



Simulation atomistique des solides cristallins à température finie

Marc Hayoun

Laboratoire des Solides Irradiés

École Polytechnique – CEA – CNRS UMR 7642

marc.hayoun@polytechnique.edu



GDR Mod Mat — 21-22 février 2013



Laboratoire des Solides Irradiés

- Sciences des matériaux soumis à une excitation électronique
 - calcul des spectres d'excitation électronique
 - calcul de l'interaction electron-phonon
 - interaction laser-solide
 - Simulation atomistique en sciences des matériaux et nano-objets
 - Défauts dans les matériaux et contrôle des propriétés physico-chimiques par les défauts
 - vieillissement des matériaux sous irradiation
 - irradiations pour sonder la matière (supraconducteurs)
 - Nanostructuration par irradiation, matériaux innovants
-
- SIRIUS : Système d'Irradiation pour l'Innovation et les Utilisations Scientifiques (accélérateur d'e⁻)
 - CIMEX : Centre Interdisciplinaire de Microscopie Électronique de l'Ecole Polytechnique (X)



Plan

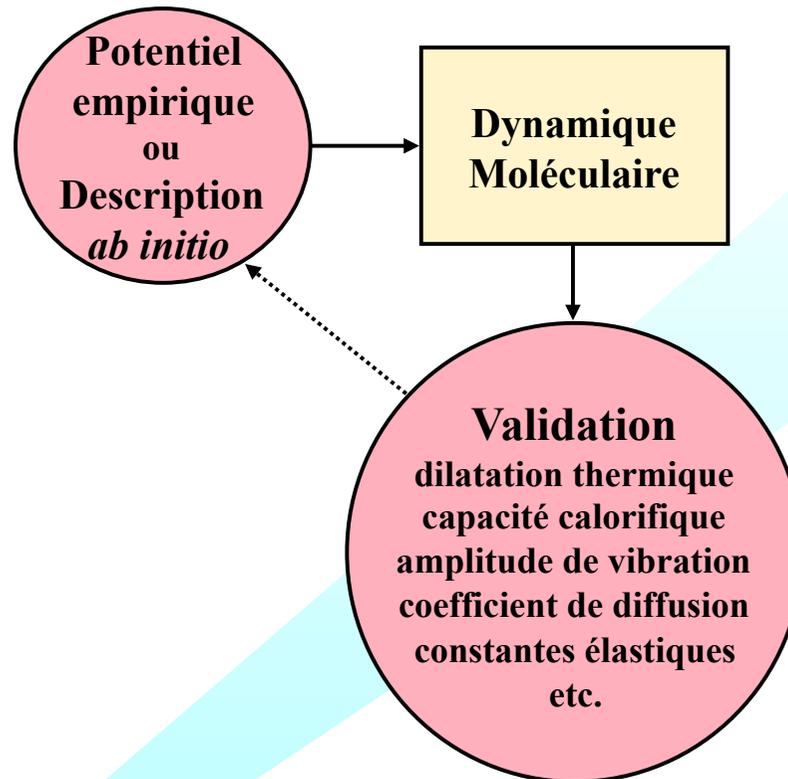
1. Introduction
2. Croissance homoépitaxiale de MgO/MgO(100)
3. Effets quantiques par dynamique moléculaire
4. Spectroscopie IR de nanoparticules de MgO



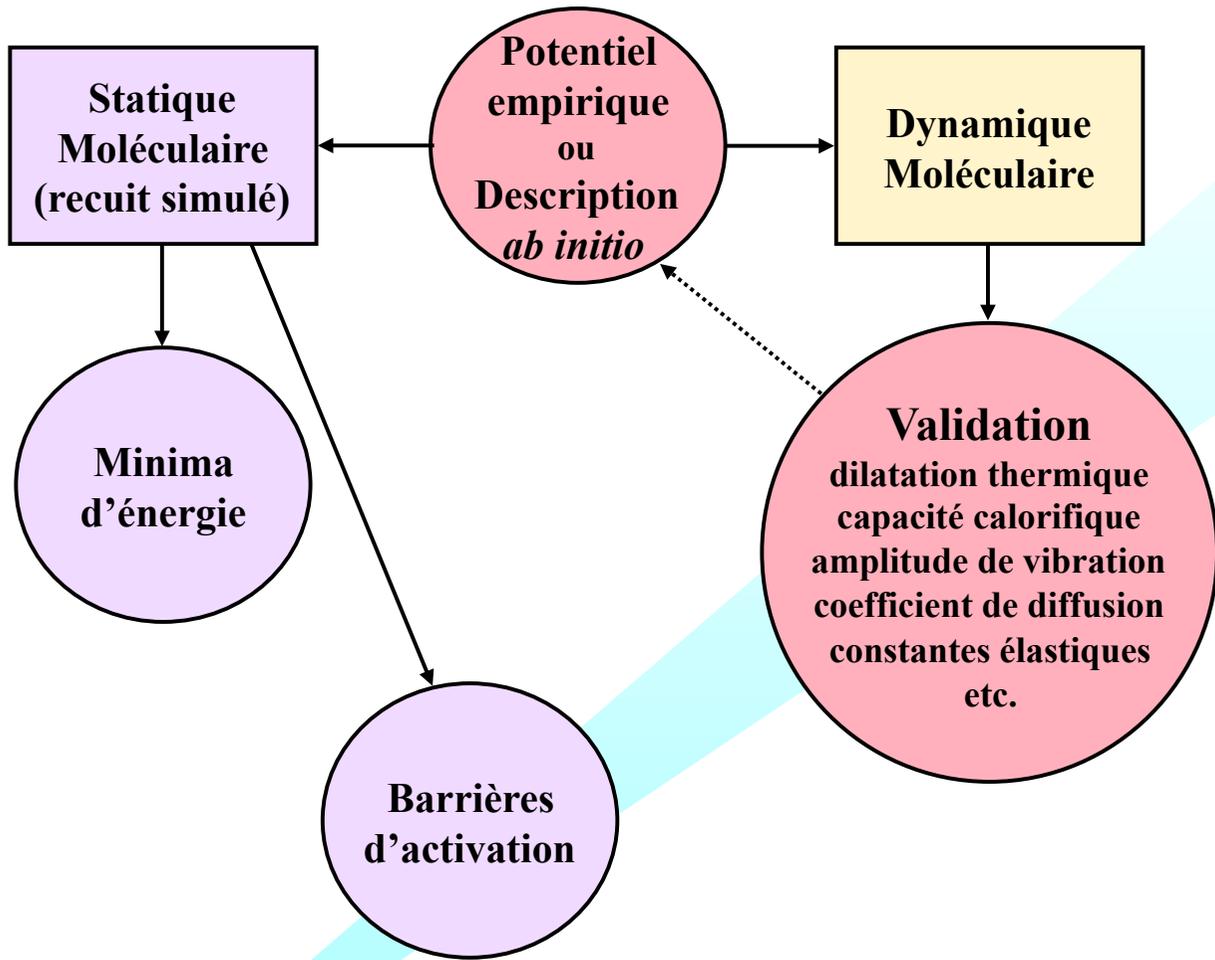
1. Introduction



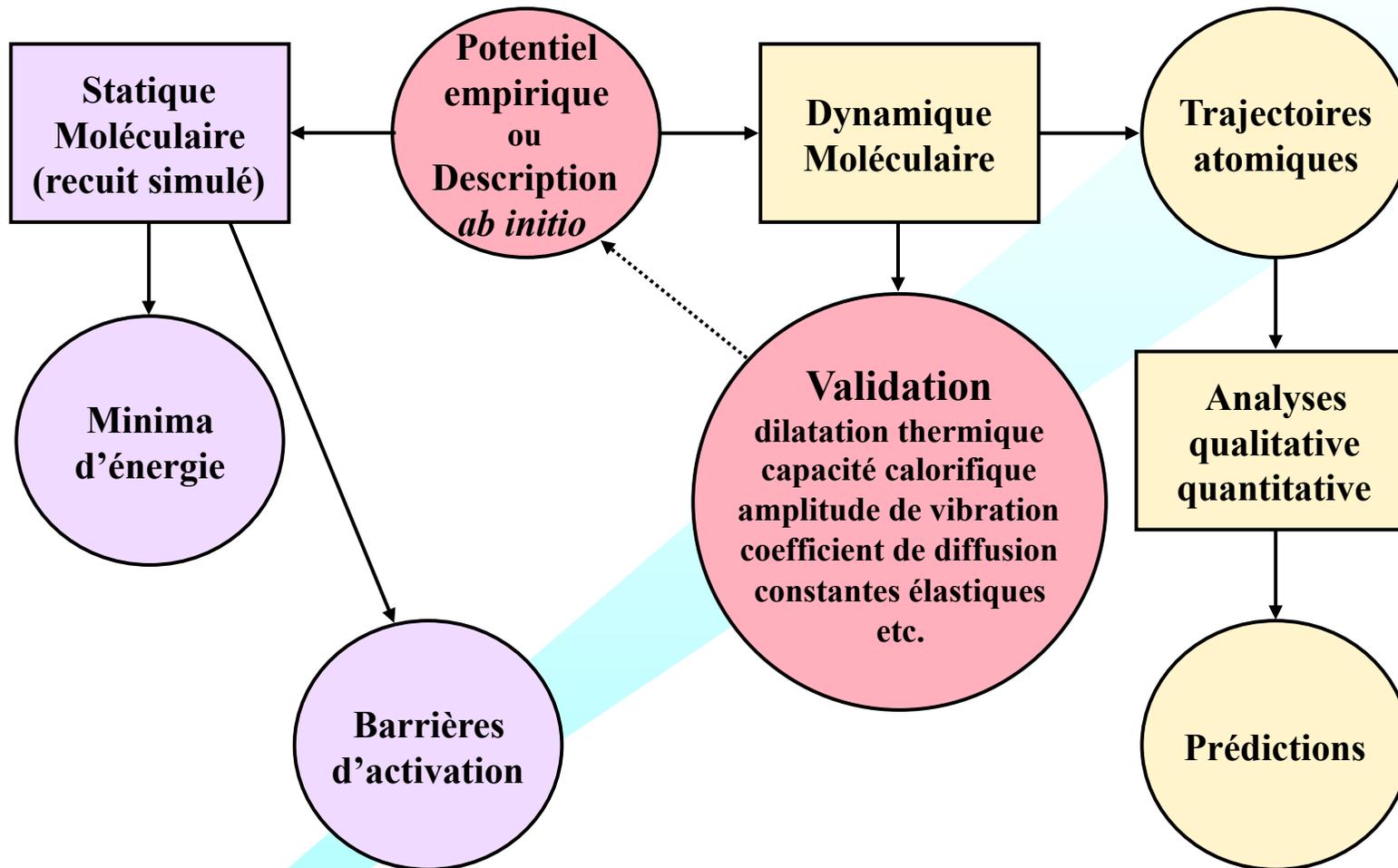
Approche Atomistique en Physique des Matériaux



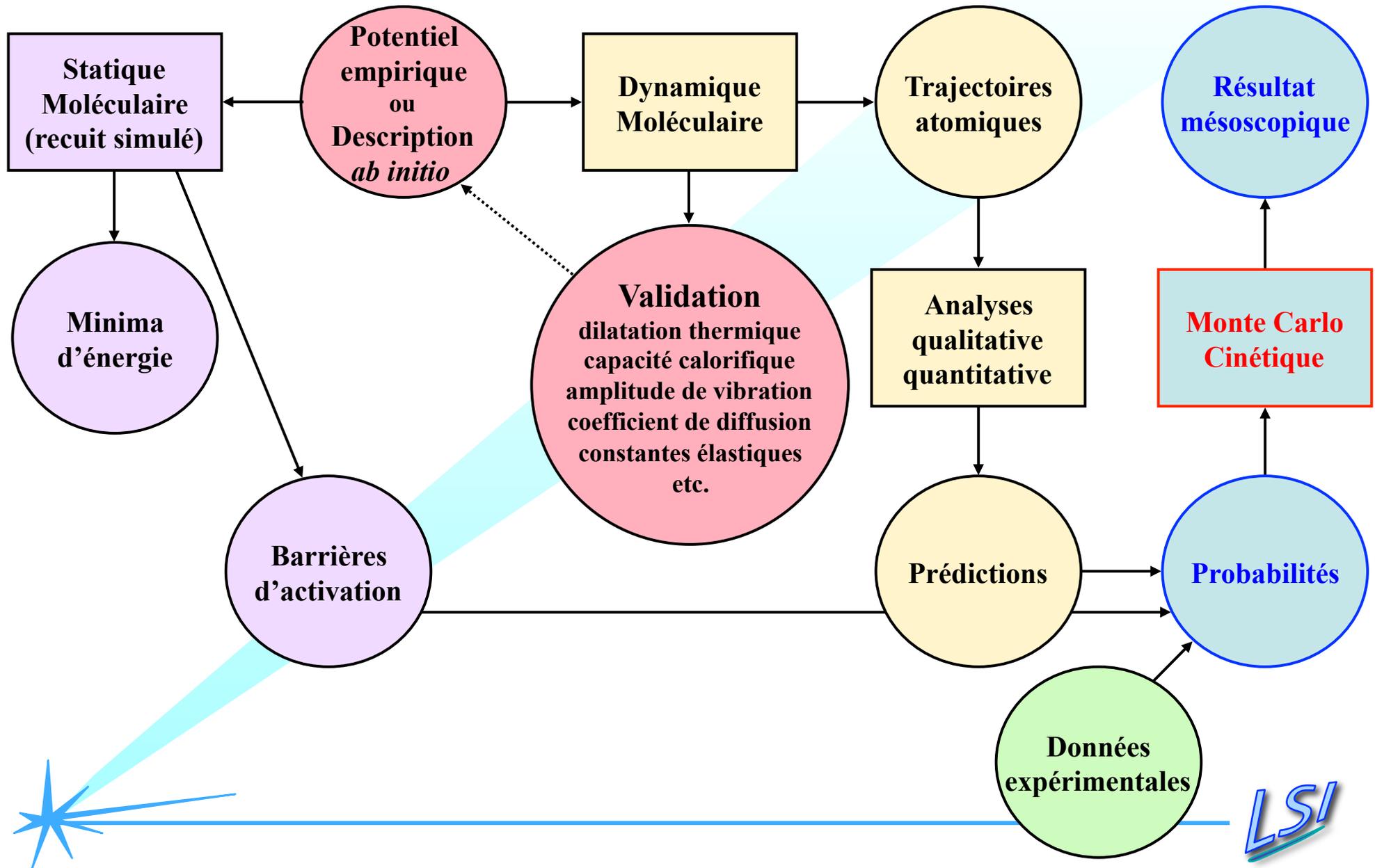
Approche Atomistique en Physique des Matériaux



Approche Atomistique en Physique des Matériaux



Approche Atomistique en Physique des Matériaux



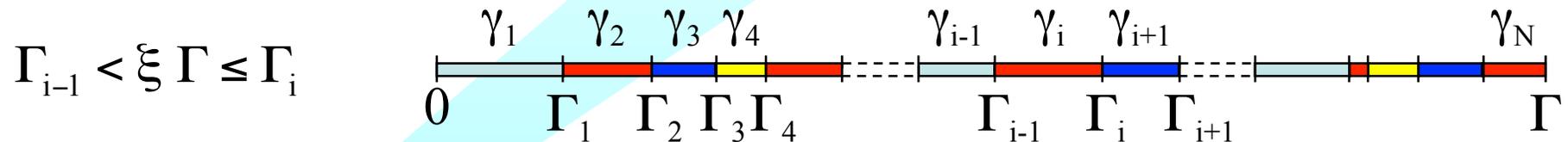
Principe du MCC (algorithme du temps de résidence)

Réseau Rigide

Événements discrets indépendants

Chaque événement est modélisé par un processus de Poisson

1. Mise à jour de la liste des N événements possibles de fréquences γ_i
2. Calcul des fréquences cumulée $\Gamma_i = \sum_{j=1}^i \gamma_j$ pour $i = 1, \dots, N$; $\Gamma_N = \Gamma$
3. Tirage d'un nombre pseudo-aléatoire $\xi \in [0,1]$ pour choisir l'événement i



4. Réalisation de l'événement i
5. Tirage d'un nombre pseudo-aléatoire $\xi \in [0,1]$ pour calculer le temps t
 $t \leftarrow t + \Delta t$ avec $\Delta t = -\frac{\text{Log}(\xi)}{\Gamma}$
6. Retourner à l'étape 1



2. Croissance homoépitaxiale de MgO/MgO(100)

Ekaterina Antoshchenkova, Fabio Finocchi (INSP),
Grégory Geneste (CEA/DAM), Marc Hayoun



Diffusion de MgO_{ads} : énergies d'activation à $T=1000$ K

événement	E_a (eV)
rotation de Mg	0.35
échange de Mg	0.28
rotation de O	0.46
saut moléculaire	0.54
« downward » diffusion	0.00
rotations (Mg et O) en bord de marche	0.05
rotation de Mg \Rightarrow $(\text{MgO})_2$	0.06
rotation de Mg \Rightarrow $(\text{MgO})_4$	0.18



Diffusion des lacunes : énergies d'activation à T=1000 K

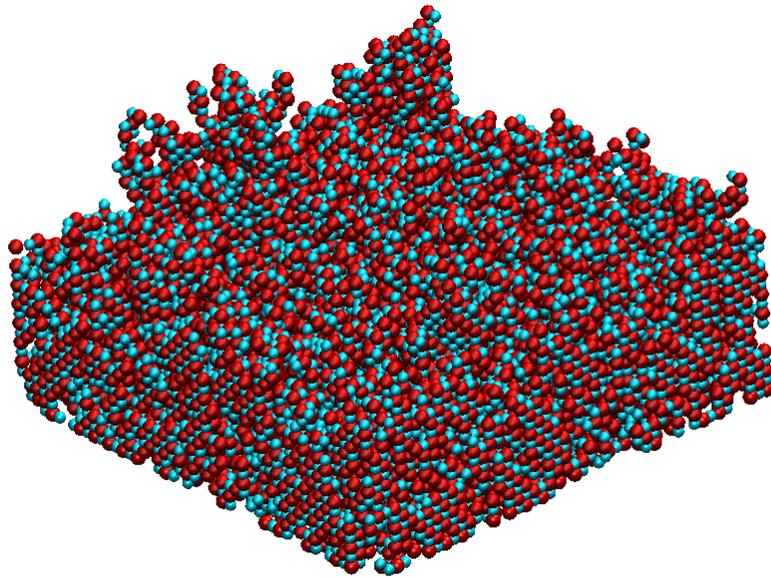
événement	O - E_a (eV)	Mg - E_a (eV)
sur les terrasses		
10NN → 6NN	0.41	0.34
6NN → 3NN	0.09	0.20
3NN → 1NN	0.09	0.10
4NN → 3NN	0.44	0.38
aux bords des marches		
4NN → 3NN	0.62	0.59
3NN → 1NN	0.01	0.01



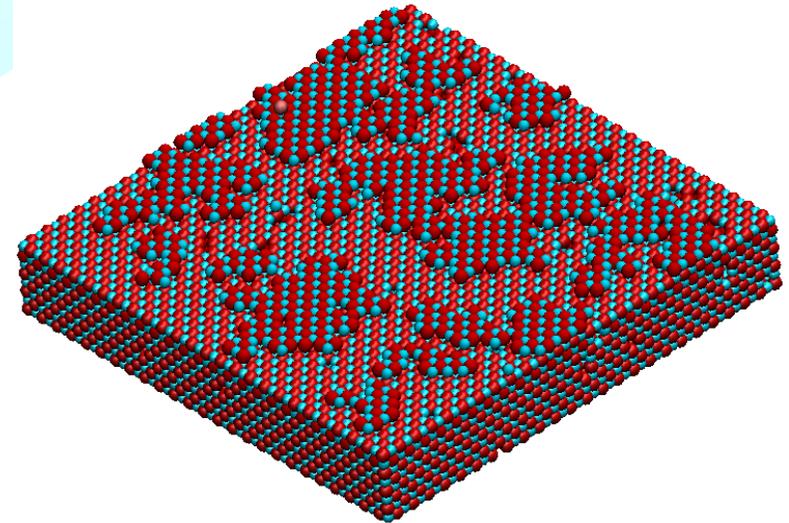
Croissance épitaxiale de MgO/MgO(100)

Croissance = dépôt + diffusion admolécules + diffusion adlacunes
Probabilités des phénomènes élémentaires
Simulation directe par Monte Carlo Cinétique

Dépôt de MgO sans diffusion



Dépôt de MgO + diffusion

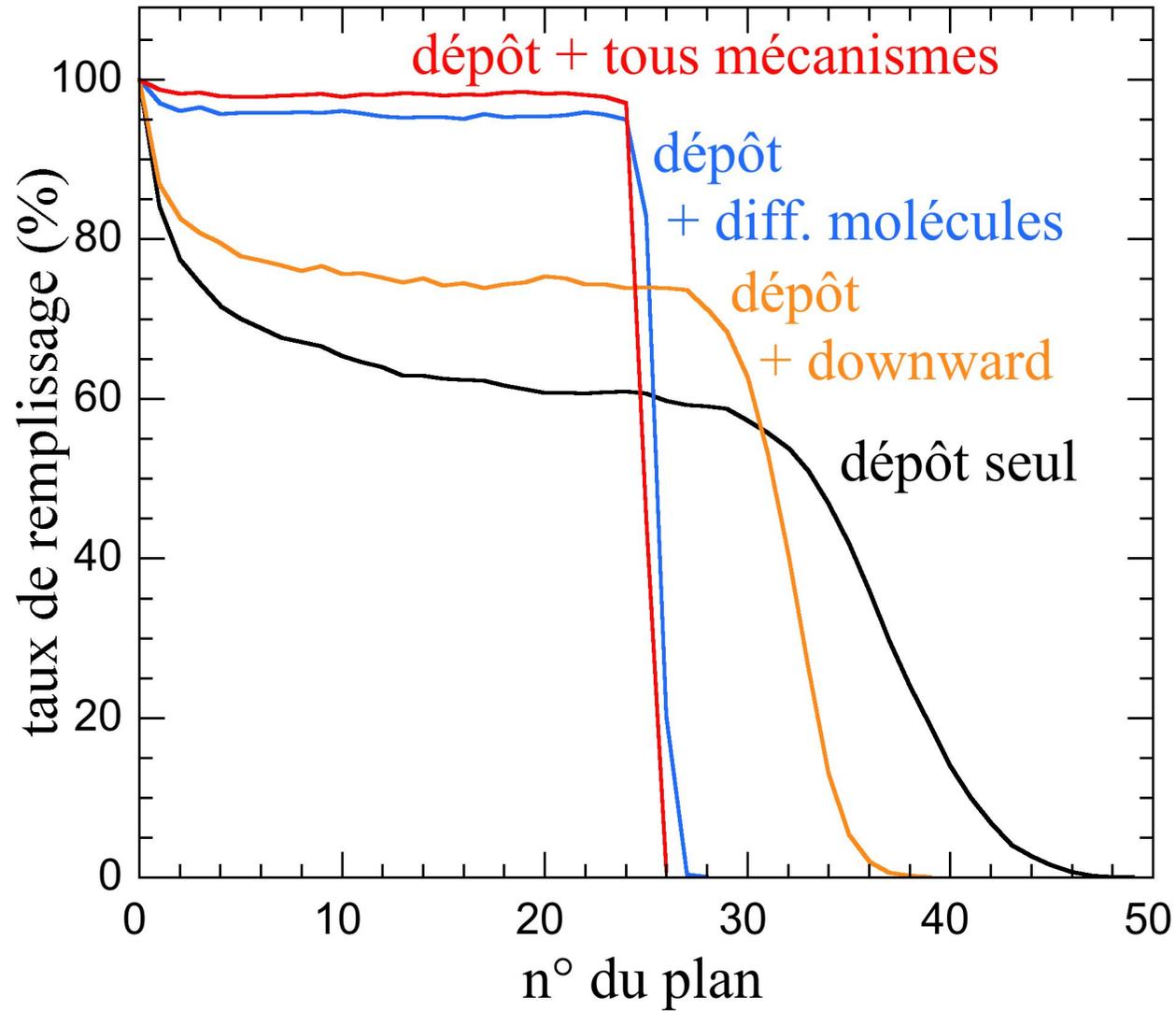


T=1000 K P=10 Torr

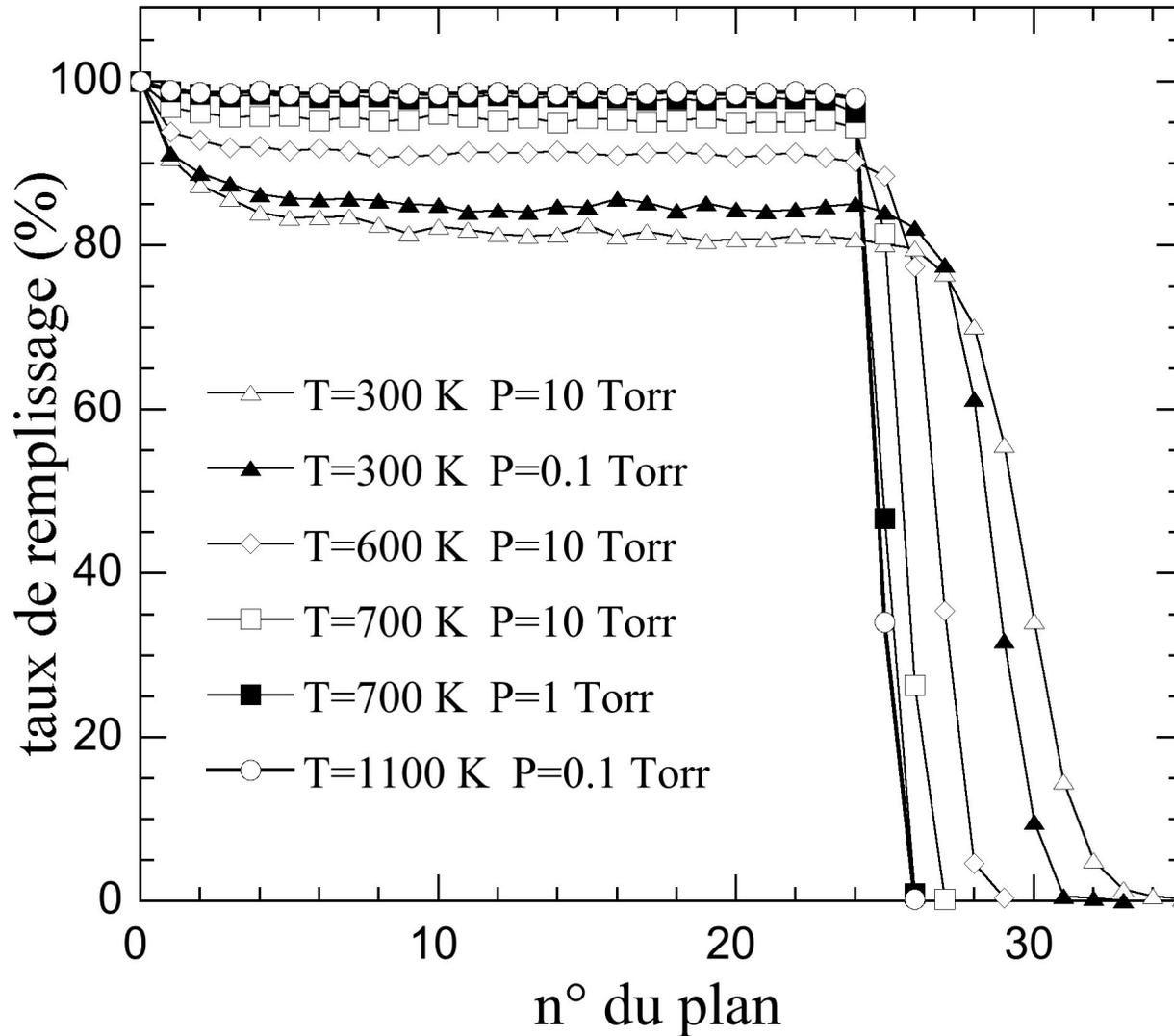
Croissance couche par couche



Influence de la diffusion



Influence de T et P



3. Effets quantiques par dynamique moléculaire

Hichem Dammak (ECP), Yann Chalopin (ECP-CNRS),
Jean-Jacques Greffet (IO), Marine Laroche (IO),
Ekaterina Antoshchenkova, Fabio Finocchi (INSP),
Marc Hayoun



Thermostat « quantique » (NVT) : Quantum Thermal Bath

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{f}_i(t) + \mathbf{R}_i(t) - m \gamma \dot{\mathbf{r}}_i(t)$$

$$\langle \mathbf{R}_i(t) \rangle = 0 \quad \langle \dot{\mathbf{r}}_j(t) \mathbf{R}_i(t + \tau) \rangle = 0 \quad (\tau > 0)$$

$$\gamma \delta t \ll 1$$

Le spectre de la force stochastique est coloré. Sa densité spectrale de puissance, $I_{R_{i\alpha}R_{j\beta}}(\omega)$, est reliée au coefficient de friction par le théorème de fluctuation-dissipation quantique (H.B. Callen, T. A. Welton, Phys. Rev. **83** (1951) 34) :

$$I_{R_{i\alpha}R_{j\beta}}(\omega) = 2 m \gamma \theta(|\omega|, T) \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

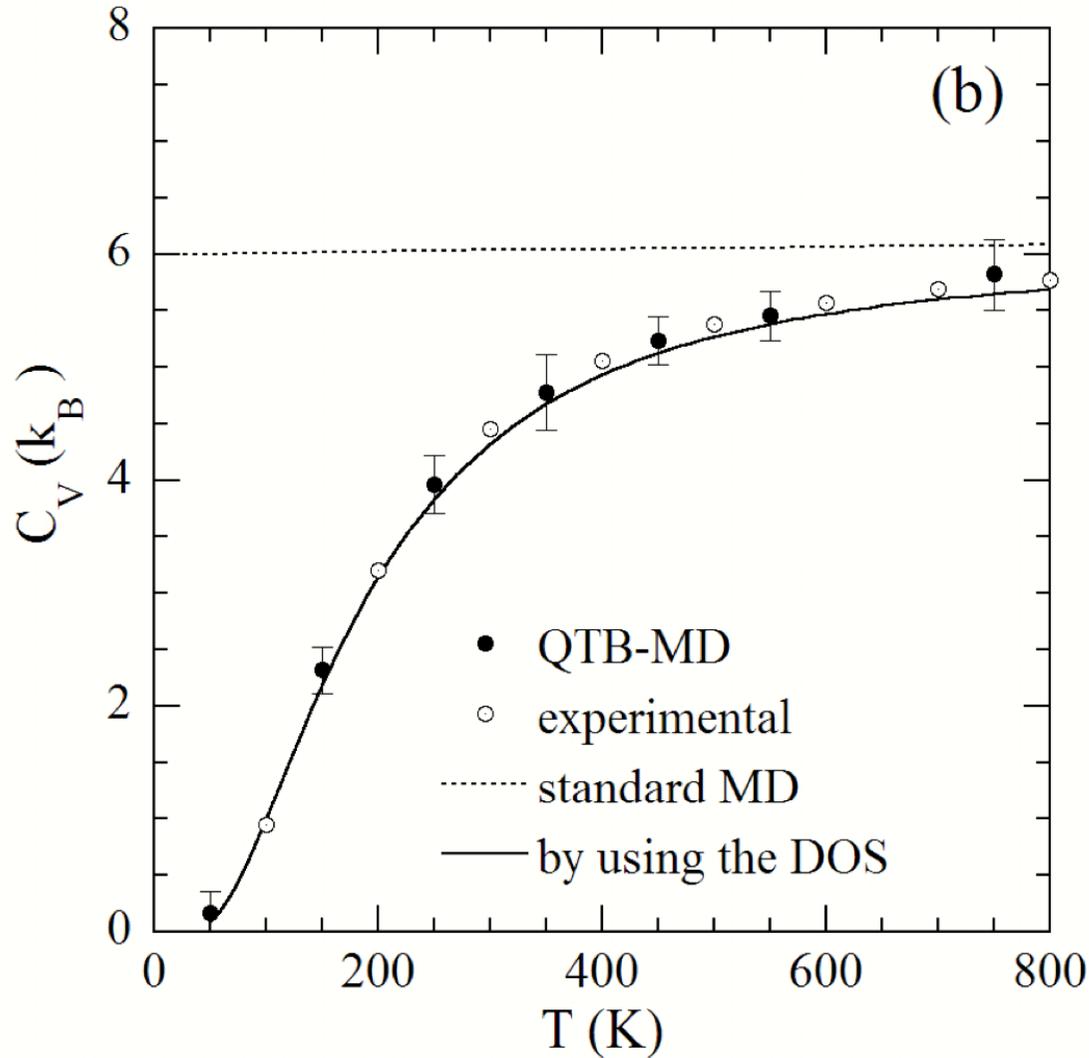
$$\theta(|\omega|, T) = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$$

La fonction de corrélation est donnée par le théorème de Wiener-Khinchin :

$$\langle \mathbf{R}_{i\alpha}(t) \mathbf{R}_{j\beta}(t + \tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{R_{i\alpha}R_{j\beta}}(\omega) \exp(-i \omega \tau) \frac{d\omega}{2\pi}$$



Capacité calorifique = f(T)



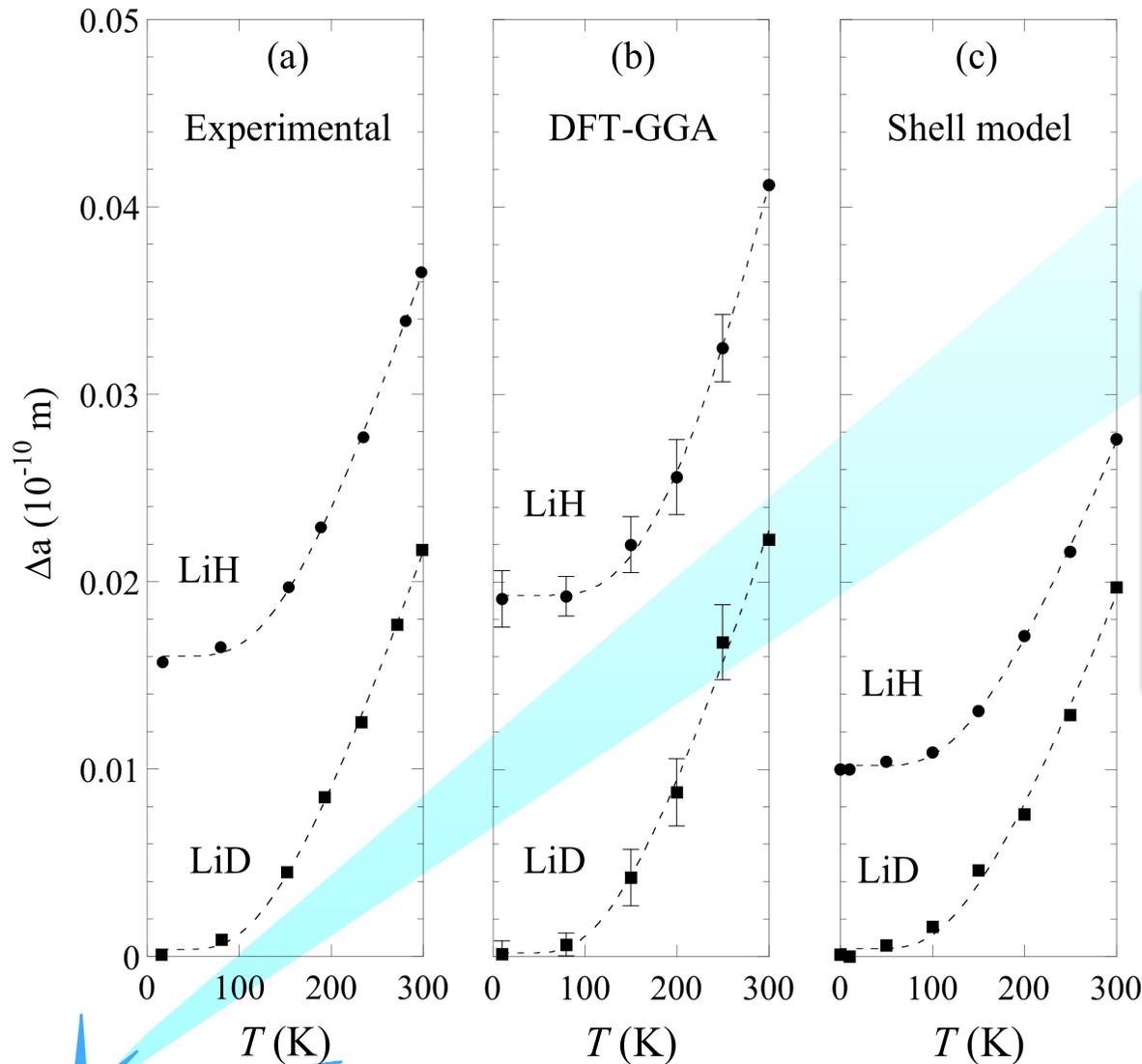
crystal de MgO
potentiel anharmonique

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

température de Debye = 940 K



Effet isotopique sur le paramètre de maille de LiH/LiD



code ABINIT

$$\Delta a = a(T) - a(^7\text{LiD}, T=0)$$

$$\Delta a = A + B / (\exp(T_D / T) - 1)$$

$$\text{Exp. : } a(^7\text{LiD}, T=0) = 4.049 \text{ \AA}$$

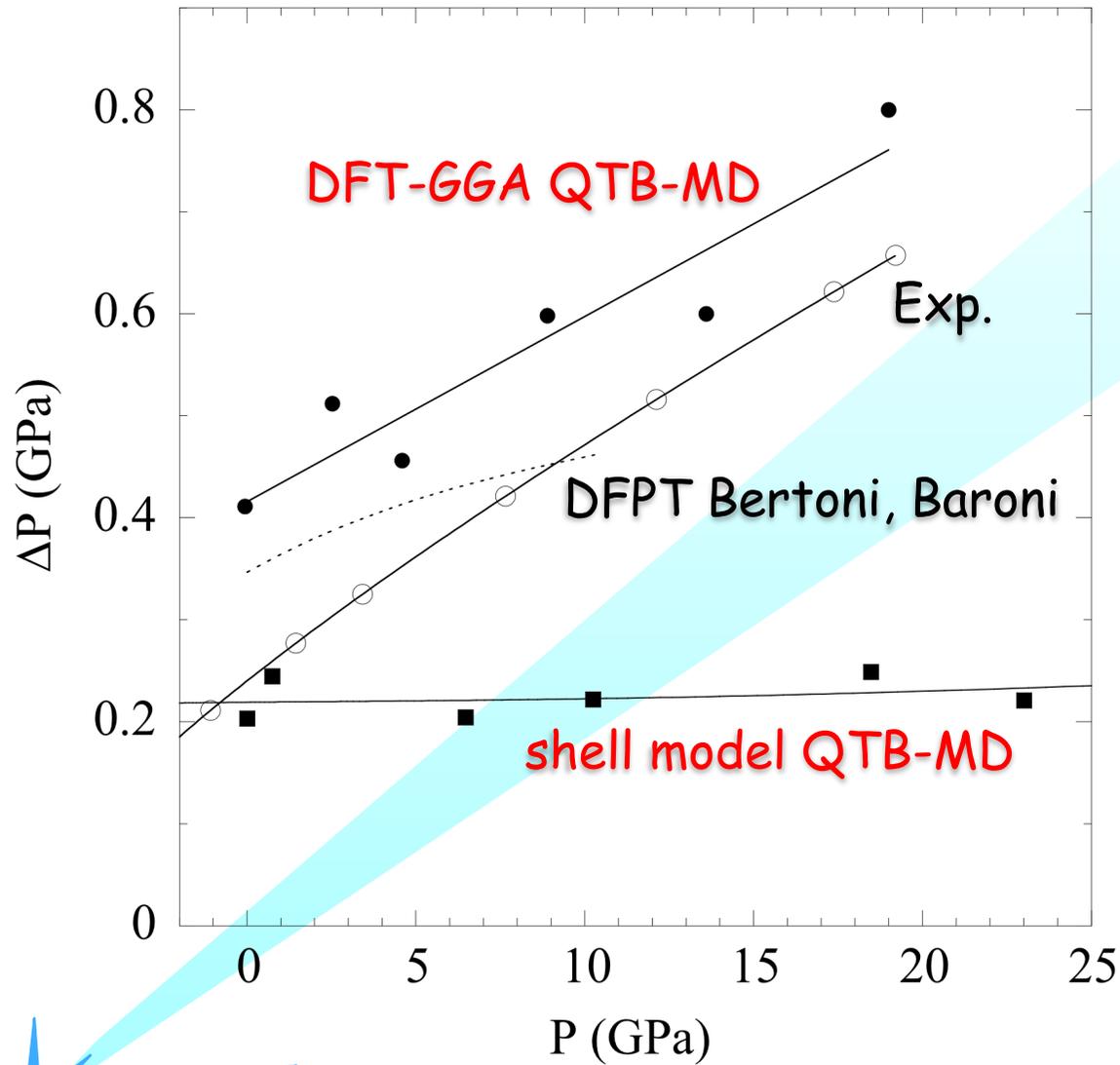
$$\text{DFT-GGA : } a(^7\text{LiD}, T=0) = 4.097 \text{ \AA}$$

$$\text{Shell model : } a(^7\text{LiD}, T=0) = 4.152 \text{ \AA}$$

Effet isotopique
reproduit par QTB-MD
dans les deux cas



Effet isotopique sur la pression – LiH/LiD



$$\Delta P = P(^7\text{LiH}) - P(^7\text{LiD})$$

$$\Delta P = f(P(^7\text{LiD}))$$

DFT-GGA reproduit la pente du déplacement isotopique grâce aux contributions anharmoniques

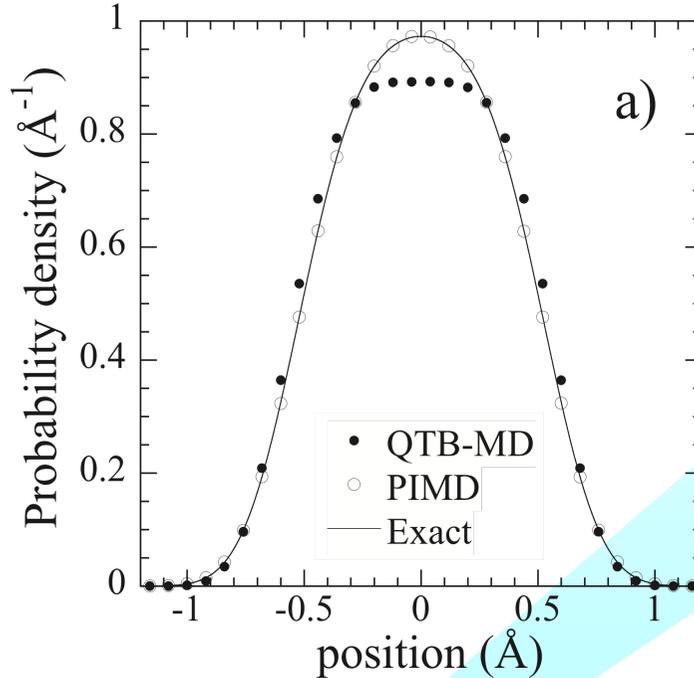
$$\frac{\partial \Delta P}{\partial P} \approx B'_0 \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta B_0}{B_0}$$

DFT - GGA $\approx 4.1 - 1.3$
 Shell $\approx 1.9 - 2.2$

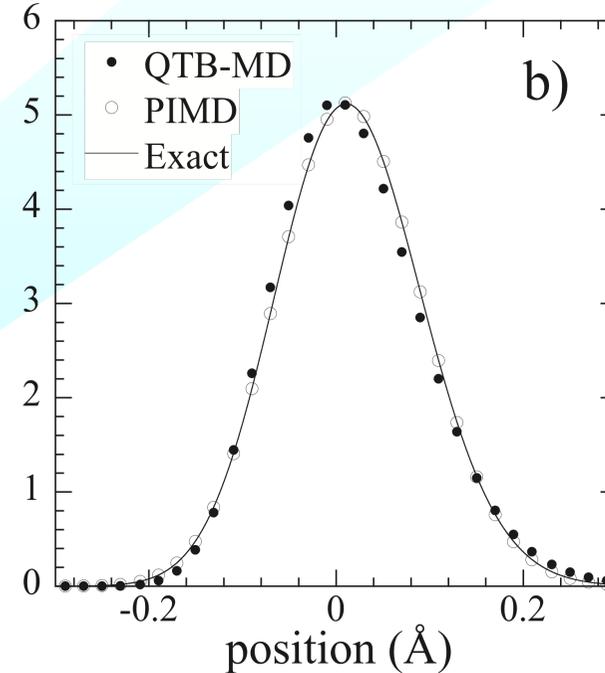


Limitations

potentiel quartique



potentiel de Morse



La QTB-MD est une méthode approchée qui fournit des résultats précis et permet de gagner deux ordres de grandeur en temps de calcul par rapport à la PIMD.

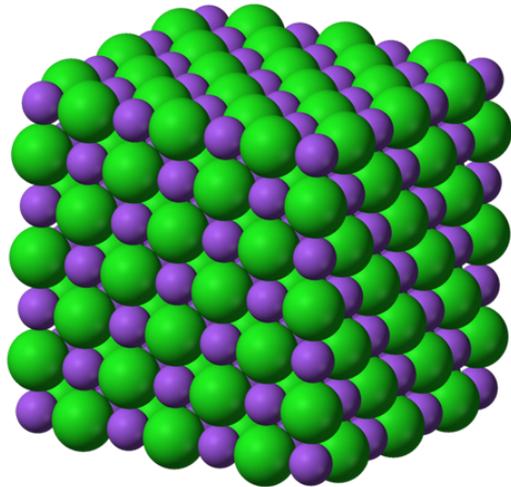


4. Spectroscopie IR de nanoparticules de MgO

Yann Chalopin (ECP-CNRS), Hichem Dammak (ECP),
Mondher Besbes (IO), Jean-Jacques Greffet (IO),
Marc Hayoun

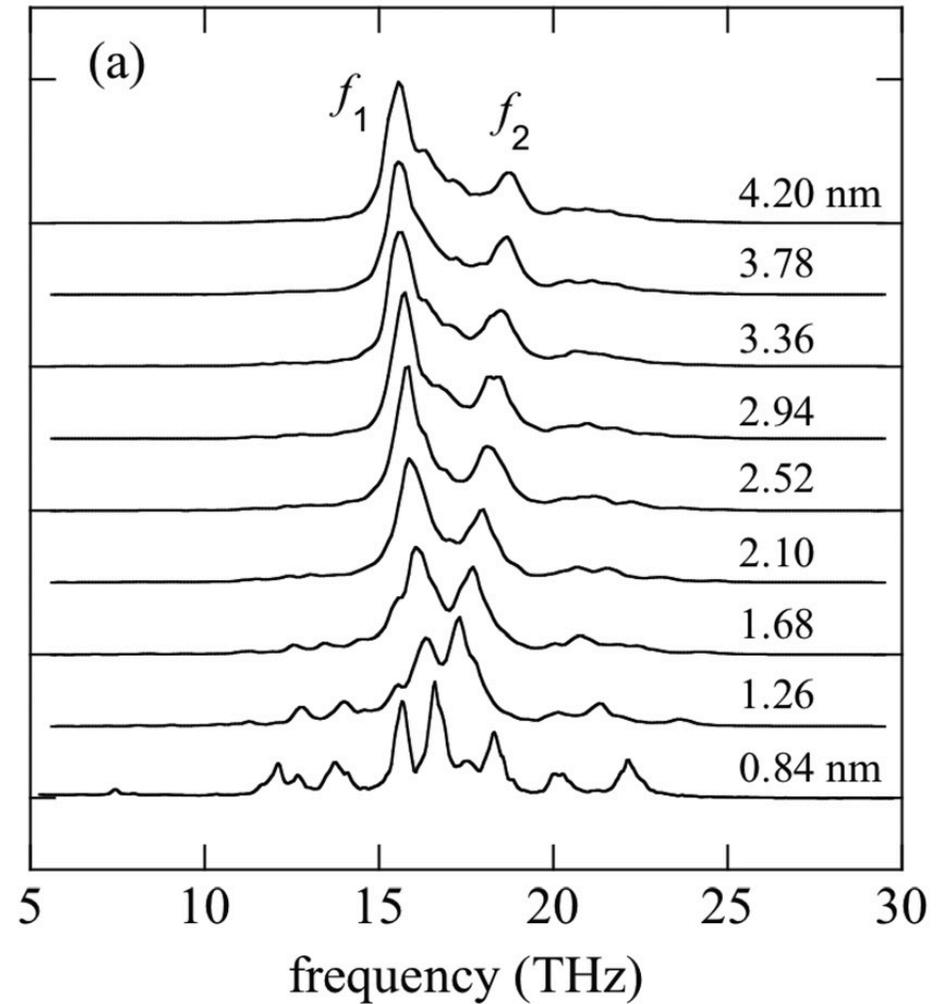


Polarisabilité $\alpha(\omega)$ de nanoparticules de MgO



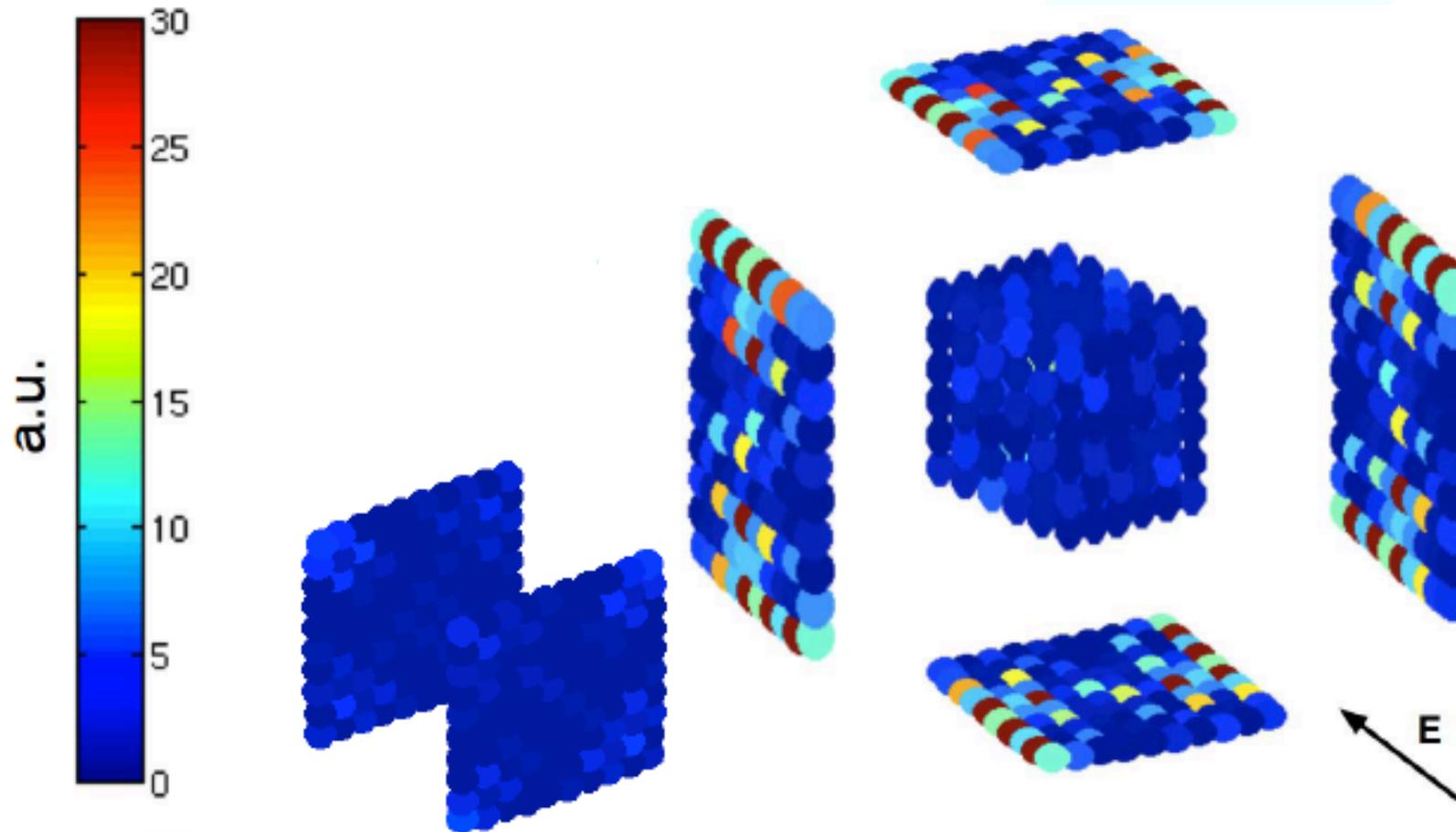
$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3\epsilon_0 V k_B T} \left[\langle \mathbf{p}(0)\mathbf{p}(0) \rangle + i\omega \int_0^\infty \langle \mathbf{p}(0)\mathbf{p}(t) \rangle e^{i\omega t} dt \right]$$



Application d'un champ électrique oscillant à 16 THz

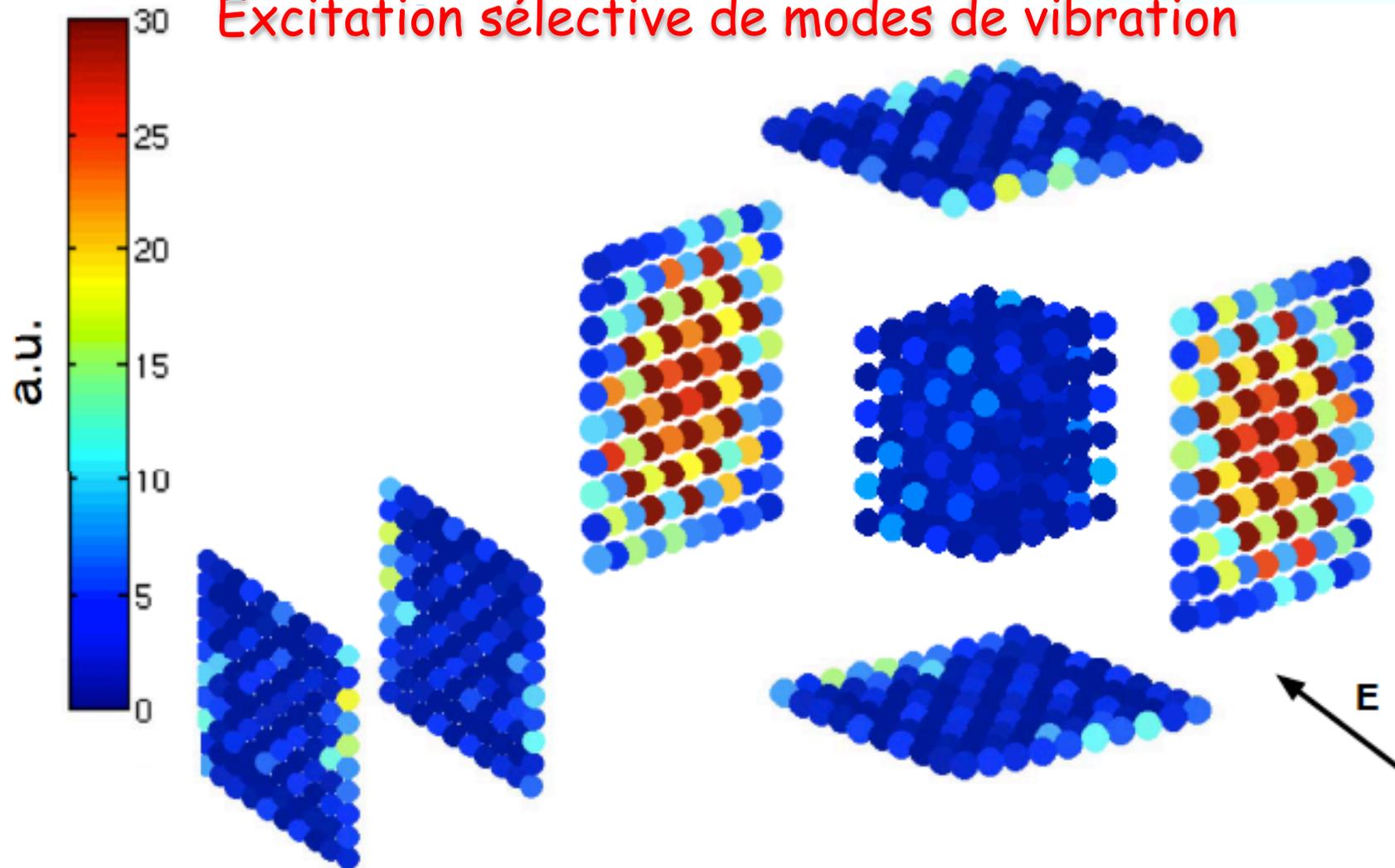
Excitation sélective de modes de vibration



Modes de vibration des arêtes parallèles à E

Application d'un champ électrique oscillant à 18 THz

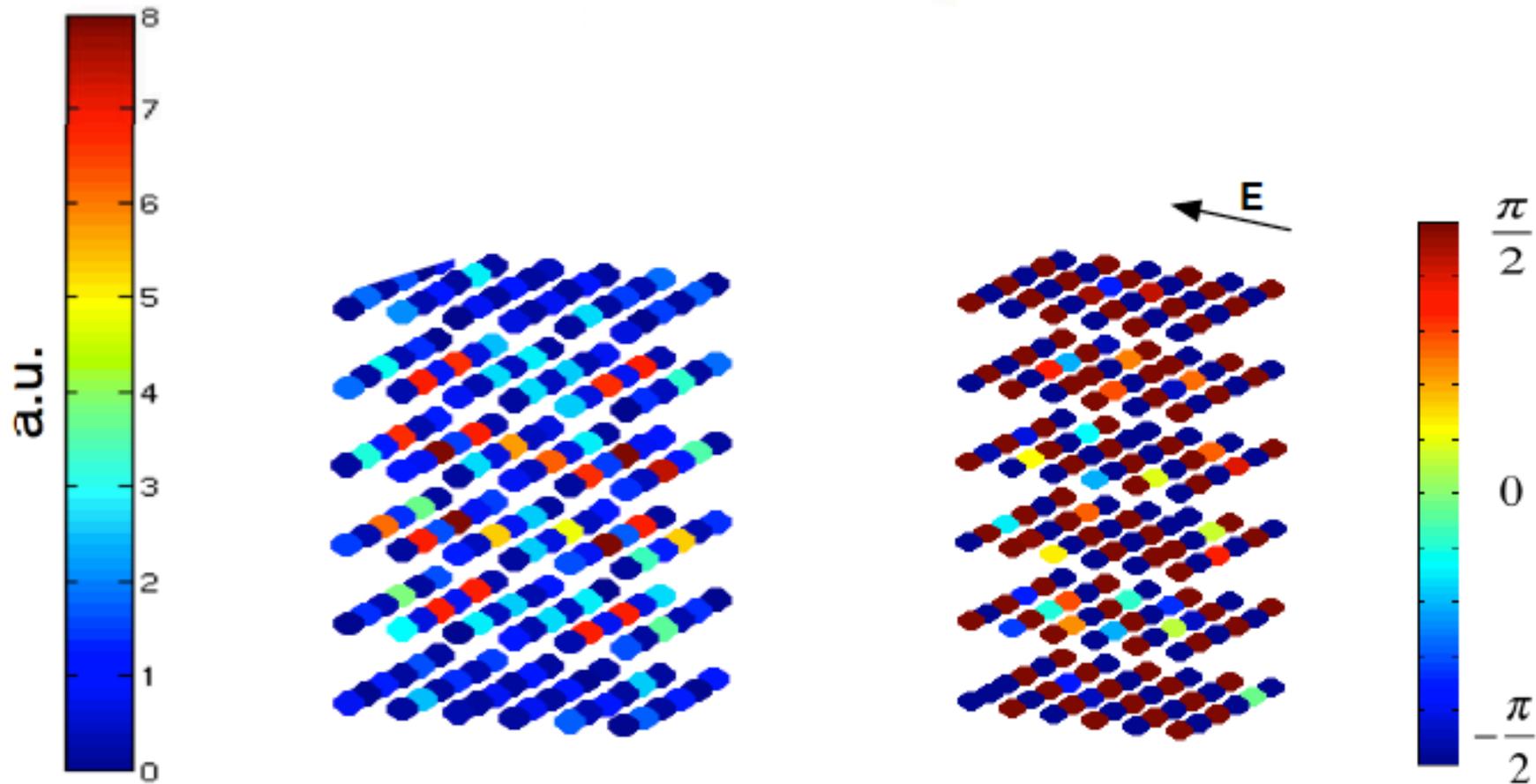
Excitation sélective de modes de vibration



Modes de vibration des plans de surface perpendiculaires à E

Application d'un champ électrique oscillant à 21 THz

Excitation sélective de modes de vibration



Modes de vibration des atomes du volume (polariton)

Merci de votre attention

