l'espace des phases
- Ne nécessite pas la connaissance des forces
- Pas de notion temporelle
- Simulation de systèmes à l'équilibres
- Simulation d'évènements rares

Choix du potentiel fonction du système



Interaction de nanoparticules métalliques sur un feuillet de graphène épitaxié à la surface d'un substrat métallique (111)

Y. Magnin, G.D. Förster, F. Calvo, F. Rabilloud

contact@yann-magnin.fr ; <http://www.yann-magnin.fr>



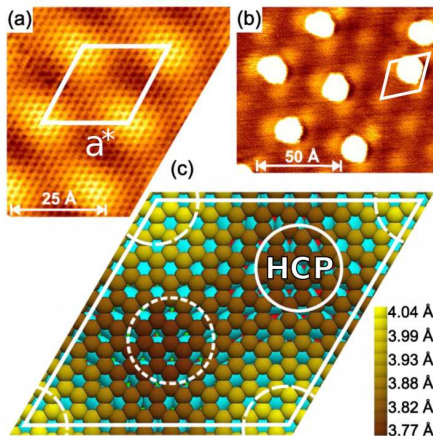
Interaction de nanoparticules métalliques (M) sur un feuillet de graphène (Gr) épitaxié à la surface d'un substrat métallique (111)

Incommensurabilité M/Gr à l'origine d'un moiré

Super-maille $a^* \sim 25 \text{ \AA}$

HCP \rightarrow minimum d'énergie d'une super-maille

Gr+M support pour la structuration d'un réseau de nanoparticules



N'Diaye et al. Phys. Rev. Lett, **97**, 215501, (2006)

Application pour le stockage d'informations haute densité sur nanoparticules magnétiques

But de l'étude :

- 1 Etudier la **stabilité** des nanoparticules sur le substrat
- 2 Etudier la **dynamique d'organisation** des nanoparticules déposées sur le substrat
- 3 Dépasser la limitation de taille rencontrée par la DFT

Méthodes :

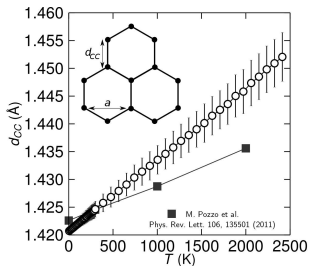
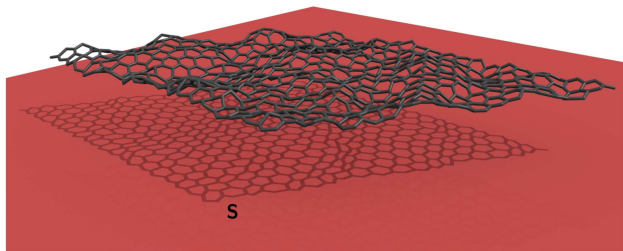
- **Simulations atomistiques**, utilisation de **potentiels empiriques**, Bond Order Potential (BOP)
- **Evaluation et choix** d'un BOP capable de reproduire l'évolution d'observables structurales du Gr à T finie

Comparaison avec l'**expérience**, la **DFT**

- **Paramétrisation du BOP** pour les interactions M/Gr

Propriétés structurales du Gr à T finie, Monte Carlo (NPT)

A $T \neq 0$ l'excitation thermique induit la corrugation du Gr



Lorsque $T \nearrow$ la surface **dans le plan S** \searrow : $\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT} < 0$

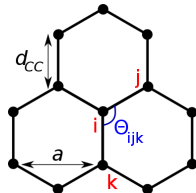
Potentiels Bond Order

Potentiels empiriques fonctions des angles de liaison θ_{ijk}

$$E = \sum_i \sum_{j>i} V_R(\mathbf{r}_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(\mathbf{r}_{ij}) \quad \text{avec} \quad \bar{B}_{ij} = \frac{b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}}{2} + b_{ij}^{\pi-\pi}$$

$V_A(\mathbf{r}_{ij}), V_R(\mathbf{r}_{ij})$ Potentiels de paires : attractif, répulsif

$\bar{B}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \theta_{ijk})$ Bond-order : terme à N corps

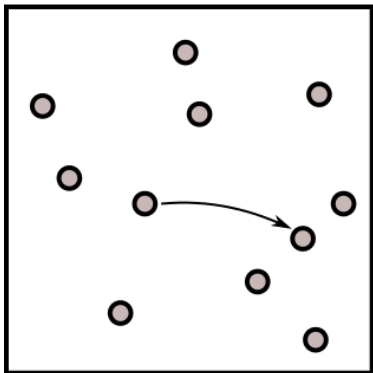


BOP dédiés au carbone :

Potentiel	Année	Nature	Portée	Références
Stillinger-Weber	1985	Empirique	courte	F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. B 31 , 5262 (1985)
Tersoff	1989	BOP	courte	J. Tersoff, Phys. Rev. B 37 , 6991 (1988)
Brenner	1990	BOP	courte	D.W. Brenner, Phys. Rev. B 42 , 9458 (1990)
REBO	2002	BOP	courte	D.W. Brenner et al, J. Phys. Cond. Matt 14 , 783 (2002)
Tersoff-LB	2010	BOP	courte	L. Lindsay, D.A. Broido, Phys. Rev. B 81 , 205441 (2010)
REBO-LB	2010	BOP	courte	L. Lindsay, D.A. Broido, Phys. Rev. B 81 , 205441 (2010)
LBOP	2002	BOP	medium	J.H. Los, A. Fasolino, Comp. Phys. Comm. 147 , 178 (2002)
LCBOP	2003	BOP	medium	J.H. Los et al, Phys. Rev. B 68 , 024107 (2003)
GEEBOD	1999	BOP	longue	J. Che et al, Theor. Chem. Acc. 102 , 346 (1999)
AIREBO	2000	BOP	longue	S.J. Stuart et al, J. Chem. Phys. 112 , 6472 (2002)

Canonique NVT

Déplacement aléatoire des atomes

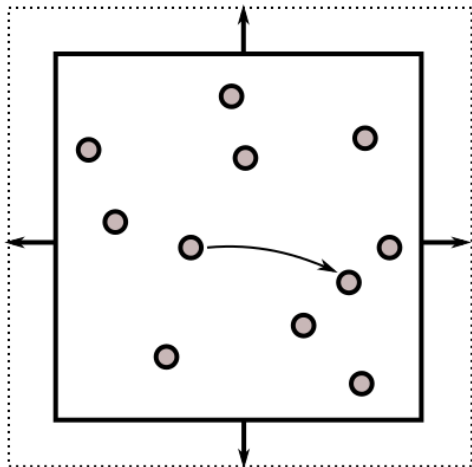


Isotherme-Isobare NPT

Déplacement aléatoire des atomes

+

Mouvements de volume

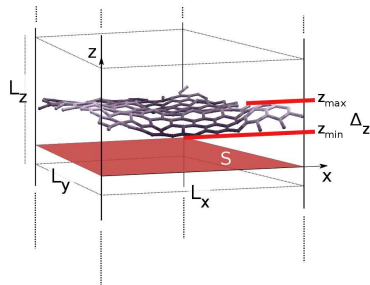


Simulations Monte Carlo (NPT)

Système composé de 200 atomes de carbone

Conditions périodiques sur x & y , pas de bord sur z

Ambiguïté concernant le volume du système

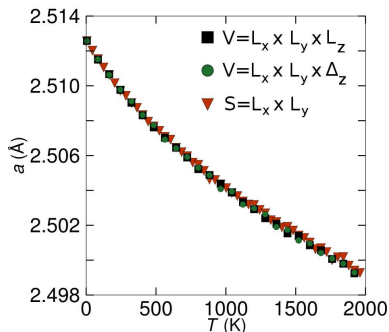


Micro-états $i \rightarrow i + 1$: pondération par critère Metropolis

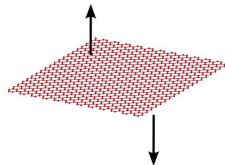
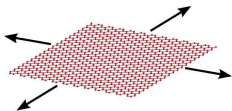
$$\delta_{i \rightarrow i+1} = \min \left(1, \left(\frac{V_{i+1}}{V_i} \right)^N \exp \left\{ \underbrace{-\beta[P(V_{i+1} - V_i) + (U_{i+1} - U_i)]}_{0 \text{ si } P=0} \right\} \right)$$

Avec $V_{i+1} = (1 \pm \epsilon)V_i$ équivalent à :
 $S_{i+1} = (1 \pm \epsilon)S_i$ si $P = 0$

A $P = 0$, les mouvements de volume sont équivalents aux mouvements de surface

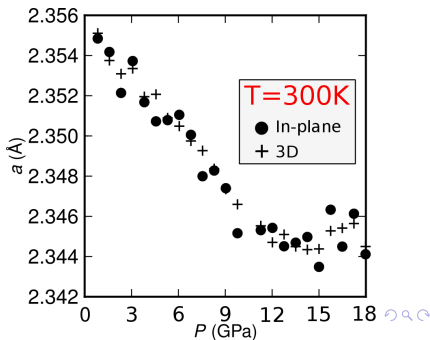
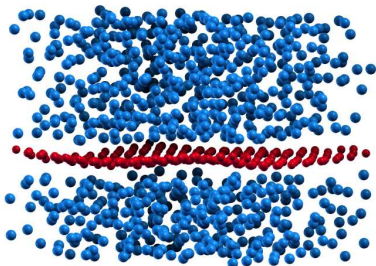


Energie de déformation latérale \gg Energie de déformation normale

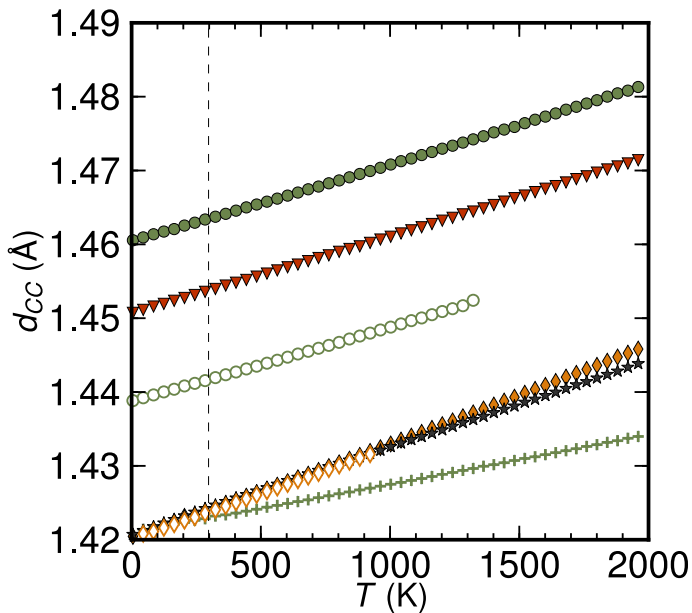


Pour un système composé d'un feuillet de graphène seul à $P=0$: $E(V)_{N,P,T} \sim E(S)_{N,P,T}$

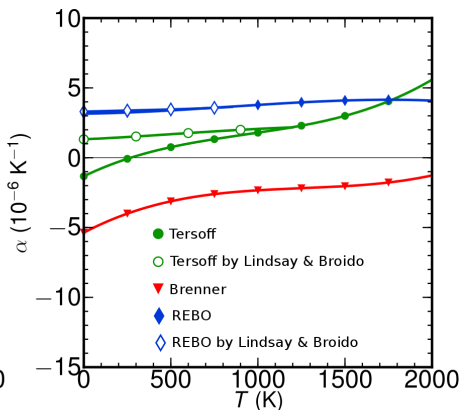
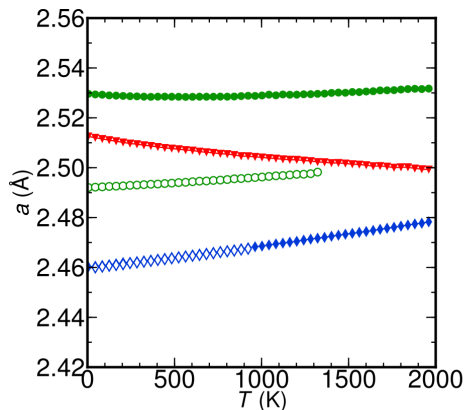
Feuillet de graphène dans un bain de particules à $P \neq 0$



Résultats Monte Carlo : Distances premiers voisins



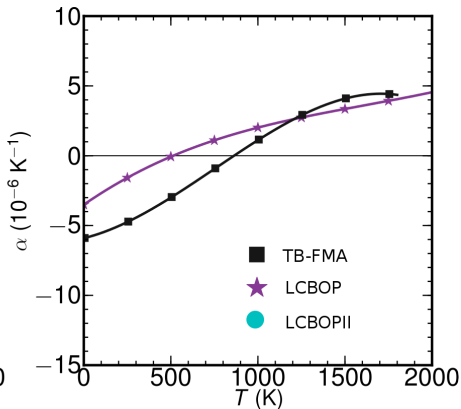
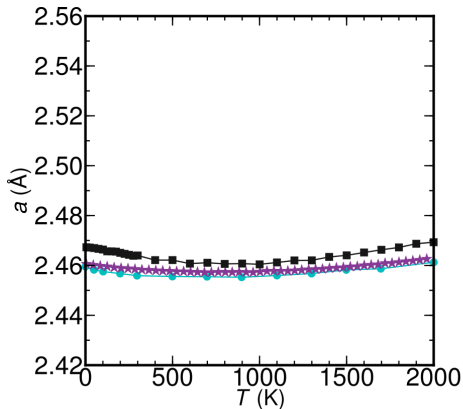
Résultats Monte Carlo : Potentiels courtes portées



Dispersion importante entre potentiels

Désaccord qualitatif entre potentiels, $\alpha(T) > 0$, $\alpha(T) < 0$ ou changement de signe

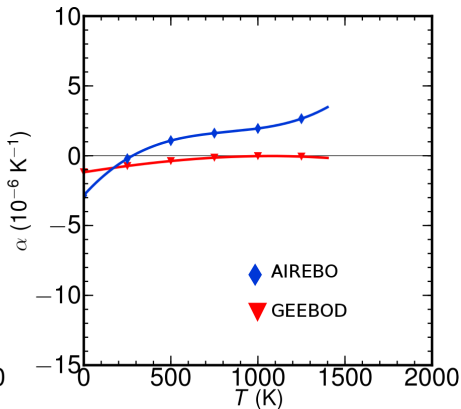
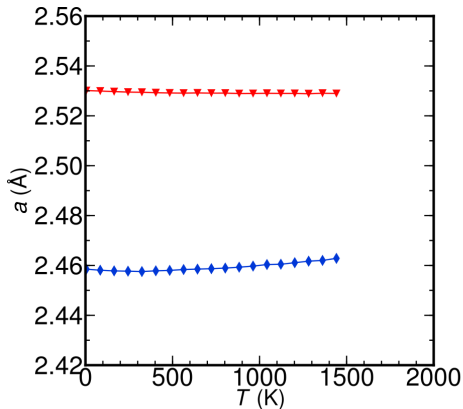
Résultats Monte Carlo : Potentiels moyennes portées



Peu de dispersion entre potentiels

Accord qualitatif entre potentiels, changement de signe de α

Résultats Monte Carlo : Potentiels longues portées



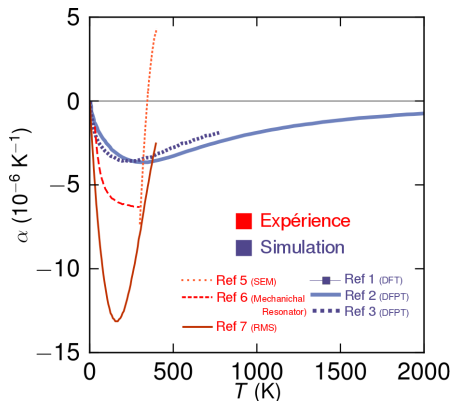
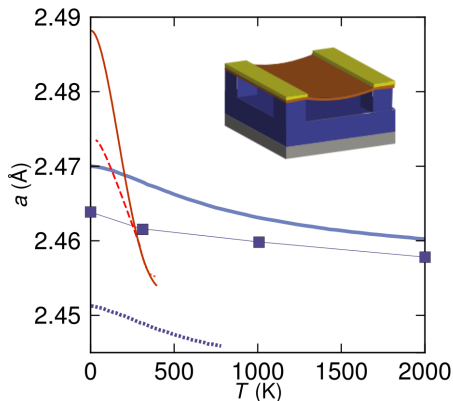
Dispersion importante entre potentiels, **Désaccord** qualitatif entre potentiels

Interactions de VdW pénalisent la corrugation

Mesures expérimentales et simulations DFT

Paramètre de maille dans le plan a : **monotone, décroissant**

Coefficient de dilatation thermique $\alpha < 0$



- [1] M. Pozzo et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 135501 (2011)
- [2] N. Mounet and N. Marzari, *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005)
- [3] L.F. Huang and Z. Zeng, *J. Appl. Phys.* **113**, 083524 (2013)
- [4] J.W. Jiang et al., *Phys. Rev. B* **80**, 205429 (2009)

- [5] W. Bao et al., *Nature Nanotech* **4**, 562 (2009)
- [6] V. Singh et al., *Nanotechnol* **21**, 165204 (2010)
- [7] D. Yoon et al., *Nano. Lett.* **11**, 3227 (2011)

Expérience : $\alpha < 0$, $T \leq 350\text{K}$
Théorie : $\alpha < 0$, Approches quasiharmoniques
BOP : $\alpha < > 0$, Désaccord entre potentiels

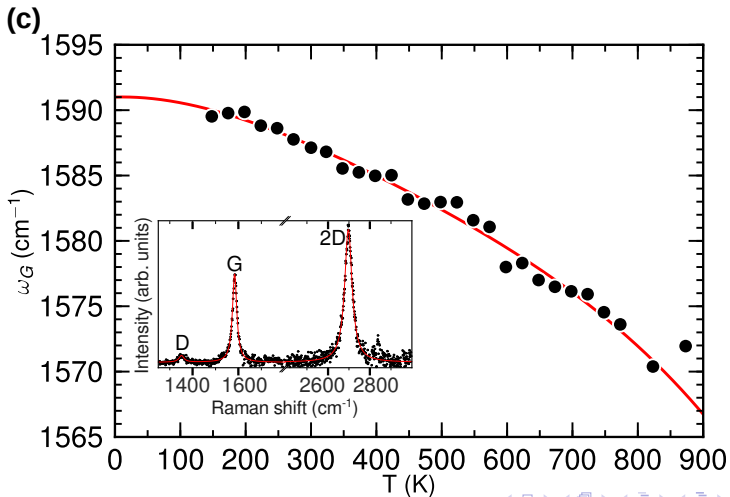
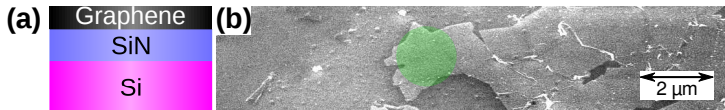
Hypothèse : Changement de signe de α induit par des modes de phonons anharmoniques

A. Fasolino, Nat. Mater. **6**, 858 (2007)

Pas de consensus...

Raman Gr/SiN

S. Linas, Y. Magnin et al., Phys. Rev. B, **91**, 075426 (2015)

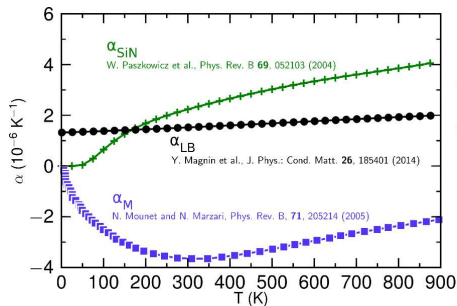


Spectroscopie Raman Gr sur SiN

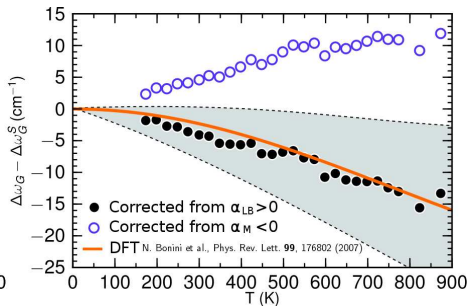
Terme de correction Gr/substrat :

$$\Delta\omega(T)_{Gr}^G = \Delta\omega(T)_{Gr+SiN}^G - \beta \int_{T_0}^T [\alpha_{sub} - \alpha_{Gr}] dT \quad \text{avec} \quad \alpha_{Gr} = \alpha_{potentiels}$$

D. Yoon et al., *Nano. Lett.* **11**, 3227 (2011)



Désaccord avec $\alpha_M < 0$



Bon accord avec $\alpha_{LB} > 0$

Paramétrisation d'un BOP pour les liaisons Gr-M

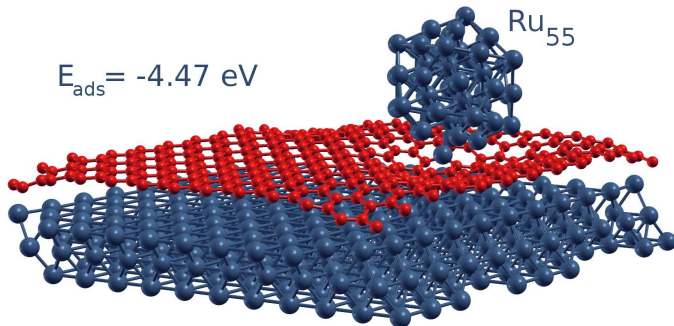
Tersoff est choisi pour poursuivre l'étude :

Simplicité du potentiel
Faible coût en temps de calcul
Equivalent à un EAM^[1]

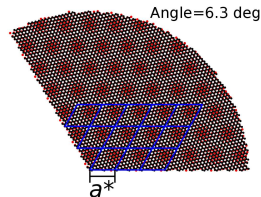
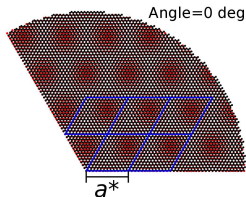
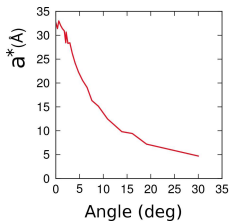
Grandeurs	Tersoff	DFT ^[2]
Corrugation	1.63Å	1.44Å
E_{adsGr}	-3.9eV	-3.88eV
E_{adsRu1} position FCC	-2.6eV	-3.97eV

[1] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988)

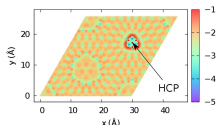
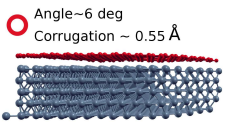
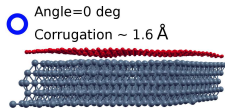
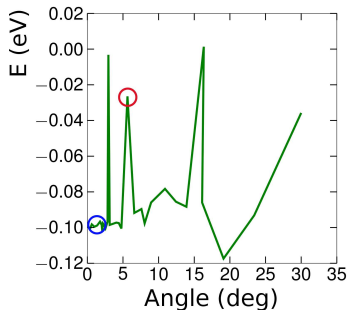
[2] B. Wang et al. New J. Phys. **12**, 043041 (2010)



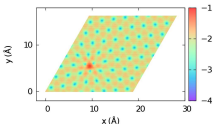
La rotation du Gr dans le plan du M (111) réduit la taille des super-cellules du moiré a^*



Contrôle du paramètre de maille du réseau de nanoparticules avec l'angle M/Gr



Energie Potentielle (eV)



Conclusions

- **Désaccord** entre potentiels
- **Potentiels carbone à utiliser avec prudence pour le graphène**

Perspectives

- Etude de **structuration d'un super-réseau de nanoparticules**

Phase diagram of Ni-C nanoparticles from computer simulation

Y. Magnin, C. Bichara, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle

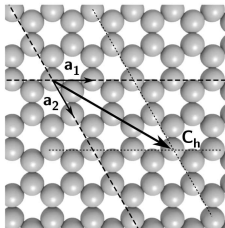
contact@yann-magnin.fr ; <http://www.yann-magnin.fr>



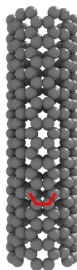
Indium Replacement by
Single-Walled Carbon
Nanotube Thin Films

Carbon nanotubes

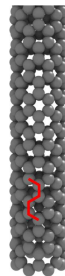
$$C_h = n a_1 + m a_2$$



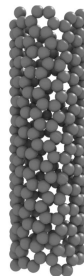
(n,n)
Armchair



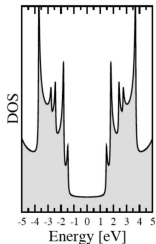
(n,0):(0,m)
zigzag



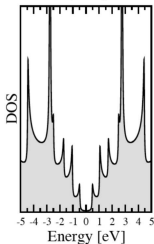
(n,m)
Chiral



(9,0)



(10,0)

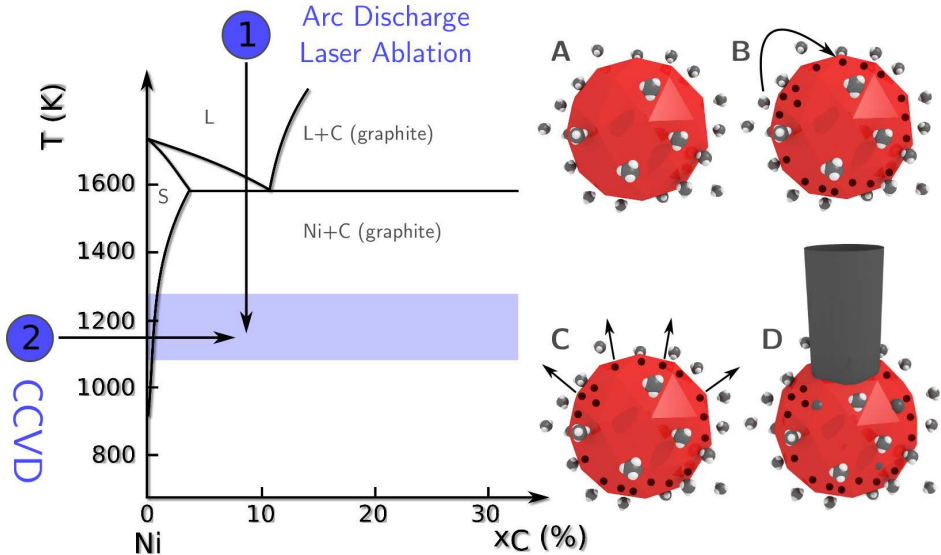


$2n+m=3p$: metal

$2n+m \neq 3p$: semiconducting

Sylvain Latil (CEA, Saclay)

SWNT growth on Ni nanoparticle catalysts, $\varnothing : 1 \rightarrow 3\text{nm}$



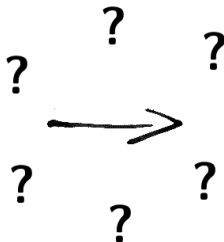
Experimental parameters

Catalyst: type, size, state

Precursor: type, pression

Temperature

Time



CNT structure

Diameter/Length

Number of walls

Helicity

Defaults density

V. Jourdain and C. Bichara, Carbon, **58**, 2 (2013)

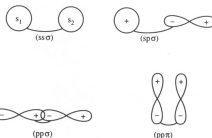
Tight binding model

Minimal basis set :

C : s and p electrons
Ni : d electrons

Hopping integrals :

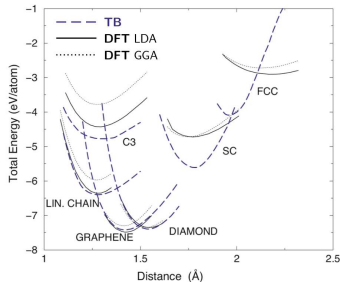
C-C : $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $ss\pi$
Ni-Ni : $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$
Ni-C : $sd\sigma$, $pd\sigma$



$$\text{Total energy : } E = \underbrace{\sum_i \left(\int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE \right)}_{\text{Band structure, local density of states}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} V(r_{ij})}_{\text{Empirical repulsive part}}$$

Parameters :

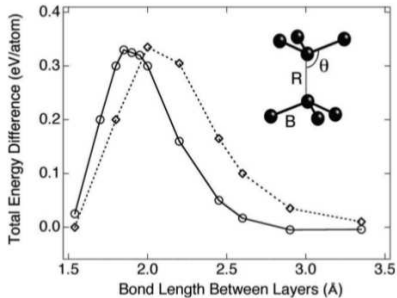
energy levels, hopping integrals
experimental data : Ni_3C , graphene



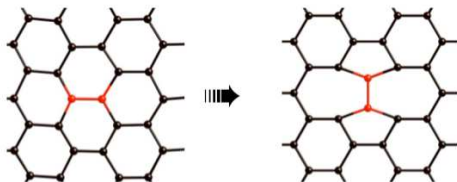
- H. Amara et al. Phys. Rev. B **73**, 113404 (2006)
H. Amara et al. Phys. Rev. B **79**, 014109 (2009)
J. H. Los et al. Phys. Rev. B **84**, 085455 (2011)

Validation, interactions C-C

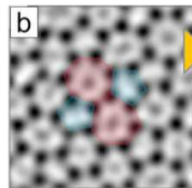
Transformation
Diamant vers graphite



Défaut de Stone-Wales



	ΔE (eV)
<i>ab initio</i> (code ABINIT)	4.99
<i>ab initio</i> (code SIESTA)	5.17
liaisons fortes	6.01



T. Björkman *et al.*,
Scientific Reports 3, 3482 (2013)

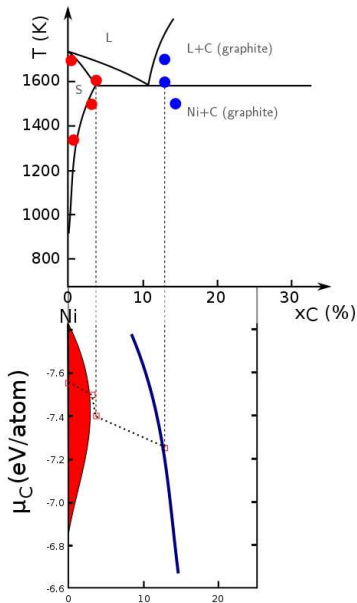
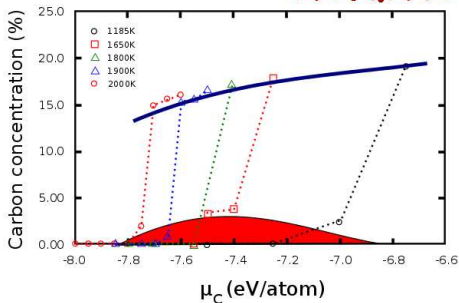
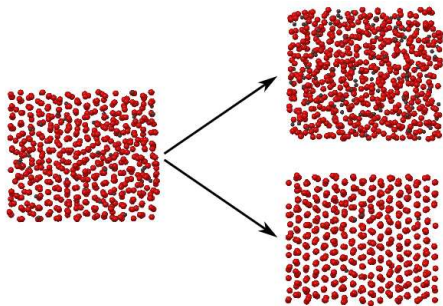
Validation, interactions Ni-Ni

TABLE I. Comparison of our tight-binding d model with experimental data. The experimental values for fcc Ni and hcp Co are taken from Ref. 49, those for fcc Co from Ref. 50, and the surface energies from Ref. 51.

	Structure	Lattice parameter (Å)	Cohesive energy (eV/atom)	B (GPa)	C' (GPa)	C_{44} (GPa)	Surface energy (mJ/m ²)
Ni	fcc	$a/\sqrt{2}=2.489$	-4.44	187.6	55.2	131.7	1840 (solid) 2385 (liquid)
Co	hcp	$a=2.50$ $c=4.07$	-4.39	193			1884 (liquid)
Co	fcc			182	32.5	92	
This work	fcc	$a/\sqrt{2}=2.489$	-4.44	182.1	68.8	96.9	1660 (100) 1560 (111)

Validation, interactions Ni-C : Phase diagram

Phase diagram built from Tight Binding Osmotic Monte Carlo simulations

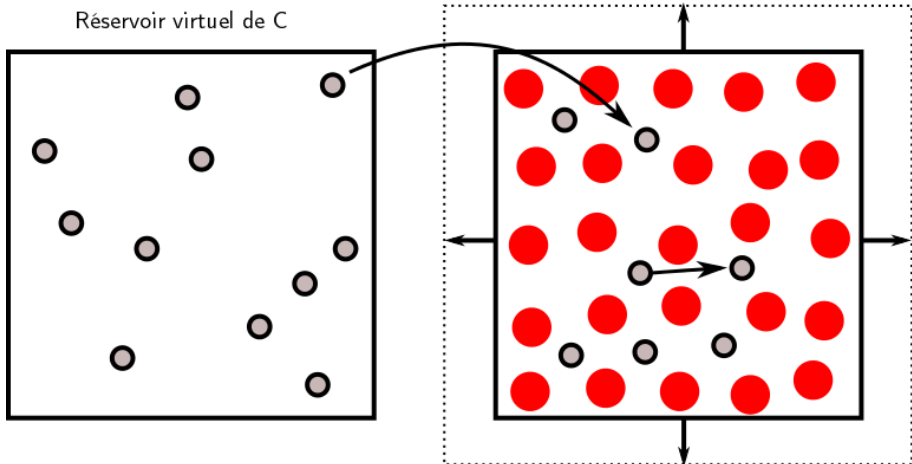


Osmotique (μ PT)

Déplacements aléatoires des atomes

+ Mouvements aléatoires du volume

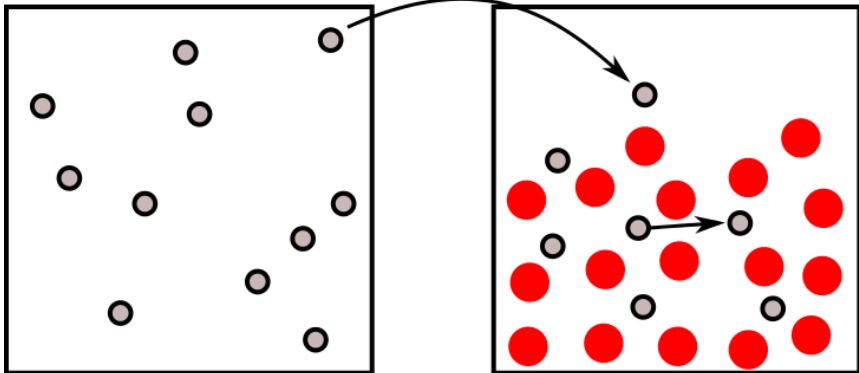
+ Insertions/Extractions aléatoires d'atomes



Grand Canonique (μVT)

Déplacements aléatoires des atomes + Insertions/Extractions aléatoires d'atomes

Réservoir virtuel de C

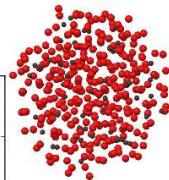
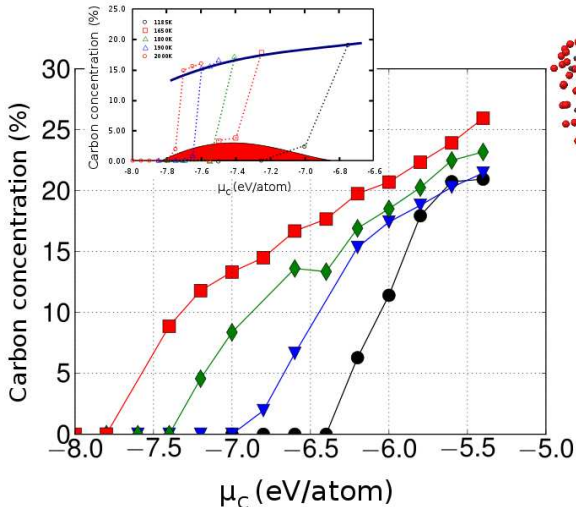
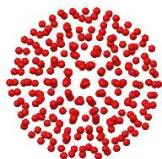


What about nanoparticles ?

Surface effect : No jump of the concentration $C(\mu_C)$

Carbon diffusion : surface \rightarrow core with $\mu_C \nearrow$, alteration of the atomic order

Continuous evolution from solid to liquid states



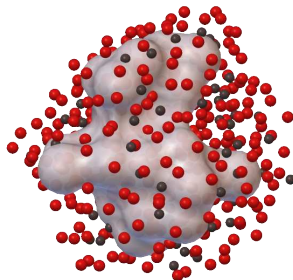
● Ni
● C

Steinhardt order parameter

P. Steinhardt et al., Phys. Rev. B **28**, 784 (1983)

Local and **directional** order parameter
based on spherical harmonics

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{N(i)} \sum_{j=1}^{N(i)} Y_{6m}(\theta(\mathbf{r}_{ij}), \phi(\mathbf{r}_{ij}))$$



Local order parameter for site i

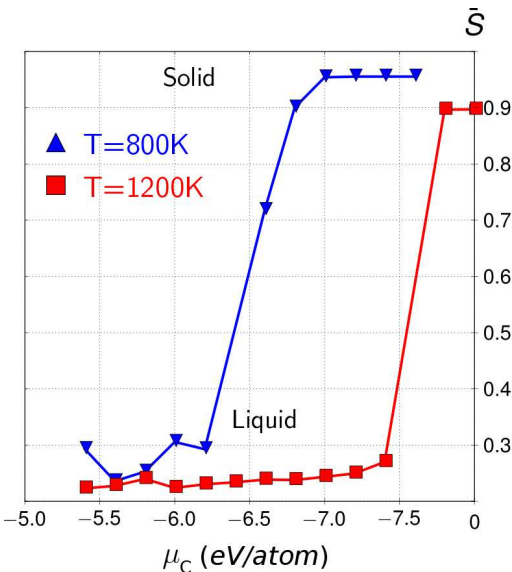
$$S_i = \frac{1}{N_b} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{\sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) q_{6m}^*(j)}{\left(\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right)^{1/2} \left(\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right)^{1/2}} \rightarrow$$

$\bar{S} > 0.85$ NP \sim solid

$\bar{S} < 0.25$ NP \sim liquid

Average \bar{S} determines the solid-liquid fraction of a nanoparticle

Phase diagrams from order parameter



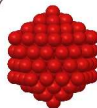
Icosahedron

55 atoms



$\varnothing \sim 1 \text{ nm}$

147



309

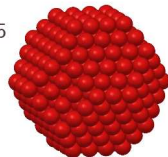


Wulff

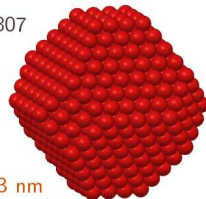
201



405

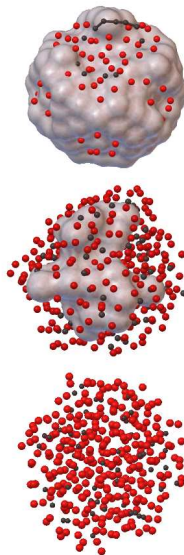
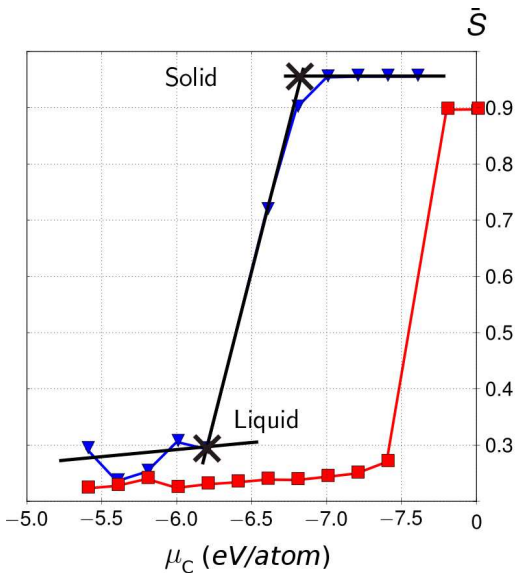


807

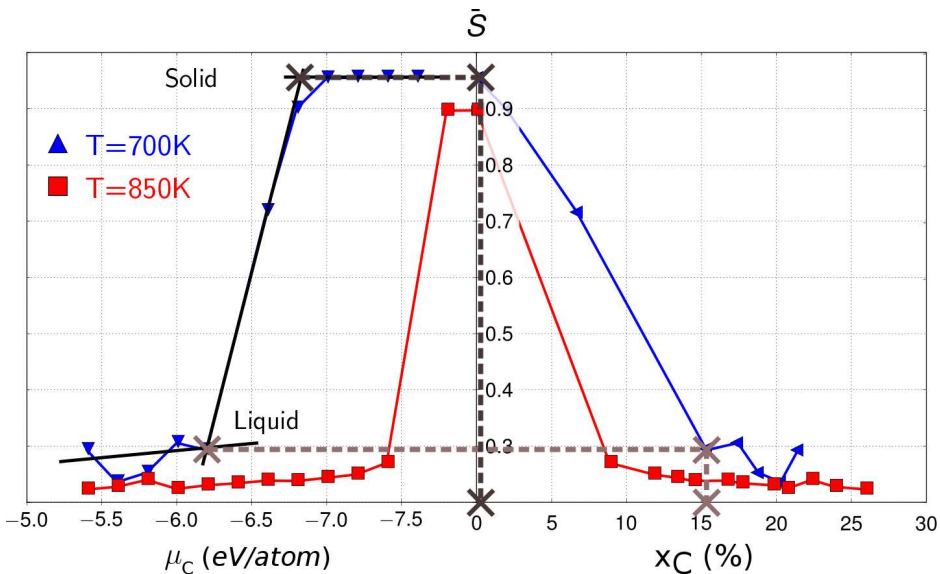


$\varnothing \sim 3 \text{ nm}$

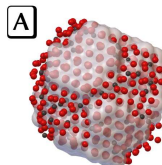
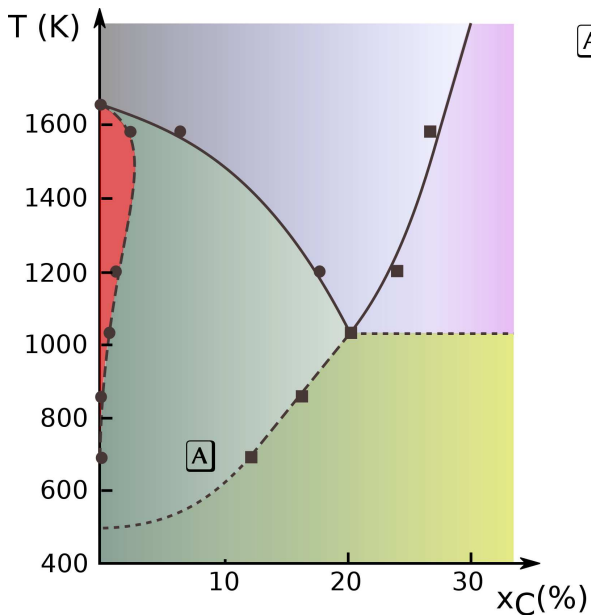
Phase diagrams from order parameter



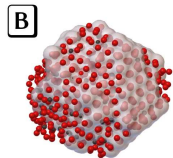
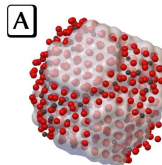
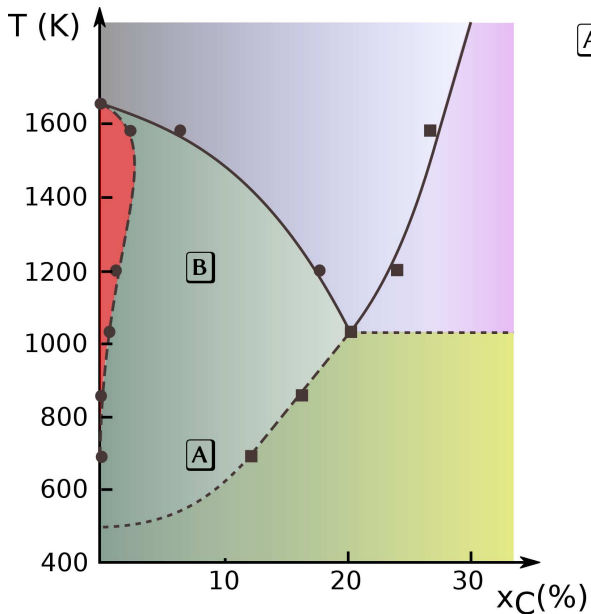
Phase diagrams from order parameter



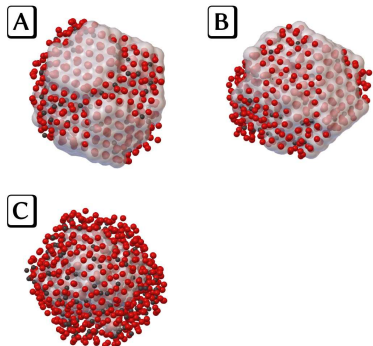
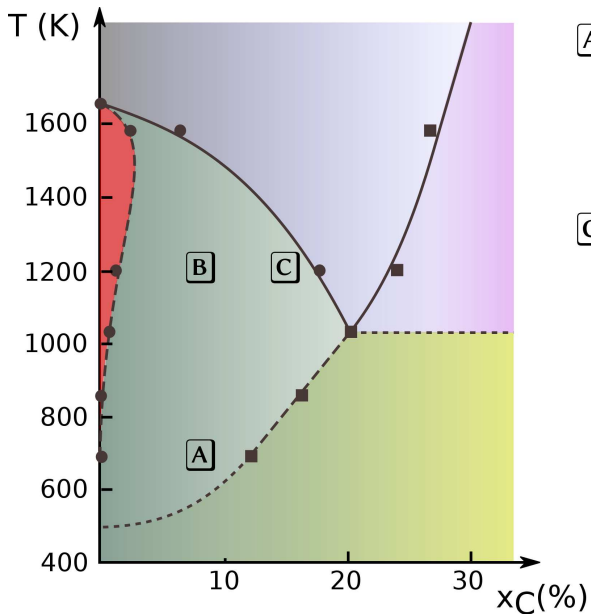
Large cristalline core, **Small** liquid shell, **Carbon** dissolved



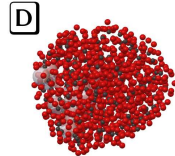
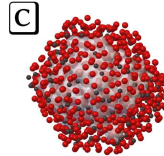
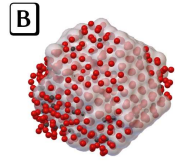
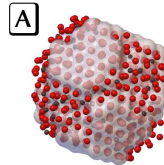
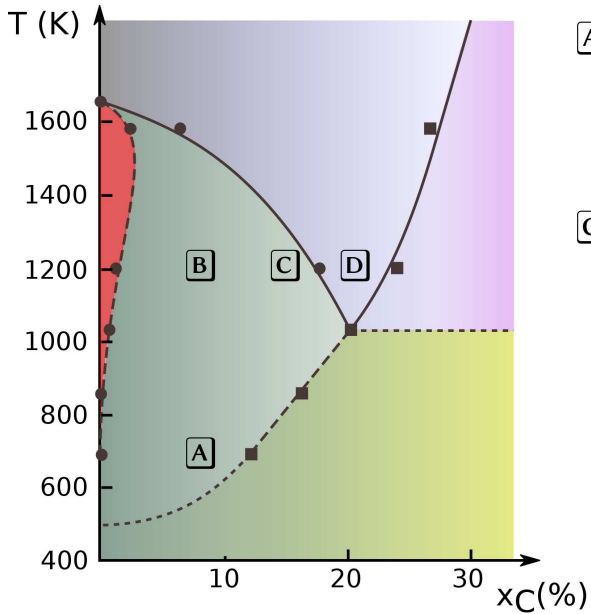
Large cristalline core, **Small** liquid shell, **Carbon dissolved**



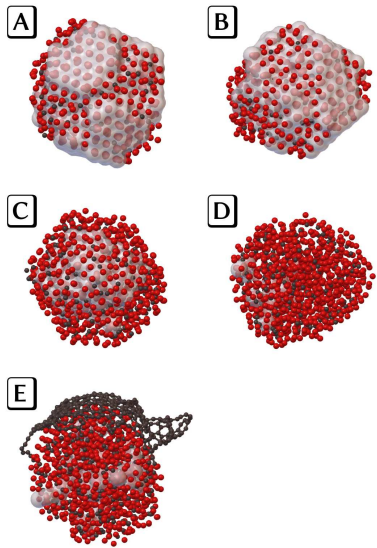
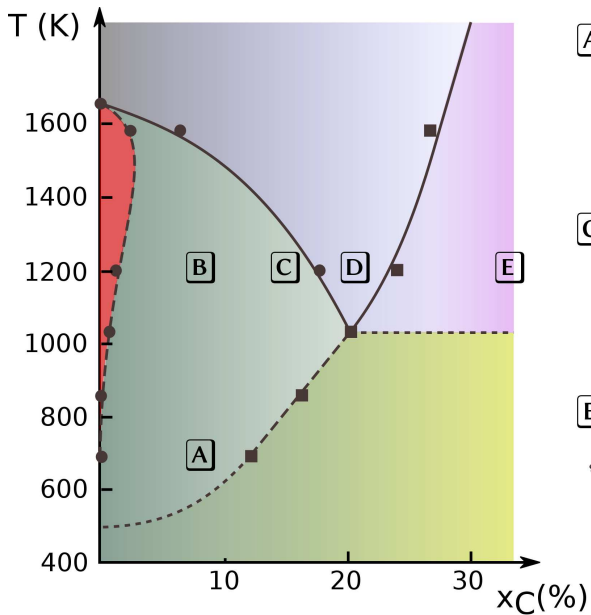
Small cristalline core, **Large** liquid shell, **Carbon** dissolved



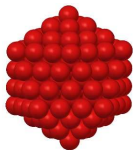
Molten nanoparticle, Carbon dissolved



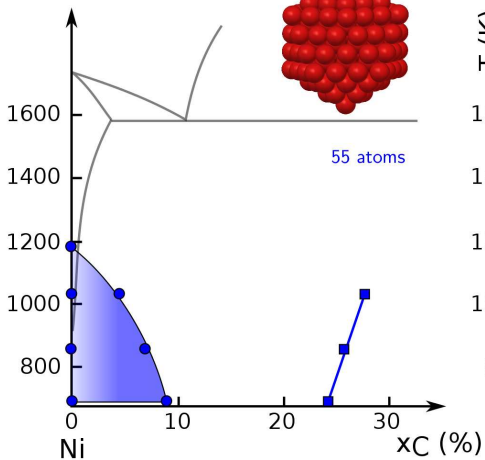
Molten nanoparticle, Carbon segregation



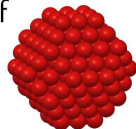
Icosahedron



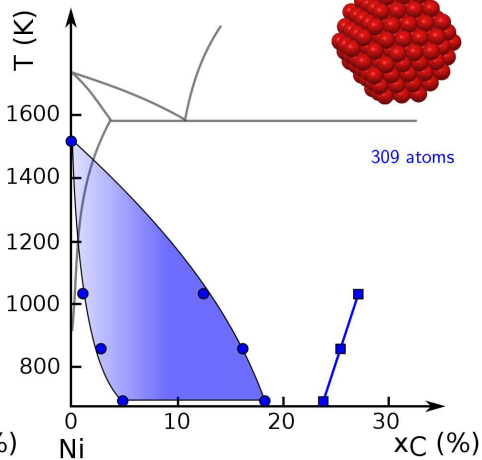
55 atoms



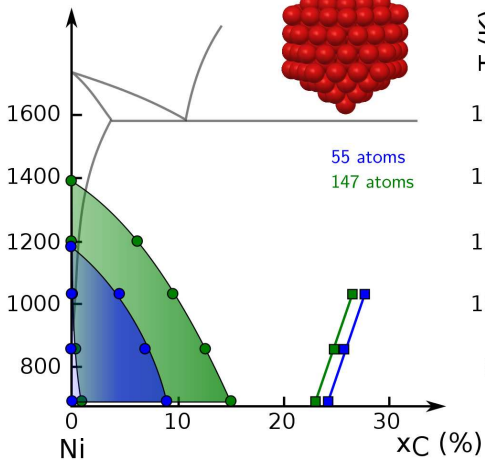
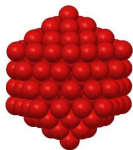
Wulff



309 atoms

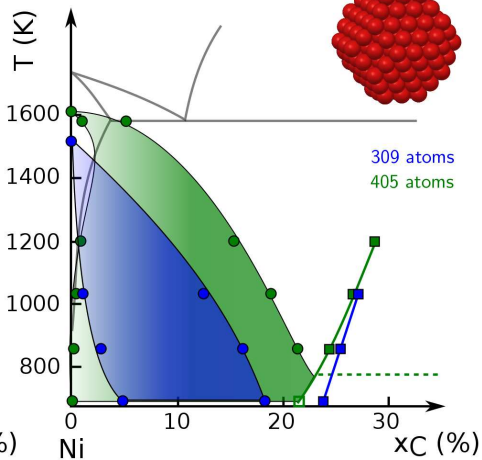
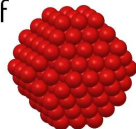


Icosahedron



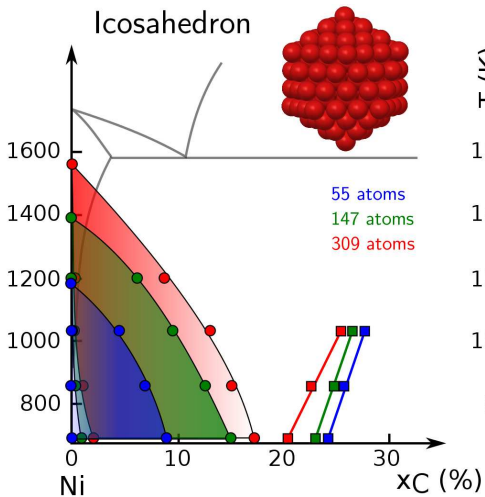
55 atoms
147 atoms

Wulff

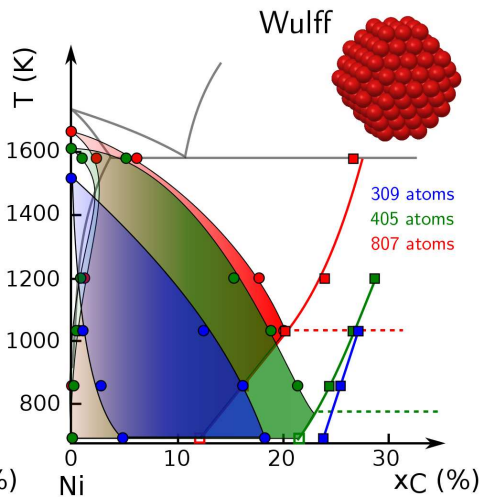


309 atoms
405 atoms

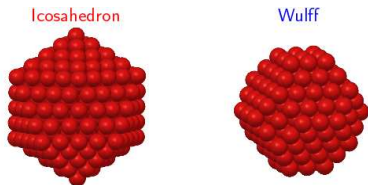
Icosahedron



Wulff



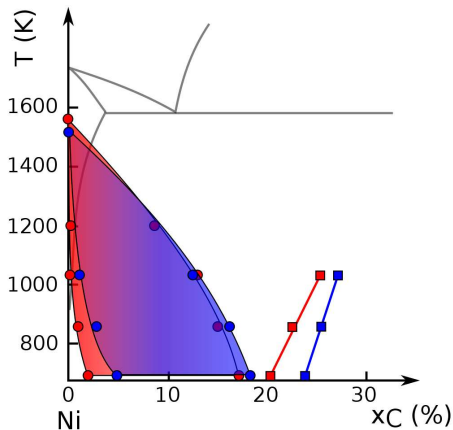
Shape dependence : Icosahedron (309 atoms)/Wulff (201 atoms)



Wulff larger solid phase than icosahedron nanoparticle

Wulff (100) facets less sensitive to the carbon solubility

Icosahedron more compact than Wulff



Liquidus similar

Molten nanoparticles

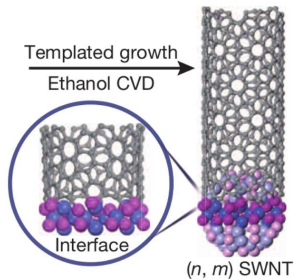
Nanoparticle state during the growth : a key to chiral selectivity ?

LETTER

doi:10.1038/nature13434

Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts

Feng Yang¹, Xiao Wang², Daji Zhang¹, Juan Yang¹, Da Luo¹, Ziwei Xu², Jitke Wei³, Jian-Qiang Wang⁴, Zhi Xu², Fei Peng¹, Xuemei Li⁵, Ruoming Li¹, Yihan Li¹, Meihui Li¹, Xuedong Bai¹, Feng Ding² & Yan Li¹



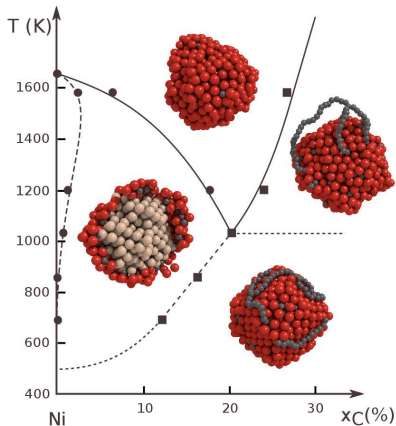
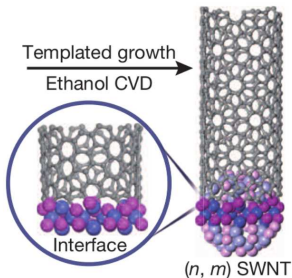
Nanoparticle state during the growth : a key to chiral selectivity ?

LETTER

doi:10.1038/nature13434

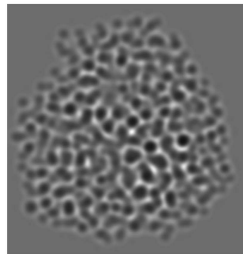
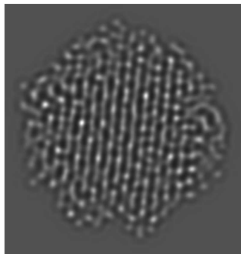
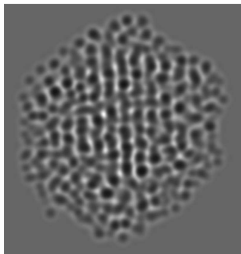
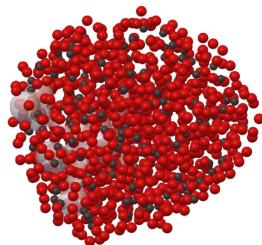
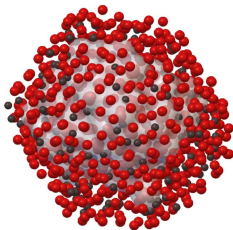
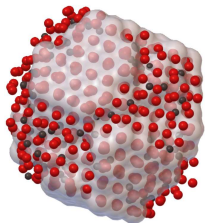
Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts

Feng Yang¹, Xiao Wang², Daji Zhang¹, Juan Yang¹, Da Luo¹, Ziwei Xu², Jitke Wei³, Jian-Qiang Wang⁴, Zhi Xu², Fei Peng¹, Xuemei Li¹, Ruoming Li¹, Yihan Li¹, Meihui Li¹, Xuedong Bai¹, Feng Ding² & Yan Li¹



Crystalline facets is unlikely under growth condition for Ni-C alloy

Does a liquid phase visible experimentally ?



High diffusivity should make it invisible

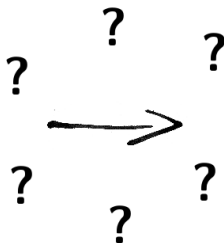
Experimental parameters

Catalyst: type, size, state

Precursor: type, pression

Temperature

Time



CNT structure

Diameter/Length

Number of walls

Helicity

Defaults density

V. Jourdain and C. Bichara, Carbon, **58**, 2 (2013)

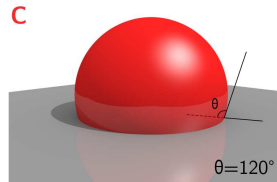
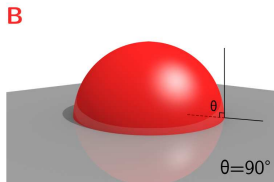
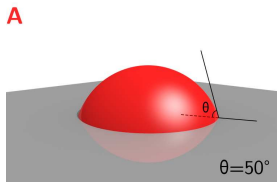
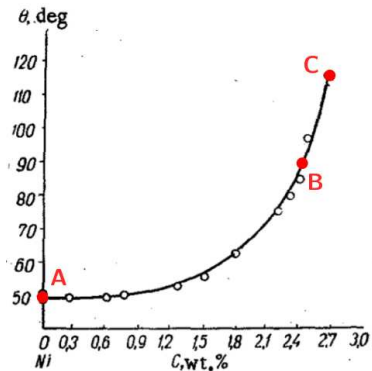
Effect of C solubility on wetting macroscopic Ni drop on graphite

Pure Ni wets graphite : $\theta = 50^\circ$

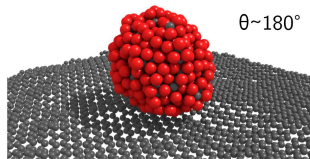
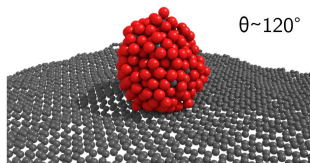
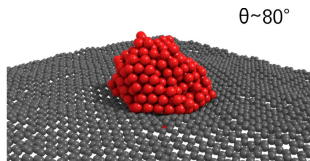
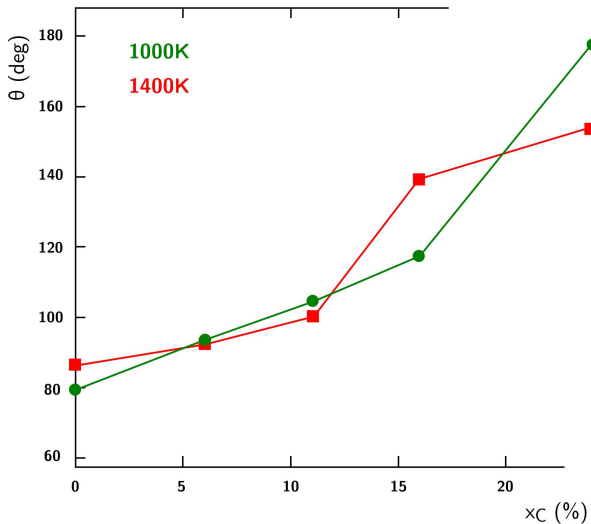
$x_C > 2.5\%$: $\theta = 90^\circ$

Same for Fe, Co

Y. V. Naidich et al., Powder Metall. Met. Ceram. 10, 45 (1971)



Effect of C solubility on wetting Ni NP drop on graphene



Effect of carbon solubility on wetting NP on SWCNT (10,7)

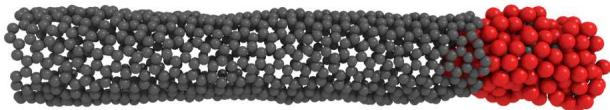
C concentration 0%

Low μ_C



C concentration 10%

Medium μ_C



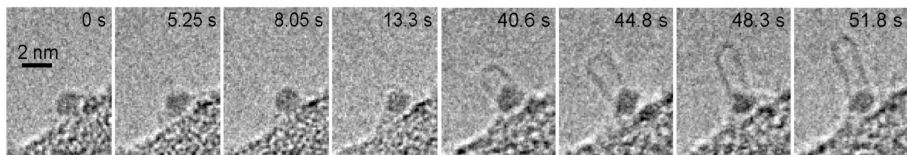
C concentration 24%

High μ_C



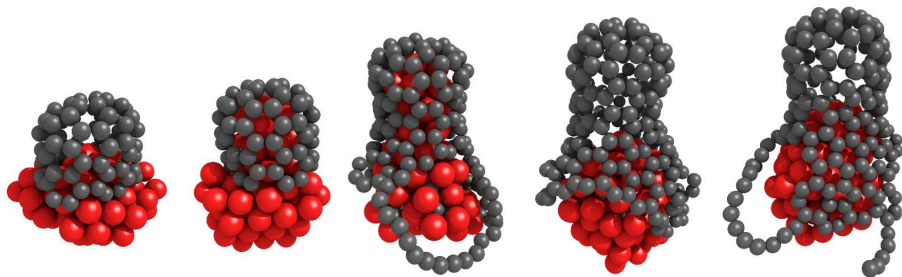
Modélisation croissance CNT

Focus on CCVD (Catalyst Chemical Vapor Deposition)



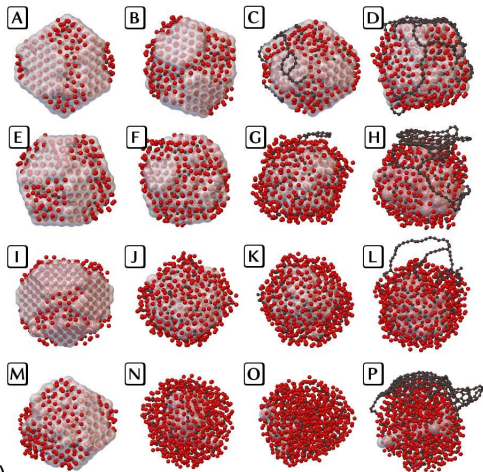
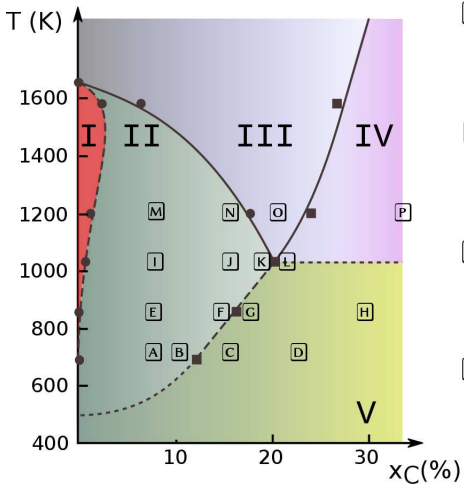
Yoshida et al., *Nanolett.* **8**, 2088 (2008)

Growth simulation



M. Diarra et al., *Phys. Status Solidi B* **249**, 2629 (2012)

Wulff 807 atoms :



Applications



Canatu

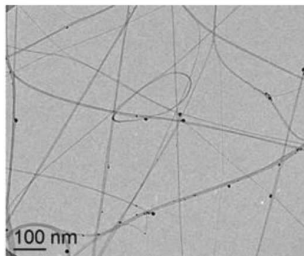
<http://www.canatu.com/>



Indium tin oxide (ITO) used in touch screen

ITO became **expensive** (price x10 in 10 years)

SWCNT is a good candidate for ITO replacement



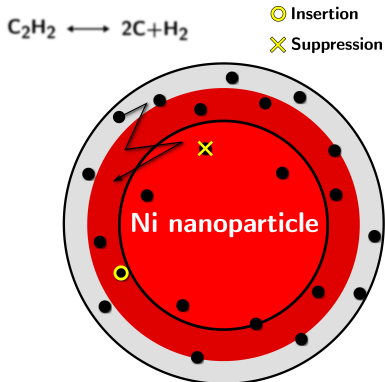
Monte Carlo simulations

Mimic complex CVD reaction : Neglect thermochemistry \leftrightarrow **Implicit** carbon precursor

BEGIN Monte Carlo loop

- particle insertions
- particle suppressions
- Canonical moves, relaxation

END Monte Carlo loop



Standart Monte Carlo Metropolis relaxed the system

