

Réunion plénière du GDR ModMat
INSA de Rouen – Université de Rouen Normandie
Maison de l'Université de l'Université de Rouen, Mont-Saint Aignan

Lundi 9 janvier 2017

13h-13h30 Accueil des participants

Session 1: [Surfaces et interfaces](#)

13h30-13h50 D. Ghader, [A. Khater](#) « **The PFMT - DNLCPA theory for the ballistic magnonics transport across cobalt-gadolinium alloy nanojunctions between cobalt leads** »

13h50-14h10 [H. Bulou](#), M. Chong, G. Reecht, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull « **Optical properties of single-molecule junctions** »

14h10-14h30 [É. Gaudry](#), J. Ledieu, M.-C. de Weerd, R. Diehl, V. Fournée « **Structural and electronic properties of C60 on complex intermetallic surfaces** »

14h30-14h50 [A. Vaugeois](#), H. Zapolsky, R. Patte « **Quasiparticle approach to grain boundaries phenomena** »

14h50-15h10 [N. Salles](#), N. Mousseau, N. Richard et A. Hémerlyck « **Coupler les méthodologies ARTn et DFT : Une nouvelle approche méthodologique pour la compréhension de la croissance de l'oxyde de silicium** ».

15h10-15h30 [F. Vurpillot](#), S. Parviainen, D. Zanuttini, N. Rolland, C. Hatzoglou « **Modélisation de l'évaporation par effet de champ** »

Pause Café

16h00-16h20 V.B. Nguyen, [M. Benoit](#), N. Combe et H. Tang « **Prédiction des morphologies de nanoparticules de Co à partir de calculs DFT des interactions surface-ligands** »

16h20-16h40 A. Front, J. Creuze, B. Legrand, G. Trégliat, [C. Mottet](#) « **Ordering and Surface Segregation in Miscible Nanoalloys: case of Co-Pt, PdAu, Pd-Pt** »

Session 2 : Alliages et cristallisation

- 16h40-17h00 F. Berthier, J. Creuze et B. Legrand « **Mais que cache donc un diagramme de phases** »
- 17h00-17h20 F. Baras et O. Politano « **Ondes, cristallisation et processus exothermiques dans les alliages métalliques : une approche par dynamique moléculaire** »
- 17h20-17h40 G. Hachet, A. Oudriss, A. Metsue, G. Oum, M. Huger et X. Feaugas
« **Influence de l'hydrogène sur les mécanismes élémentaires de plasticité du nickel : contribution de l'hydrogène aux propriétés d'élasticité** »
- 17h40-18h00 A. Metsue, G. Hachet, A. Oudriss et X. Feaugas
« **Solubilité et diffusion de l'hydrogène dans le nickel monocristallin par calculs ab-initio** »
- 18h00-18h20 A. Saúl « **Interactions magnétoélastiques dans $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$: un système de dimères de Cu orthogonaux agissant comme un pantographe** »

20h DÎNER

Mardi 10 janvier 2017

- 8h40-9h00 M. Markov, G. Barbarino, G. Kané, G. Fugallo, J. Sjakste, and N. Vast « **Phonon-phonon interactions in semiconductors and in bismuth, and their effect on the electronic and thermal transport.** »
- 9h00-9h20 M. David, D. Monceau, D. Connétable « **Approche multi-échelle de l'influence des impuretés sur la solubilité de l'oxygène dans le nickel.** »
- 9h20-9h40 H. Dammak, Fabien Briec, M. Hayoun « **Méthodes récentes pour étudier les effets quantiques sur les propriétés : Application au composé BaTiO_3** »
- 9h40-10h00 F. Pietrucci, M. Saitta « **A new topological approach for transformations of matter** »
- 10h00-10h20 G. Demange, H. Zapolsky, R. Patte « **3D phase field modeling of snowflakes growth** »

Pause Café

Session 3: [Matériaux sous irradiation](#)

11h00-11h20 [T. Schuler](#), D. Trinkle, P. Bellon, R. Averback « **Conception de solutions solides résistantes à l'irradiation par addition d'impuretés** »

11h20-11h40 A. Jay, N. Mousseau, M. Raine, [N. Richard](#), A. Hémerlyck et V. Goiffon
« **Caractérisation des cascades de déplacement dans le silicium par couplage entre dynamique moléculaire classique et ART-Cinétique** »

11h40-12h00 [M. Hayoun](#) « **Simulation de la dissolution sous irradiation de nanoparticules d'or et de la diffusion protonique dans une double pérovskite.** »

12h00-12h20 S. Maillard, R. Skorek, G. Martin, G. Carlot, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus, B. Dorado « **Approche multi-échelle pour l'étude du comportement des gaz de fission dans l'oxyde d'uranium en irradiation** »

Déjeuner

13h50-14h10 [I. Cheik Njifon](#), M. Freyss « **Modélisation par calcul de structure électronique de propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans l'oxyde mixte d'actinides (U,Pu)O₂** »

14h10-14h30 [J. Dérès](#), M.-L. David, L. Pizzagalli « **Molecular dynamics simulation of helium density in helium bubbles in covalent materials.** »

Session 4 : [Amorphes et polymères](#)

14h30-14h50 [F. Boioli](#), T. Albaret, A. Tanguy, D. Rodney « **Shear transformation distribution and activation in glasses at the atomic scale** »

14h50-15h10 [G. Roma](#), D. Moodelly, L. Martin-Samos, F. Bruneval
« **Polyethylene as a benchmark for advanced first principles calculations of optical properties of polymers** »

15h10-15h30 [J. Godet](#), C. Furgeaud, L. Pizzagalli, M.J. Demkowicz « **Elastic-perfect plastic behavior in elongated Au-Si core-shell nanowires due to the confinement of the dislocations by a hard amorphous shell** »

Pause Café

16h00-16h30 Discussions et Conclusions

The PFMT - DNLCPA theory for the ballistic magnonics transport across cobalt-gadolinium alloy nanojunctions between cobalt leads

D. Ghader^(a) and A. Khater^(b)

(a) *Université du Maine, 72085 Le Mans, France*

(b) *American University of the Middle East, Eqaila, Kuwait*

A potential alternative to electronics-based information technology is the magnonics-based one, exploiting spin waves (SW) on magnetic micro- and nano-scale systems, the SW constituting the information carriers in magnonic devices (Kruglyak and Hicken 2006; Demokritov and Slavin 2013). This promising approach to information-processing is a rapidly growing domain, with emphasis on fundamental research and applications to use specific magnetic properties, for example quantum spin-orbit effects, and investigate key elements, as magnonic waveguides, emitters, magnonic crystals (Krawczyk and D. Grundler 2014, and nanojunctions (Khater *et al.* 2011, Ghader and Khater 2016).

The present communication presents the theory for ballistic SW transport across ultrathin iron-cobalt magnetic alloy nanojunctions $\dots\text{Co}[\text{Co}_c\text{Gd}_{1-c}]_n[\text{Co} \dots$, where n is the number of alloy atomic planes between cobalt leads. Our developed PFMT-DNLCPA theory yields primary results for the first time, for the quantum ballistic magnonic transmission, and reflection and absorption spectra, at these nanojunctions.

The theory of the dynamic non-local coherent potential approximation (DNLCPA) and the phase field matching theory (PFMT) are fully integrated for our purpose. The DNLCPA method a scattering potential for a species element of the alloy, in an otherwise virtual crystal of the alloy itself, as an operator built up from the phase matching of the spin dynamics on the species defect with the spin dynamics of the virtual crystal.

It yields a full description of the dynamics of the spin wave excitations localized on the nanojunction, and their corresponding life-times. The PFMT-DNLCPA results are computed as a function of different nanojunction material configurations. In particular, assisted filtering spectral maxima, characteristic of the configurations, are identified, notably at low frequencies, at microscopic and submicroscopic wavelengths, that shift to higher or lower frequencies by modifying the nanojunction configurations. The results are of particular interest for potential applications in magnonics nanocircuitry.

Acknowledgements: The authors acknowledge QNRF financial support for the NPRP 4-184-1-035 project.

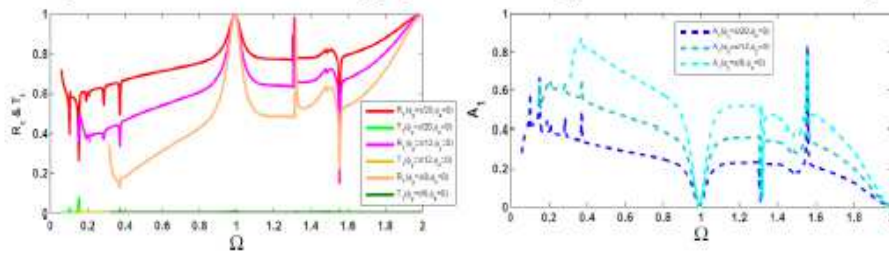


Fig.1: Calculated PFMT- DNLCPA reflection and transmission (left), and absorption (right) spectra, for spin waves incident at varying non-zero angles from the cobalt leads onto the magnetic nanojunction $\dots\text{Co}[\text{Co}_c\text{Gd}_{1-c}]_3[\text{Co} \dots$, for $c = 0.5$, as a function of the spin wave energies in units of $J(\text{Fe-Fe})S(\text{Fe})$ of the iron exchange and its spin value.

References

- S.O. Demokritov and A.N. Slavin, Editors, *Magnonics: From Fundamentals to Applications*, and contributions therein, Springer Verlag Berlin (2013).
- A. Khater, B. Bourahla, M. Abou Ghantous, R. Tigrine, R. Chadli, *Eur. Phys. J. B: Cond. Matter* 82, 53 (2011).
- M. Krawczyk and D. Grundler, *J. Phys.: Cond. Matter* 26, 123202 (2014).
- V.V. Kruglyak and R.J. Hicken, *J. Mag. Mat.* 306, 191 (2006).
- D. Ghader and A. Khater, to be published (2016).

Optical properties of single-molecule junctions

H. Bulou, M. Chong, G. Reecht, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue du Loess 67034 Strasbourg Cedex (France)

Institut Parisien de Chimie Moléculaire

UMR 8232 CNRS-Université Pierre et Marie Curie, 3 rue Galilée, 94200 Ivry-sur-Seine (France)

The Metal/Molecule/Metal nanojunctions are powerful devices for investigating phenomena involved in the domain of molecular electronics. Nowadays, thanks to the scanning tunneling microscope, it is possible to assemble atoms and molecules for building molecular junctions, to measure and manipulate their electric properties at the nanometric scale[1], and to excite these devices to induce optical transitions from one state to another[2]. In addition, molecular junctions are suitable systems for theoretical investigations with *ab initio* methods, since both size (few thousands atoms) and characteristic timescale of optical phenomena occurring (picoseconds) are accessible to the current high performance computing systems, allowing for a direct comparison to experiment.

In this talk, I will present density functional theory (DFT) and time-dependent DFT results concerning a single-molecule light-emitting diode, composed of a thiophene- and porphyrine-based molecule grafted between two gold electrodes, a device recently developed in our laboratory [2,3]. The electric current crossing the nanodiode acts as a local source for molecular excitations (Figure 1). We will focus on the emission spectra of such a device, paying particular attention to the vibronic transitions occurring in the nanojunction.

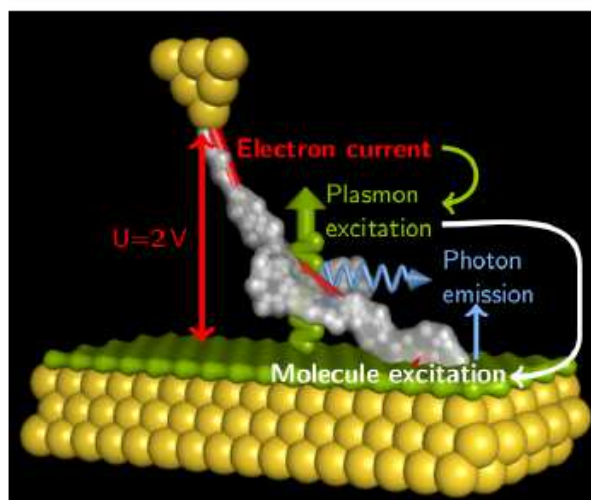


Figure 1: Light emission process in a molecular junction.

[1] G. Schull, Y. J. Dappe, C. Gonzalez, H. Bulou, and R. Berndt, *Nano Letters* 11, 3142-3146 (2011).

[2] G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y. J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.* 112, 047403 (2014).

[3] M. C. Chong, G. Reecht, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.* 116, 036802 (2016).

Structural and electronic properties of C_{60} on complex intermetallic surfaces

É. Gaudry¹, J. Ledieu¹, M.-C. de Weerd¹, R. Diehl², V. Fournée¹

¹ Institut Jean Lamour, UMR7198 CNRS - Univ. Lorraine, Parc de Saurupt, Nancy, France

² Department of Physics, Penn State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA

Self-assembly of molecular films on metal surfaces has become one of the most exciting fields in surface science today. This is motivated by a great interest from a fundamental viewpoint but also for potential applications in the field of molecular sensors, photovoltaics or molecular electronics.

Here, we focus on C_{60} deposited on complex intermetallic (complex IMCs) surfaces. The surface unit cells of these substrates are large, often much larger than the one of coinage metals usually used for self-assembly studies. The distances between the most preferred adsorption sites on complex IMCs surfaces can then be of the same order of magnitude as the molecular size (1 to 3 nm), e.g. they are compatible with the distance minimizing intermolecular interactions. Complex IMCs surfaces also present specific local atomic arrangements, allowing symmetry matching between 5-fold adsorption sites and molecular pentagonal rings for instance.

In this work, the structural and electronic properties of C_{60} on three complex IMCs surfaces ($Al_{13}Co_4(100)$ [1], $Al_9Co_2(001)$ [2], 5-fold surface of i-AlPdMn [3]) are investigated. Favorable adsorption sites are determined and rationalized. Charge transfers between the molecule and the substrate are qualitatively evaluated. These results then provide information about molecular thin films. The full occupancy of the most stable adsorption sites explains the superstructures observed on the i-AlPdMn quasicrystalline surface and $Al_9Co_2(001)$. The quasi-ordered structure observed on $Al_{13}Co_4(100)$ can also be explained by C_{60} adsorption at the strongest adsorption sites. However, these sites are too far apart compared to the distance minimizing the intermolecular interactions, resulting in some disorder in the film structure at a local scale.

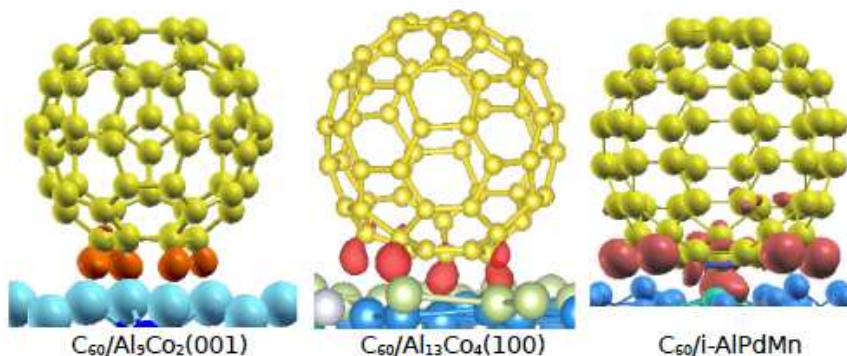


Fig. : Charge deformations for C_{60} adsorbed on complex intermetallic surfaces

[1] V. Fournée, É. Gaudry, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **28** (2016) 355001

[2] J. Ledieu, É. Gaudry, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **91**, 155418 (2015)

[3] V. Fournée, É. Gaudry, *et al.*, *ACS Nano*, **8**, 3646-3653 (2014)

Quasiparticle approach to grain boundaries phenomena

A. Vaugeois, H. Zapolsky and R. Patte

Normandie Université, ROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

Grain boundaries are common defects in crystalline materials and play a major role in determining their physical, mechanical, electrical, and chemical properties. Also, modeling the segregation of solute atoms at grain boundaries (GBs) in steels is of great importance for the prediction of lifetimes of service materials. In order to study either solute/impurity segregation or relaxation of GBs under a vacancy flux, the equilibrium atomic configurations of the GBs (with desired geometry) must be first obtained. Therefore, thousands of initial configurations should be tested in order to determine the lowest-energy ones. In this paper, we show that it is now possible to avoid such a heavy and time-consuming work by using a new formulation of the atomic density function (ADF) model, quasiparticle approach, introduced in Ref. [1]. It will be shown that this method, when applied to modeling of GBs, gives atomic scale configurations very close to the equilibrium ones. In Fig.1 structural units composition in some $[110]$ tilt grain boundaries are presented.

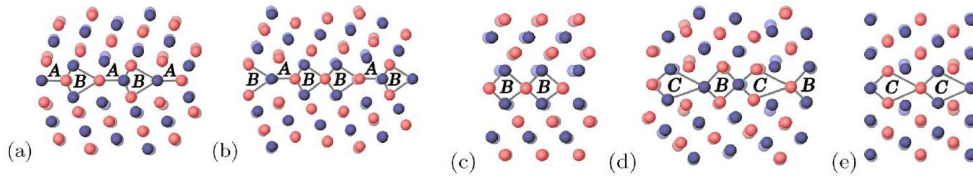


Figure 1 (Color online) Structural units in $[110]$ tilt GBs modeled by the quasiparticle approach (a) 38.94° (b) 50.48° (c) 70.53° (d) 93.37° and (e) 109.53°

Using the quasiparticle approach the segregation of interstitial atoms at tilt grain boundaries has been also simulated. It is shown that this method is able to capture main characteristics of grain boundaries phenomena.

1. M. Lavrskyi, H. Zapolsky, A.G. Khachatryan , NPJ Computational Materials, January 2016

**Coupler les méthodologies ARTn et DFT :
Une nouvelle approche méthodologique pour la compréhension de la croissance de l'oxyde de silicium**

Nicolas Salles¹, Normand Mousseau², Nicolas Richard³ et Anne Hémercyck¹

¹ LAAS CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

² Université de Montréal, Département de Physique

C.P. 6128, succursale Centre-ville H3C 3J7 Montréal Canada

³ CEA, DAM, DIF, Bruyères-le-Châtel, F-91297 Arpajon, France

La formation de l'interface entre la silice amorphe et le silicium cristallin par oxydation thermique a été intensivement étudiée depuis les années 60 dans le cadre des développements des Transistors Métal-Oxyde-Semi-conducteur (MOS) ([1] et les références associées). Malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques, les premiers stades de croissance de l'oxyde de silicium sont encore mal compris et nécessitent de nouvelles approches fondamentales [2] pour obtenir des indices sur les mécanismes locaux de croissance notamment à l'interface Si/SiO₂. Au-delà de l'intérêt technologique, la formation de l'interface Si/SiO₂ est considérée comme un système modèle pour comprendre la chimie menant à la croissance d'un oxyde amorphe sur un substrat cristallin.

Afin d'apporter un nouveau point de vue sur les mécanismes de croissance lors de la formation de l'interface, nous utilisons la méthode Activation Relaxation Technique nouveau (ARTn) [3] que nous avons couplée avec un code de DFT, ici VASP [4]. ARTn permet d'explorer la SEP (Surface d'Energie Potentiel) et de déterminer les états de transition, i.e. les différentes configurations possibles et leur barrière d'énergie correspondante en utilisant l'algorithme de Lanczos. Cette méthode a déjà été utilisée pour étudier l'oxydation thermique du silicium à travers un potentiel empirique [5] et d'autres systèmes à partir de calculs *ab initio* (SIESTA [6], Big-DFT [7]) démontrant ainsi l'apport de la méthode pour la simulation de la formation d'interface hétérogène. L'utilisation de la DFT ici permet de décrire au mieux la chimie complexe aux interfaces.

Ce couplage effectif ARTn/DFT nous permet de mettre en évidence la relation entre la cinétique des mécanismes d'oxydation du silicium et la contrainte à l'interface à l'aide d'un modèle de Keating [8] pour quantifier localement la contrainte. Nous identifions des mécanismes de diffusion de l'oxygène non envisageables énergétiquement à de faibles recouvrements qui deviennent favorables pour l'évolution du système quand le recouvrement est suffisamment élevé [9]. A ce stade de recouvrement, l'énergie de contrainte emmagasinée à l'interface devient suffisamment grande pour favoriser les diffusions des atomes à l'interface Si/SiO₂. Ces diffusions relâchent alors la contrainte accumulée dans le système.

De plus afin de couvrir de larges échelles de temps et de tailles de systèmes, ces mécanismes locaux de croissance ont été implémentés dans un code de Monte Carlo Cinétique OXCAD [10] spécialement conçu pour simuler l'oxydation thermique.

REFERENCES:

- [1] "Fundamental aspects of silicon oxidation", editor: Y. J. Chabal, Springer Series in Materials Science, Springer (2001).
- [2] D. Hojo, N. Tokuda, and K. Yamabe, Thin Solid Films 515, 7892 (2007); A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani and Y. J. Chabal, Phys. Rev. B 79, 035317(2009).
- [3] G. T. Barkema and N. Mousseau, Phys. Rev. Lett. 77, 4358 (1996); R. Malek and N. Mousseau, Phys. Rev. E 62, 7723 (2000); E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genevèse, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet, J. Chem. Phys. 135, 034102 (2011).
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169(1996); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [5] P. Ganster, L. K. Béland and N. Mousseau, Phys. Rev. B 86, 075408 (2012).
- [6] F. El-Mellouhi, N. Mousseau and Pablo Ordejón, Phys. Rev. B 70, 205202 (2004).
- [7] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau and P. Pochet, J. Chem. Phys. 135, 034102 (2011).
- [8] S. Lee, R. J. Bondi and G. S. Hwang, J. Appl. Phys. 109, 113519 (2011)
- [9] N. Salles, N. Richard, N. Mousseau and A. Hémercyck, soumis dans J. Chem. Phys.
- [10] A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani and G. Landa, Surf. Sci. 603, 2132 (2009).

Modélisation de l'évaporation par effet de champ

François Vurpillot, Stefan Parviainen, David Zanuttini, Nicolas Rolland, Constantinos Hatzoglou

Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

Au cours des vingt dernières années, des percées majeures dans le développement de la sonde atomique tomographique (ou Atom Probe Tomographie -APT) ont fait de cet instrument de nanoanalyse un compagnon indispensable pour le scientifique des nanomatériaux. Un exemple phare est l'utilisation de la technique en nanoélectronique. Les dispositifs de la nano-électronique sont maintenant analysés de façon routinière [1] [2] notamment grâce au développement des sondes atomiques à laser pulsées [3] [4], et à électrode locale [7] [8] [9]. Cependant, l'exactitude de la mesure à l'échelle locale (erreurs de composition, ou erreurs de localisation) est souvent mise en doute lorsque des structures très complexes sont observées à une échelle proche de l'atome. Les hypothèses et les algorithmes développés pour reconstruire l'image sont restés très proches de celles développées au stade précoce de la technique [10, 11]. Même si des tentatives ont été faites pour proposer des recettes plus évoluées, la rétroprojection sur une surface d'échantillon hémisphérique est encore couramment utilisée [8].

Dans un échantillon hétérogène constitué de plusieurs phases avec des comportements d'évaporation différents, la séquence d'évaporation est fortement non uniforme. Il en résulte une forme de surface complexe non hémisphérique, qui à son tour donne lieu à des artefacts lors de la reconstruction. Améliorer la reconstruction en sonde atomique nécessite une compréhension correcte du processus d'imagerie. Dans ce but, des approches de modélisation numérique ont été développées depuis 15 ans. Les ingrédients injectés de ces outils de modélisation sont liés à la physique de base du mécanisme d'évaporation de champ. L'interaction entre la nature de l'échantillon et la structure de l'échantillon analysé et les artefacts d'image reconstruits ont poussé à être progressivement plus sceptiques sur le protocole de reconstruction standard. Les artefacts de reconstruction ont d'abord été postulés, puis démontrés par des simulations numériques, et ils sont maintenant directement démontrés expérimentalement [2] [8].

Afin de combler l'écart entre l'approche de modélisation et l'expérience, plusieurs voies parallèles sont suivies, de l'échelle la plus petite à la plus mésoscopique. Ainsi, les biais de mesure de composition peuvent être compris à travers une approche ab-initio de type post Hartree-Fock, un modèle ad-hoc intégrant le champ de surface autour de l'émetteur ayant été développé. A une échelle plus large, des modèles classiques de dynamique moléculaires mais tenant compte le champ électrique intense de surface sont développés. Ils offrent une visualisation des phénomènes de diffusion de surface qui peuvent biaiser la mesure locale de composition. Enfin à une échelle plus large, des artefacts d'imagerie sont reproduits en modélisant les trajectoires des espèces ioniques produites autour de l'émetteur à effet de champ. La dynamique d'évolution de l'émetteur à l'échelle nanométrique peut être reproduite quant à elle à l'aide de modèles continus de l'échantillon. Une brève revue des modèles utilisés sera présentée. L'approche de modélisation doit être améliorée, afin d'être plus rapide et plus simple, donnant accès à des paramètres directs pour le point de vue expérimental de l'utilisateur de la sonde.

[1] A. K. Kambham, et al., Ultramicroscopy, vol. 111, no. 6, pp. 535-539, mai 2011.

[2] A. Grenier, et al., "Ultramicroscopy, vol. 136, pages 185-192, janvier 2014.

[3] B. Gault et coll., Rev. Sci. Instrum., Vol. 77, no. 4, p. 043705, avr. 2006.

[4] J. H. Bunton, et al., "Microsc. Microanal., Vol. 13, no. 06, pp. 418-427, 2007.

[7] T. F. Kelly et al. Microsc. Microanal. De. J. Microsc. Soc. Un m. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can., Vol. 10, no. 3, pp. 373-383, juin 2004.

[8] D. J. Larson et al., Local Electrode Atom Probe Tomography: A User's Guide. New York: Springer, 2013.

[9] M. K. Miller et R. G. Forbes, Tomographie Atom-Probe: The Local Electrode Atom Probe. New York: Springer-Verlag New York Inc., 2014.

[10] P. Bas et al., "Appl. Le surf. Sci., Vol. 87-88, pages 298-304, mars 1995.

[11] Lefebvre, Vurpillot & Sauvage, Atom Probe Tomography, Put Theory Into Practice, Elsevier, Academic Press, 2016

Prédiction des morphologies de nanoparticules de Co à partir de calculs DFT des interactions surface-ligands

Van Bac Nguyen, Magali Benoit, Nicolas Combe et Hao Tang

CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex

Les nanoparticules (NPs) sont des matériaux fonctionnels importants du fait de leur taille nanométrique. Cette réduction en taille, associée à la composition, à l'orientation des surfaces et à la morphologie contribue à l'exaltation de nombreuses propriétés importantes telles que les propriétés électroniques, magnétiques, catalytiques, optiques, etc. Pour contrôler la morphologie des NPs, de nombreux efforts ont été consacrés à la compréhension de leurs mécanismes de formation et de l'origine de leur stabilité. Parmi les nanoparticules métalliques, le cobalt, avec sa structure hexagonale compact (hcp), est particulièrement intéressant pour la possibilité d'obtenir des nanocristaux de forme "naturellement" anisotrope. Par synthèse chimique en milieu liquide, des NPs de différentes morphologies telles que des disques, des plaques, des bâtonnets, des fils et des cubes ont été obtenues en contrôlant le type de précurseur, de l'agent réducteur, des ligands stabilisants, ainsi que la concentration de ces ligands, la température ou la vitesse d'injection des précurseurs. Même si ces conditions de synthèse ont été rationalisées, les mécanismes à l'origine de ces différentes morphologies ne sont pas encore bien connus.

Dans ce travail, nous avons comparé plusieurs modèles quantitatifs pour la prédiction de la morphologie de NP de Co, basés soit sur l'équilibre thermodynamique de l'état final, soit sur un contrôle par des effets cinétiques. Pour appliquer ces modèles, nous avons tout d'abord calculé, par DFT, les comportements d'adsorption de molécules ligands sur les facettes de différentes orientations du métal. La molécule CH_3COO a été utilisée comme ligand "modèle" et son énergie d'adsorption sur les différentes surfaces de Co a été évaluée en fonction du taux de recouvrement. Les morphologies des NPs de Co prédites par les différents modèles a été comparée à celles obtenues expérimentalement et à d'autres résultats théoriques de la littérature [1]. Nous montrons que la prise en compte des aspects cinétiques est indispensable pour rendre compte de la variété des formes expérimentalement obtenues en fonction de la concentration de ces ligands en solution.

[1] "A simple kinetic model for the prediction of anisotropic Co nanoparticle morphologies stabilized by ligands", V.B. Nguyen, M. Benoit, N. Combe and H. Tang, to be submitted.

Ordering and Surface Segregation in Miscible Nanoalloys: case of Co-Pt, PdAu, Pd-Pt.

A. Front^a, J. Creuze^b, B. Legrand^c, G. Tréglia^a, C. Mottet^a

^aCINaM – CNRS / Aix-Marseille Université, Marseille, France

^bICMMO-SP2M, CNRS / Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Orsay, France

^cSRMP-CEA, DEN, Université Paris-Saclay, Gif-Sur-Yvette, France

e-mail:mottet@cinam.univ-mrs.fr

Nanoalloys are commonly nanoparticles of alloys where both size and composition influence their structures and properties. They represent a very attractive and intensive domain of research¹ from the last ten years. The variety of morphologies and structures as a function of their size is significantly enhanced with the chemical organization of the different species inside the nanoparticles and especially between the surface and the core. Indeed, the surface is the place where segregation potentially occurs, whereas the core is the place where bulk alloy phases with finite size effects can be found. The chemical arrangement at the surface plays a major role in catalysis whereas optical and magnetic effects are sensible to the overall chemical configuration.

From a theoretical point of view, we are interesting in the optimization of the equilibrium atomic and chemical structure not only at zero Kelvin (fundamental state) but also at finite temperature at which the nanoparticles are used (catalysis, magnetic data storage, plasmonic, ...) and for which the knowledge of phase diagrams of nanoalloys is valuable.

Using Monte Carlo simulations in canonical and semi-grand canonical ensembles and tight-binding semi-empirical potentials, we characterized the segregation isotherms and ordering/disordering transitions in nanoalloys comparing different bimetallic systems with increasing miscible tendency from Pd-Pt, to Pd-Au and Pt-Co. Whereas Pd-Pt nanoparticles display a Pd surface and Pt subsurface segregation with a disordered core², Pd-Au system presents a gold surface segregation and core ordering at low temperature³, and the strong ordering tendency of Co-Pt system prevails over surface segregation⁴.

1. R. Ferrando, R. L. Johnston, C. Louis, *PCCP Themed issue: Recent advances in the chemical physics of nanoalloys*, **2015**, 17, 27903.
2. A. De Clercq, S. Giorgio, C. Mottet, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2016**, 28, 064006.
3. B. Zhu, H. Guesmi, J. Creuze, B. Legrand, C. Mottet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 28129.
4. A. Lopes, G. Tréglia, C. Mottet, B. Legrand, *Phys. Rev. B*, **2015**, 91, 035407.

Mais que cache donc un diagramme de phases ?

F. Berthier¹, J. Creuze¹, B. Legrand²

¹ SP2M/ICMMO, Univ. Paris Sud, UMR 8182, Univ. Paris-Saclay, F91405 Orsay.

² CEA, DEN, SRMP, Univ. Paris-Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette.

La thermodynamique d'équilibre des alliages binaires, en particulier le diagramme de phases et l'ordre local, est encore loin d'être bien comprise malgré de très nombreuses études, ceci étant particulièrement marqué quand les deux constituants ont des volumes atomiques très différents. Ainsi en va-t-il du système Au-Ni, dont le diagramme de phases paraît pourtant très simple. Il est caractérisé par une large lacune de miscibilité qui disparaît à $T_c = 1083$ K pour laisser place à une solution solide sur toute la gamme de concentration. Cette apparente simplicité est néanmoins battue en brèche par des études portant sur l'ordre local. Ainsi, certaines études ont montré que le SRO pouvait être de nature hétéroatomique (*i.e.* avec plus de liaisons mixtes Au-Ni que pour une solution solide aléatoire) [1], en contradiction apparente avec la large lacune de miscibilité observée dans le diagramme de phases, généralement associée à un SRO de nature homoatomique (*i.e.* avec plus de liaisons homoatomiques que pour une solution solide aléatoire).

Nous proposons une nouvelle approche énergétique qui permet de séparer les effets dits chimiques de ceux liés à la différence des rayons atomiques (effet élastique ou de taille) [2]. Le système Au-Ni se révèle idéal pour tester cette approche dont l'originalité est d'extraire les énergies de site pour chaque constituant de l'alliage en fonction de son environnement local (typiquement le nombre d'atomes d'or ou de nickel premiers voisins) et de la concentration nominale. Ces énergies de site sont obtenues à partir de solutions solides aléatoires, dont les positions atomiques sont relaxées à l'aide d'un potentiel interatomique au second moment des liaisons fortes (potentiel dit « SMA »). La dépendance de ces énergies avec l'environnement local pilote l'ordre local, alors que leur dépendance avec la concentration nominale pilote l'effet de taille [2].

Grâce à cette méthode, nous avons pu calculer les interactions de paires effectives d'alliage (ou EPI : Effective Pair Interactions) qui pilotent l'ordre local (SRO) [3]. Nous montrons également que la lacune de miscibilité est essentiellement pilotée par l'effet élastique, alors que le SRO est lié aux EPI et présente une inversion de signe en fonction de c . Ainsi, pour $c < 0,5$, on observe un SRO à tendance hétéroatomique pour un alliage présentant une large lacune de miscibilité ! Cette inversion de signe entraîne une inversion du signe du SRO et peut expliquer les résultats contradictoires quant au signe du SRO dans les études antérieures au voisinage de $c \approx 0,5$.

- [1] C. Wolverton, V. Ozolins and A. Zunger, Phys. Rev. B 57, 4332 (1998).
- [2] F. Berthier, J. Creuze and B. Legrand, Submitted to Comp. Mat. Sci.
- [3] F. Ducastelle, Order and Phase Stability in Alloys, North Holland (1991).

Ondes, cristallisation et processus exothermiques dans les alliages métalliques : une approche par dynamique moléculaire

F. Baras et O. Politano
ICB – CNRS/Université Bourgogne Franche-Comté

La dynamique moléculaire (DM) à "grande échelle" permet d'envisager des problèmes qui se développent à des échelles micrométriques tout en décelant les processus élémentaires qui interviennent à l'échelle microscopique. La DM est donc un outil précieux pour développer une véritable description "multi-échelles". Nous illustrerons ces aspects dans le cas des ondes propagatives liées à des transformations de phase.

Nous considérerons d'abord le cas de la propagation auto-entretenu d'une onde exothermique dans un multicouche nanométrique métallique du type NiAl. Un échauffement local à une extrémité de l'échantillon suffit pour initier une réaction qui va se propager sans apport supplémentaire d'énergie. La DM permet de déterminer les différents processus associés à la "réaction" : fusion séquentielle des métaux, dissolution et mélange, cristallisation, coalescence des grains ... La cristallisation d'une nouvelle phase, ici, le composé intermétallique NiAl, se développe dans des conditions de non-équilibre. On observe plusieurs types de nucléation et croissance : grains formés sur des filaments solides de Ni et cristallisation directement dans la solution liquide. La dynamique moléculaire permet aussi d'évaluer quantitativement les différentes sources d'exothermicité.

Nous considérerons également le cas de la cristallisation explosive dans un film mince de verre métallique. Dans le système TiCu préparé comme un film mince amorphe, la cristallisation peut se développer sous la forme d'une onde propagative auto-entretenu ou un mode explosif. Ici, à nouveau, la DM permet de suivre les mécanismes élémentaires qui sous-tendent ce mode de cristallisation.

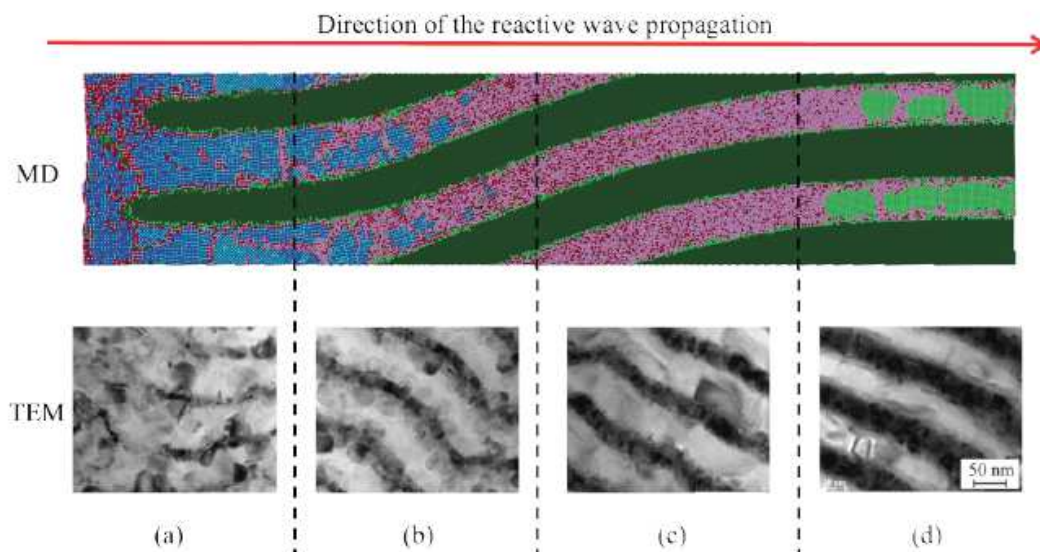


Image instantanée d'un front de réaction arrêté lors de sa propagation (DM, en haut) et images microscopiques obtenues sur un échantillon trempé (expérience, en bas).

Influence de l'hydrogène sur les mécanismes élémentaires de plasticité du nickel : contribution de l'hydrogène aux propriétés d'élasticité

G. Hachet¹, A. Oudriss¹, A. Metsue¹, G. Oum², M. Huger² and X. Feaugas¹

¹Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, UMR CNRS 7356, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17000, La Rochelle, France

²Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, ENSCI, 12 rue Atlantis, 87000 Limoges, France

Résumé

Une meilleure compréhension du phénomène de fragilisation par l'hydrogène nécessite d'appréhender l'impact de l'hydrogène (H) sur les propriétés mécaniques des métaux. Un grand nombre de processus élémentaires associés à la plasticité (production, multiplication, interactions, ... des dislocations) impliquent les propriétés d'élasticité du métal considéré. Ainsi, il est essentiel de connaître les modules d'élasticité et leurs évolutions en fonction de la température et de la teneur en hydrogène.

Nous avons donc conduit des expériences et des simulations à l'échelle atomique sur du nickel (Ni) et des alliages nickel-hydrogène (NiH_x) monocristallins afin de déterminer leurs propriétés d'élasticité. Les essais par ultrasons et les mesures de vitesse de propagation d'onde guidée ont permis d'obtenir le module d'Young du nickel monocristallin selon différentes orientations (001), (011) et (111) à des températures variant de 300K à 1000K. Nous avons également réalisé des essais de traction à température ambiante sur le nickel monocristallin (001) pour différentes teneurs en hydrogène pour déterminer l'influence de ce soluté sur le module d'Young.

En parallèle, nous avons calculé les composantes du tenseur d'élasticité C_{ijkl} du nickel à température finie jusqu'à son point de fusion dans des conditions isotherme et adiabatique en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité électronique (DFT). Cette technique *ab initio* nous permet de calculer l'énergie libre d'Helmholtz du cristal de nickel en fonction de la déformation appliquée. Cette énergie est définie comme étant la somme de l'énergie statique, de la contribution vibrationnelle des phonons et de la contribution des excitations électroniques. L'effet de l'hydrogène sur les C_{ijkl} est quantifiée par répétition des calculs pour des alliages NiH_x ($x=0,0156$; $0,03125$; $0,037$; $0,0625$). Nous montrons en particulier que l'effet de l'incorporation de H pour les concentrations étudiées est relativement faible en comparaison à l'influence de la température.

Enfin, grâce à des techniques d'homogénéisation, nous déterminons les modules d'élasticité du nickel polycristallin et des alliages NiH_x à partir des constantes d'élasticité des monocristaux étudiés. Cette homogénéisation donne accès aux modules d'élasticités qui peuvent être utilisés à l'échelle du matériau polycristallin, les résultats obtenus seront par suite confrontés à des données expérimentales.

Solubilité et diffusion de l'hydrogène dans le nickel monocristallin par calculs *ab initio*

Arnaud Metsue, Guillaume Hachet, Abdelali Oudriss et Xavier Feaugas

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR CNRS 7356, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17000, La Rochelle, France

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH) ont des conséquences néfastes et irréversibles sur la durabilité des métaux. La FPH est intimement liée aux mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène se produisant à l'échelle atomique dans le matériau. Ces mécanismes peuvent être influencés par la présence de défauts dans le réseau cristallin. Nous proposons de calculer la solubilité et le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel monocristallin en présence de lacunes. Nous utilisons ici une technique *ab initio* basée sur la DFT pour déterminer ces quantités à température finie et sous une pression de H_2 . Les énergies libres de solubilité et de migration sont déterminées jusqu'à la température de fusion comme une somme de contributions dues à l'expansion volumique, la vibration du réseau et les excitations électroniques.

Dans un premier temps, nous déterminons la solubilité de l'hydrogène et la concentration de lacunes dans le nickel en équilibre avec un gaz de H_2 . Le potentiel chimique du gaz est écrit dans l'approximation du gaz parfait et est calculé à partir des fonctions de partitions associées à tous les degrés de liberté de la particule de H_2 . La solubilité calculée avec cette technique est en accord avec les données disponibles dans la littérature à la pression de gaz de 1 bar jusqu'à la température de fusion et avec les données expérimentales obtenues au LaSIE à haute pression et à température ambiante. Notre approche nous a permis également de calculer les concentrations de lacunes décorées jusqu'à 6 atomes de H dans le cœur du défaut.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau massif ainsi que dans le champ de déplacement induit par la lacune. La particule diffuse entre les sites octaédriques en passant par le site tétraédrique et l'énergie de migration associée est déterminée avec la technique NEB. Le coefficient de diffusion calculé pour le matériau massif est en accord avec les données disponibles dans la littérature. La procédure est répétée pour déterminer l'énergie de migration et la fréquence de saut de la particule pour différents chemins dans le champ de déplacement de la lacune. Les fréquences de saut sont ensuite implémentées dans des équations décrivant le comportement macroscopique de la diffusion en tenant compte du piégeage/dépiégeage de l'hydrogène dans le cœur de la lacune. Nous montrons que la cinétique de la diffusion conduit à des concentrations de lacunes décorées par l'hydrogène supérieures à la limite donnée par l'approche thermodynamique. Nous suggérons alors que la formation de lacunes superabondantes observée dans les métaux sous une pression d'hydrogène est associée à une dynamique hors équilibre.

Interactions magnetoélastiques dans $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$: un système de dimères de Cu orthogonaux agissant comme un pantographe

Andrés Saúl

CINaM - CNRS

Campus de Luminy, Marseille (France)

Les moments magnétiques des électrons non appariés dans un solide tendent à s'aligner selon la direction du champ magnétique extérieur appliqué. Dans le cas des systèmes antiferromagnétiques où les interactions entre les moments magnétiques sont en compétition (frustration) il est assez courant d'observer que l'aimantation augmente sous l'application d'un champ magnétique extérieur en présentant une forme compliquée, constituée de sauts et de plateaux. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ est un système formé par de dimères magnétiques de Cu orthogonaux qui présentent ces caractéristiques.

Pour ce matériau, il a été montré expérimentalement, par mesures de magnétostriction, que les dimensions physiques macroscopiques changent aussi en présence du champ magnétique extérieur, en mimant le comportement de l'aimantation.

Par l'utilisation des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, nous avons montré que le mécanisme physique responsable du couplage magnéto-élastique réside dans une modification de l'angle de super-échange Cu-O-Cu entre les deux ions magnétiques de Cu qui forment les dimères.

Nous avons aussi montré que grâce à l'arrangement orthogonal particulier des dimères, qui agissent comme "pantographes", une petite déformation macroscopique (0.01%) peut être accompagnée par une diminution beaucoup plus grande (-0.44%) de l'interaction responsable de l'antiferromagnétisme. Nous avons confirmé que cette diminution est suffisante pour compenser la perte d'énergie élastique due à la déformation macroscopique.

Finalement, nous montrerons que notre prédiction sur la déformation des dimères sous l'action d'un champ magnétique est confirmée par la modification des modes optiques actifs Raman compatibles avec l'effet pantographe.

Phonon-phonon interactions in semiconductors and in bismuth, and their effect on the electronic and thermal transport.

Maxim Markov, Giuliana Barbarino, Gaston Kané, Giorgia Fugallo, Jelena Sjakste, and
Nathalie Vast

École Polytechnique, Laboratoire des Solides Irradiés, CEA/DRF/IRAMIS - CNRS UMR 7642,
Université Paris-Saclay, F-91120 Palaiseau, France

Many semiconducting or bismuth-based materials are used in applications for the conversion of the energy, for instance in photovoltaic or thermoelectric devices. Understanding the electronic and thermal transport in these materials and nanostructures requires to be able to predict the electron-phonon [1,2] and phonon-phonon scattering processes [3], and to couple them with transport equations. In present work, electron-phonon and phonon-phonon interactions have been computed at the level of linear response within the density functional perturbation theory, and linearized Boltzmann Transport Equations (BTEs) have been used for the electron and phonon systems [4,5]. Moreover, for the study of thermoelectricity, we have combined BTEs for electrons and phonons and computed the effect of electron-phonon interaction, known as the phonon-drag contribution to the Seebeck coefficient.

As a highlight for the case of phonon-phonon interaction, and the effect of nanostructuring on this interaction, we will take the example of the thermal transport in bulk bismuth and in Bi-nanostructures. [8,9,10]. We will also show the influence of the nanostructure size and shape on the phonon-drag contribution of the thermoelectric coefficient of silicon [10].

This work has been done in collaboration with Lorenzo Paulatto, Michele Lazzeri, from IMPMC [Université Pierre et Marie Curie, CNRS 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France], and with Francesco Mauri, [Dipartimento di Fisica, Università di Roma La Sapienza, Piazzale Aldo Moro 5, I-00185 Roma, Italy]. We acknowledge support from the LABEX PALM (project Femtonic), the French DGA, and from the Chaire Énergie of the École Polytechnique. Results have been obtained with the Quantum ESPRESSO package. Computer time has been granted by GENCI (project 2210) and by Ecole Polytechnique through the LLR-LSI project.

- [1] *First-principles calculations of electron-phonon scattering*, Annual Reviews of Heat Transfer, Begell House Inc, Danbury, CT, USA, J. Sjakste, I. Timrov, P. Gava, N. Mingo, and N. Vast (2014).
- [2] *Electrons, phonons, and their coupling within the density functional theory*, N. Vast, J. Sjakste, G. Kané and V. Trinité, Simulation of transport in nanodevices, book edited by Ph. Dollfus and F. Triozon (2016).
- [3] *Anharmonic properties from a generalized third-order ab initio approach: Theory and applications to graphite and graphene*, Lorenzo Paulatto, Francesco Mauri, and Michele Lazzeri, Phys. Rev. B 87, 214303 (2013).
- [4] *Thermoelectric transport properties of silicon: Towards an ab initio approach*, Zhao Wang, Shidong Wang, Sergey Obukhov, Nathalie Vast, Jelena Sjakste, Valery Tyuterev, and Natalio Mingo, Phys. Rev. B 83, 205208 (2011).
- [5] *Ab initio variational approach for evaluating lattice thermal conductivity*, Giorgia Fugallo, Michele Lazzeri, Lorenzo Paulatto, and Francesco Mauri Phys. Rev. B 88, 045430 (2013).
- [7] *Lattice thermal conductivity of Bi, Sb, and Bi-Sb alloy from first principles*, S. Lee et al, Phys. Rev. B 90, 195438 (2014).
- [8] *Nanoscale mechanisms for the reduction of heat transport in bismuth*, Maksim Markov, Jelena Sjakste, Giorgia Fugallo, Lorenzo Paulatto, Michele Lazzeri, Francesco Mauri and Nathalie Vast, Phys. Rev. B 93, 064301 (2016).
- [9] *Prediction of thermal conductivity and strategies for heat transport reduction in bismuth: an ab initio study*, Maksim Markov, thèse de l' Ecole Polytechnique (2016)
- [10] *Theoretical study of the phonon drag effect in silicon nanostructures*, Gaston Kané, Maksim Markov, Jelena Sjakste, Giorgia Fugallo, Lorenzo Paulatto, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, and Nathalie Vast, in preparation.

Approche multi-échelle de l'influence des impuretés sur la solubilité de l'oxygène dans le nickel.

M. David, D. Monceau, D. Connétable

CIRIMAT, UMR 5085 CNRS-INP-UPS, École Nationale d'Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET), 4, allée Émile Monso, BP 44362, F-31030 Toulouse Cedex 4, France

Abstract:

La compréhension des phénomènes de dissolution et des mécanismes de diffusion de l'oxygène dans les métaux est cruciale pour comprendre et prédire leurs comportements dans les atmosphères oxydantes. Ainsi, des observations expérimentales suggèrent que certaines espèces en insertion, en particulier le carbone et l'hydrogène, peuvent modifier la perméabilité de l'oxygène dans les alliages de nickel [1]. Nous aborderons la solubilité de l'oxygène via une approche multi-échelle, en prenant en compte les interactions de l'oxygène avec les autres espèces en solutions et les lacunes au sein du nickel.

Dans un premier temps, une étude à l'échelle atomique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée afin de déterminer les énergies de formation et de ségrégation des petits amas constitués de lacunes (V) et d'atomes O, C, H occupant soit des sites octaédriques soit des sites tétraédriques. Nous présenterons et analyserons les différentes configurations stables de ces amas. Par exemple, les amas VX (où X = O ou H) ont une forte énergie de ségrégation. Nous extrayons de ces résultats DFT les énergies d'interactions de paires (X_1X_2) en fonctions de leurs longueurs et des sites occupés par X_1 et X_2 .

Enfin, nous discuterons de l'impact des interactions sur la concentration d'équilibre de chacun des défauts abordés en se basant sur une approche statistique paramétrée sur nos données DFT.

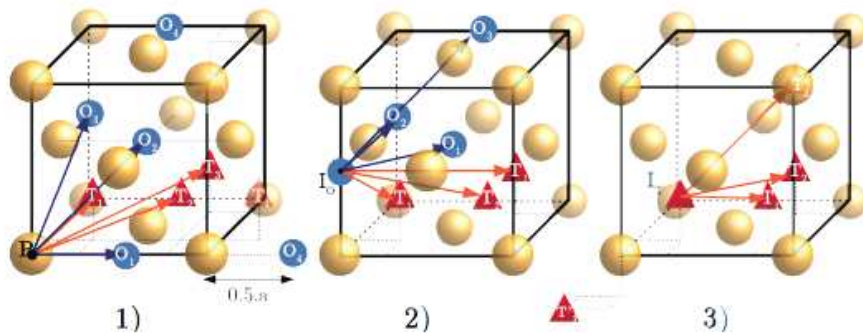


Figure 1: Définition des différents sites octaédriques (sphères bleues) et tétraédriques (triangles rouges) en fonction de leurs distances par rapport à (1) un site de substitution, (2) un site octaédrique et (3) par rapport à un site tétraédrique.

References

- [1] S. Pérusin et al., *Experimental Study of the Interactions Between Oxidation and Structural Defects*, Materials Science Forum, 461 (2004), 123–130.

Méthodes récentes pour étudier les effets quantiques sur les propriétés : Application au composé BaTiO₃

Hichem Dammak^①, Fabien Briec^②, M. Hayoun^②

^①Laboratoire Structures Propriétés et Modélisation des Solides, CentraleSupélec, CNRS, Université Paris-Saclay, 92295 Châtenay-Malabry, France

^②Laboratoire des Solides Irradiés, École Polytechnique, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France

L'utilisation de la dynamique moléculaire (MD) pour la simulation des propriétés des matériaux est en principe limitée aux températures supérieures à la température de Debye, puisqu'elle repose sur la mécanique classique. Afin de respecter les statistiques quantiques dans le cadre de la DM standard et ainsi étendre le domaine d'application de la méthode, nous avons proposé un thermostat quantique universel (QTB-MD) [1]. La méthode s'applique à toutes températures et quel que soit le modèle de cohésion utilisé. Ce thermostat a permis de reproduire le comportement expérimental du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique d'un cristal (MgO) en fonction de la température. Il a été également utilisé par d'autres équipes qui ont obtenus des résultats satisfaisants [2-5].

Le thermostat a été implanté dans un code *ab initio* (ABINIT), afin d'élargir son champ d'application aux matériaux nécessitant un traitement quantique des degrés de liberté électroniques, comme par exemple les oxydes de structure pérovskite pour lesquels le caractère ionocovalent est très marqué. Nous l'avons également appliqué pour l'étude de l'effet isotopique dans l'hydruure de lithium (LiH et LiD) [6].

Nous nous sommes intéressés également à l'étude des systèmes où le potentiel interatomique est fortement anharmonique comme le composé BaTiO₃ qui présente plusieurs transitions de phase ferroélectrique. Cette étude nous a permis de définir les limites d'application du thermostat QTB. En effet, 1) la méthode QTB est basée sur la réponse linéaire, elle est donc approximative pour les potentiels anharmoniques, [7] 2) la méthode est sujette au problème de « fuite du point zéro » inhérent à l'utilisation des équations de la mécanique classique [8,9].

Nous avons corrigé récemment les défauts de la méthode QTB, 1) en la combinant à la technique de la PIMD (Path-Integral Molecular Dynamics) [10], ou b) en amplifiant de façon importante le coefficient de friction, qui est un paramètre de la méthode du QTB [11]. On parvient ainsi à prendre en compte les effets quantiques nucléaires dans les systèmes fortement anharmoniques.

Dans le composé BaTiO₃ décrit par un modèle dit Hamiltonien effectif, nous avons d'abord appliqué la méthode PIMD pour étudier les effets quantiques sur 1) les trois transitions de phase R-O, O-T et T-C, et sur 2) les tenseurs de constantes diélectrique et piézoélectrique dans la phase rhomboédrique [12]. L'application de la méthode QTB utilisant un coefficient de friction faible, là où la fuite du point zéro est importante, abouti à l'observation d'une seule transition de phase T-C. Les phases R et O ne sont pas observées même à très basse température. L'augmentation du coefficient de friction, jusqu'à une valeur proche de la valeur de la fréquence propre maximale du système, permet de retrouver les trois transitions de phase avec un très bon accord des températures de transitions comparées à ceux obtenues avec la méthode PIMD. Enfin, le couplage de la méthode QTB avec la méthode PIMD, permet de réduire de façon importante le nombre de réplique nécessaires pour la convergence. En effet, là où huit répliques sont nécessaires en PIMD, trois répliques en PI-QTB suffisent pour retrouver les bonnes températures de transitions de BaTiO₃.

[1] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.-J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 190601.

[2] Calvo, F., Van-Oanh N., Parneix P., Falvo C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 10503-10506.

[3] Savin A. V., Kosevich, Y. A., Cantarero A., *Phys. Rev. B* 2012, 86, 064305.

[4] Basire, M.; Borgis, D.; Vuilleumier, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 12591.

[5] Bronstein, Y.; Depondt, P.; Finocchi, F.; Saitta, A. M. *Phys. Rev. B* 2014, 89, 214101.

[6] Dammak, H.; Antoshchenkova, E.; Hayoun, M.; Finocchi, F. *J. Phys.: Condens. Matter* 2012, 24, 435402.

[7] Dammak, H.; Hayoun, M.; Chalopin, Y.; Greffet, J.-J. *Phys. Rev. Lett.* 2011, 107, 198902.

[8] Bedoya-Martinez, O. N.; Barrat, J.-L.; Rodney, D. *Phys. Rev. B* 2014, 89, 014303.

[9] Ben-Nun, M.; Levine, R. D. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 8768-8783.

[10] F. Briec, H. Dammak, M. Hayoun, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 1351-1359.

[11] F. Briec, Y. Bronstein, H. Dammak, P. Depondt, F. Finocchi, M. Hayoun *J. Chem. Theory Comput.* (2016) DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00684

[12] Geneste, G.; Dammak, H.; Hayoun, M.; Thiercelin, M. *Phys. Rev. B* 2013, 87, 014113.

A new topological approach for transformations of matter

Fabio Pietrucci, Antonino Marco Saitta

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC)
Sorbonne Universités – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) – Muséum National
d'Histoire Naturelle – CNRS – IRD
Paris, France

Among the modern methods of theoretical investigations of materials science, approaches capable of discovering new crystalline structures have allowed incredible advances in recent years. These methods, while using different recipes based on pure random search (AIRSS), evolutionary algorithms (USPEX) or efficient exploration of configurational space (CALYPSO), they have been able to predict novel, sometimes exotic, crystalline phases of a huge variety of different materials, thus allowing the discovery of fascinating new physics, and guiding experimentalists into the discovery and/or synthesis of those new forms of matter.

However, as all these approaches are based on the accurate, fast and systematic calculation of total (internal) energy at $T = 0$ K, of any given crystalline structure, they can only predict relative equilibria and enthalpic stability among those phases, with little or no information of the relevant thermodynamic quantity at finite temperatures, i.e. the free-energy. On the other hand, if room-temperature properties can sometimes be efficiently extrapolated by zero-temperature ones, knowledge of finite-temperature behavior is of crucial importance in i) experimental synthesis; ii) extreme (geological) conditions; iii) out-of-equilibrium properties; iv) transformation mechanisms; v) disordered (liquid, amorphous) systems.

In this talk I will present the optimized and enhanced sampling and free energy calculation approach we have recently developed in my group, which allows the (*ab initio* or classical) molecular dynamics simulation of any transformation in condensed matter. The central idea [1] is to combine a new metric, based on so-called Permutation Invariant Vectors, with a powerful enhanced sampling algorithm, metadynamics based on path collective variables. On one hand, the PIV metric allows to track the atom-detailed transition pathway of a generic activated process, with an unprecedented range of applicability spanning, e.g., phase transitions among amorphous and crystalline water ices [2]. On the other hand, path-metadynamics grants statistically precise and reproducible free energy landscapes, albeit within a reach that was limited by the lack of metrics able to discriminate structures irrespective of permutations of identical atoms and molecules. This was a particularly severe problem in the study of amorphous and liquid phases, due to the disordered nature of the material and to the occurrence of diffusion processes. The combination of the latter two methodologies now allows exploiting the best of each world, leading to a new powerful and versatile methodology. The main advantage consists in overcoming the problem of struggling to invent system-tailored, and possibly ineffective, collective variables approximating the transformation coordinate for each different application. As a result, it is now possible to pass from one physical problem (i.e., material and/or process) to another in a seamless way.

[1] F. Pietrucci & A.M. Saitta, PNAS 112, 15030 (2015).

[2] S. Pipolo, M. Salanne, G. Ferlat, A.M. Saitta, F. Pietrucci, in preparation (2016).

Étude 3D de la croissance de flocons en atmosphère sursaturée, par une méthode champ de phase

G. Demange, H. Zapolsky, R. Patte

GPM, UMR CNRS 6643, Université de Rouen, 76575 Saint Étienne du Rouvray, France

La croissance de flocons en conditions atmosphériques est un phénomène parfaitement connu expérimentalement. Paradoxalement, les mécanismes intervenant dans la formation des cristaux de glace demeurent mal compris. En cause, le rôle joué par des effets quantiques, et notamment par le biais de la liaison hydrogène, qui font de la croissance des cristaux de glace un challenge scientifique. Pour circonvvenir à l'impasse théorique dans laquelle se trouve l'étude de cristaux de glace, c'est tout naturellement que l'approche numérique a été privilégiée. Si des progrès quant à la compréhension des propriétés d'interface de cristaux de glace ont pu être réalisés par les approches atomistiques de type dynamique moléculaire, c'est aux approches mésoscopiques que l'on doit les simulations les plus encourageantes. Parmi ces méthodes, l'approche champ de phase est particulièrement prometteuse, en raison de son efficacité algorithmique notamment. Néanmoins, cette technique n'a pas encore été utilisée en 3 dimensions pour simuler la croissance des flocons, en raison notamment du défi posé par l'anisotropie extrême de la tension de surface des cristaux de glace, et l'apparition spontanée de facettes.

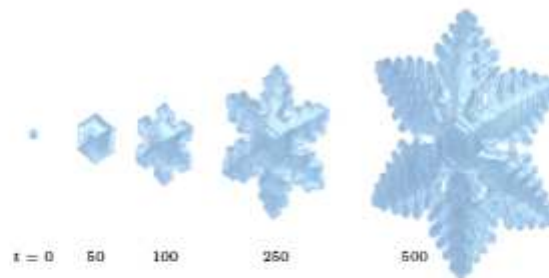


FIGURE 1 – *Simulation de la croissance d'un flocon de forme dendritique [1].*

Dans cette étude, l'approche champ de phase a été mise en œuvre pour simuler la croissance de flocons de neige, en adaptant les équations de Karma pour la croissance dendritique. Ceci nous a permis de modéliser une grande variété de morphologies de cristaux de glace (cf. figure 1), et de relier ces morphologies aux conditions atmosphériques [1].

Références

- [1] G Demange, H Zapolsky, R Patte, and M Brunel. Snowflake growth in three dimensions using phase field modelling. *arXiv preprint arXiv:1611.03394*, 2016.

Conception de solutions solides résistantes à l'irradiation par addition d'impuretés

Thomas Schuler, Dallas Trinkle, Pascal Bellon, Robert Averback

Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at
Urbana-Champaign, Illinois 61801, USA

Nous avons développé une approche multi-échelle pour quantifier l'augmentation de la fraction de défauts ponctuels recombines sous irradiation lorsqu'on y ajoute des solutés en faibles quantités. Cette méthodologie met en avant les paramètres qui contrôlent la fraction de défauts recombines et fournit des critères qui permettent d'identifier les solutés pertinents.

En s'appuyant sur une base de données de coefficients de diffusion, nous avons identifié l'antimoine comme un bon candidat pour augmenter la résistance à l'irradiation d'une solution solide de cuivre. Précisons que l'alliage Cu(Sb) est ici un système modèle qui permet de démontrer le potentiel de notre approche.

Nous avons alors réalisé des calculs *ab initio* pour obtenir les énergies de liaison et de migration des atomes de Sb, des lacunes et des auto-interstitiels dans différentes configurations. Ces données sont ensuite utilisées dans le formalisme de champ-moyen auto-cohérent pour obtenir des coefficients de transport qui contrairement aux études précédentes prennent en compte toutes les trajectoires des lacunes autour des solutés. Enfin, ces paramètres nous permettent de calculer la fraction de défauts recombines en fonction du flux d'irradiation, de la température et de la densité de puits du système, en s'appuyant sur des équations de cinétique chimique homogène.

Grâce à cette étude, nous avons identifié deux mécanismes à l'échelle atomique qui permettent d'augmenter la fraction de défaut recombines : à basse température, les solutés ralentissent les lacunes (effet cinétique), tandis qu'à haute température, les solutés stabilisent les lacunes dans la solution solide (effet thermodynamique).

Caractérisation des cascades de déplacement dans le silicium par couplage entre dynamique moléculaire classique et ART-Cinétique

Antoine Jay¹, Normand Mousseau², Mélanie Raine³, Nicolas Richard³, Anne Hémerlyck⁴ et Vincent Goiffon¹

¹ISAE, Université de Toulouse, Toulouse, France

²Université de Montréal, Département de Physique, Montréal Canada

³CEA, DAM, DIF, Arpaion, France

⁴LAAS CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

L'utilisation de composants microélectroniques en environnement radiatif, au cours d'une mission satellitaire par exemple, va entraîner différents types de dégradations, qui auront un impact fort sur la fiabilité de ces composants. Une des causes de ces effets est le déplacement atomique consécutif à l'impact d'une particule incidente. Ce déplacement va générer la formation de cascades de défauts qui vont modifier les propriétés des matériaux constituant le composant et vont dicter sa réponse macroscopique. Les propriétés de ces cascades peuvent varier selon différents paramètres : l'énergie et le type de la particule incidente, le procédé de fabrication, la nature des matériaux, leurs épaisseurs, le dopage, ... Bien que ces phénomènes de déplacement atomique aient été étudiés expérimentalement de manière intensive depuis plusieurs années, une caractérisation claire de leur dynamique et de leur recuit n'a jamais été totalement élaborée. De plus, la formation de ces cascades va entraîner l'apparition de courants parasites qui semblent pouvoir être liés directement au type de structure de défauts formés lors de la cascade.

Nous présentons ici les résultats d'une étude statistique des cascades de déplacement dans le silicium. Les données d'entrée (énergie du déplacement, type d'atome déplacé) nous ont été données par le code Monte Carlo d'interaction particule-matière Geant4 [1]. A partir de là, un grand nombre de simulations de Dynamique Moléculaire réalisé avec le code LAMMPS [2] a été effectué en changeant la direction de la particule impactée afin de décrire au mieux le caractère stochastique du phénomène et d'obtenir une bonne statistique sur les cascades de défauts générées. Dans ces simulations et afin de pouvoir prendre en compte le pouvoir d'arrêt électronique, nous avons utilisé le modèle à deux températures (TTM) [3]. On a ensuite laissé évoluer le système sur 1 ns environ. Les structures de défauts ainsi générées sont ensuite reprises dans le code ART-Cinétique (k-ART) [4]. Ce code nous a permis de laisser évoluer les structures de défauts sur des temps bien plus longs (s, min,...) que ceux accessibles par dynamique moléculaire classique (ps, ns,...). A la fin des simulations, nous obtenons donc une zoologie de structures de défauts dont les propriétés structurales et électroniques seront discutées au regard des résultats expérimentaux de la littérature.

REFERENCES:

- [1] S. Agostinelli, *et al.*, "Geant4—a simulation toolkit", Nucl. Instr. and Meth. A, vol. 506, pp. 250-303, 2003 ; J. Allison, *et al.*, "Geant4 Developments and Applications", IEEE Trans. Nuc.Sci., vol. 53, pp. 270-278, 2006.
- [2] S. Plimton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics", J.Comput. Phys., vol. 117, pp. 1-19, 1995. Disponible sur <http://lammps.sandia.gov>
- [3] D. Duffy et A. Rutherford, "Including the effects of electronic stopping and electron-ion interactions in radiation damage simulations", J. Phys.: Condens. Matter, vol. 19, pp. 016207, 2007.
- [4] L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly et N. Mousseau, "Kinetic activation-relaxation technique", Phys. Rev. E, vol. 84, pp. 046704, 2011.

Simulation de la dissolution sous irradiation de nanoparticules d'or et de la diffusion protonique dans une double pérovskite.

Marc Hayoun, Laboratoire des Solides Irradiés, École Polytechnique, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay.

Je présenterai deux études distinctes réalisées à l'aide de méthodes de simulation à l'échelle atomique. La première concerne la dissolution sous irradiation à température ambiante de nanoparticules (NP) d'or immergées dans une matrice hôte tandis que la seconde se rapporte à la diffusion protonique à haute température dans la double pérovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

1) Nous avons développé un code de type Monte Carlo cinétique (KMC) adapté à la modélisation et à la simulation de l'irradiation aux ions lourds de NPs d'or présentes dans une matrice de silice amorphe. Les chocs balistiques introduisent du désordre tandis que la diffusion atomique et les forces de cohésion (modèle d'Ising) favorisent la nucléation et la croissance d'un précipité unique. Un paramètre empirique permet de contrôler le rapport des fréquences de ces deux phénomènes. L'évolution simulée sous irradiation, à différentes températures, du système initialement constitué d'une nanoparticule est en accord qualitatif avec l'expérience [1]. À basse température (< 900 K), la taille moyenne décroît — c'est la dissolution — tandis qu'à haute température (> 900 K) la taille moyenne augmente. Sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV (régime nucléaire) à température ambiante, deux régimes de dissolution ont été identifiés expérimentalement : une évolution linéaire du diamètre de la NP en fonction de la fluence pour les grandes tailles (49-94 nm) et une loi exponentielle décroissante pour les petites tailles (4-25 nm). Le calcul par simulation de KMC de grandeurs inaccessibles expérimentalement a permis de mettre en évidence et d'expliquer un effet de taille sur la loi de dissolution [2]. Cela a également révélé qu'un modèle balistique unidirectionnel pouvait rendre compte de la loi de dissolution dans les nanocomposites métal-verre en raison d'une faible concentration de soluté dans la matrice. On comprend alors pourquoi le modèle unidirectionnel de Frost-Russel, modifié en considérant un taux balistique variable, donne des résultats satisfaisants.

2) Le composé $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ est un matériau cathodique très efficace dans les piles à combustible. Nous avons étudié la diffusion du proton dans $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ en simulation par dynamique moléculaire (DM) en modélisant la liaison chimique OH par un champ de force réactif [3]. Nous avons ainsi montré que la diffusion du proton opère à 2 dimensions comme pour l'oxygène et que le coefficient de diffusion du proton est supérieur d'un ordre de grandeur à celui de l'oxygène. On observe deux mécanismes de diffusion distincts. Le mécanisme prédominant est l'habituel transfert de proton entre deux atomes d'oxygène premiers voisins combiné à la rotation de H autour de l'atome d'oxygène premier voisin. Le second mécanisme est la migration du groupe OH dans lequel les atomes d'oxygène et d'hydrogène se déplacent simultanément. Ces deux mécanismes ont des énergies d'activation voisines d'environ 0.6 eV. Nous avons également mis en évidence une importante corrélation spatiale des sauts atomiques du proton, puisque le facteur de corrélation effectif est inférieur à l'unité dans l'intervalle de températures 1300-1700 K. Cette corrélation semble reliée à la présence de lacunes d'oxygène et à la migration simultanée des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Les résultats permettent de prédire une conductivité protonique élevée dans les composés cobaltite pérovskites doubles, ce qui contribuerait efficacement à la réaction cathodique des piles à combustible à conduction protonique.

[1] T. H. Y. Vu, Y. Ramjauny, M. Hayoun, G. Rizza, S. Perruchas, J. Appl. Phys. 117, 174305 (2015).

[2] T. H. Y. Vu, Y. Ramjauny, G. Rizza, M. Hayoun, J. Appl. Phys. 119, 034302 (2016).

[3] P. Raiteri, J. D. Gale, G. Bussi, J. Phys.: Condens. Matter, 23, 334213 (2011).

**Approche multi-échelle pour l'étude du comportement des gaz de fission dans
l'oxyde d'uranium en irradiation**

S. Maillard, R. Skorek, G. Martin, G. Carlot, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus,
B. Dorado

CEA, Cadarache

9-10 janvier 2017

Dans les combustibles nucléaires comme l' UO_2 les fissions produisent une quantité importante de gaz de fission (Xe, Kr), très insolubles dans le matériau, et qui ont pour cette raison un effet défavorable sur la sûreté (gonflement des pastilles, relâchement de gaz dans les crayons combustibles). Pour leur étude expérimentale, du fait de leur insolubilité, les gaz doivent être incorporés au matériau par implantation d'ions; ceci nécessite donc une connaissance fine du dommage d'irradiation provoqué par cette technique ainsi que de l'interaction entre gaz et défauts d'irradiation. Nous présenterons la démarche de modélisation multi-échelle adoptée pour interpréter au mieux les expériences d'irradiation et de recuit de l' UO_2 en vue de construire un modèle de comportement des gaz en irradiation. Nous verrons comment on peut à cet effet synthétiser, dans un code de Dynamique d'Amas, des résultats de calculs *ab initio*, de dynamique moléculaire, de Monte Carlo.

Modélisation par calcul de structure électronique de propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans l'oxyde mixte d'actinides (U,Pu)O₂

Ibrahim CHEIK NJIFON, Michel FREYSS

CEA, DEN, Centre de-Cadarache, DEC/SESC/LLCC, 13108 Saint Paul Lez Durance

L'oxyde mixte (U,Pu)O₂ est un matériau d'intérêt dans l'industrie nucléaire. Il est utilisé en France à des faibles teneurs en Pu (< 10%) comme combustible nucléaire dans les réacteurs à eau pressurisée et il est également envisagé à des teneurs en Pu plus élevées (~25%) comme combustible pour les réacteurs du futur (GEN IV). L'évolution du comportement du combustible en réacteur est le résultat de multiples phénomènes complexes qui peuvent être étudiés séparément aussi bien par des techniques expérimentales [1,2] que par modélisation à l'échelle atomique [3,4]. Dans ce travail, une étude des propriétés de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂ par le calcul de structure électronique (avec la méthode DFT+*U*) est proposée. Cette technique a déjà prouvé son efficacité dans la modélisation des propriétés des défauts ponctuels dans UO₂ [3–5]. Une difficulté supplémentaire existe cependant dans la modélisation de (U,Pu)O₂ : la prise en compte du désordre chimique. En effet, (U,Pu)O₂ stœchiométrique est une solution solide idéale dans laquelle les cations actinides occupent aléatoirement les sites du sous-réseau *cfc* de la structure fluorine.

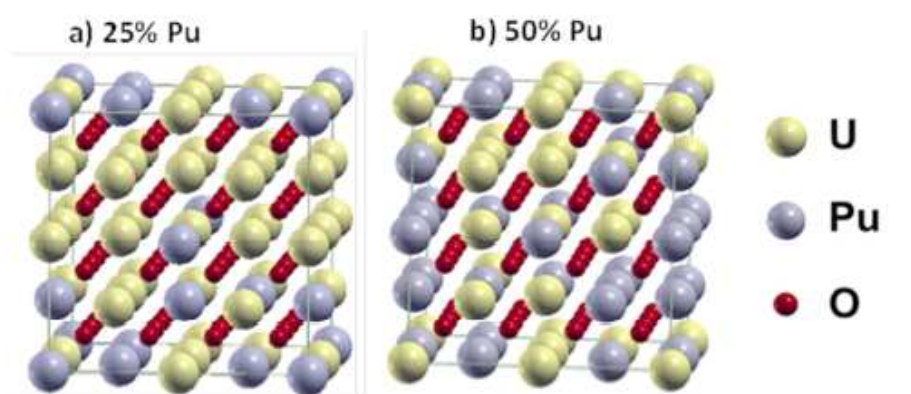


Figure 1 : Structures SQS (représentative du désordre chimique) de (U, Pu)O₂ dans les supercellules de 96 atomes pour des teneurs en Pu de 25% a) et 50% b)

Nous avons analysé les propriétés structurales et électroniques du cristal parfait, ainsi que la stabilité des défauts ponctuels neutres qui accommodent les dégâts d'irradiation et les écarts à la stœchiométrie, pour différentes teneurs en Pu et différents environnements chimiques. Les résultats montrent que la teneur en Pu n'a pas une influence significative sur les énergies de formation des défauts. Nous avons également étudié des propriétés à température finie de UO₂ et (U,Pu)O₂ avec une teneur en Pu de 25%, notamment la dilatation thermique, au moyen de la dynamique moléculaire *ab initio*.

Molecular dynamics simulation of helium density in helium bubbles in covalent materials.

Julien Dérès^{1, a}, Marie-Laure David^{1, b}, Laurent Pizzagalli^{1, c}

¹ Institut Pprime, UPR 3346 CNRS - Université de Poitiers - ISAE-Ensma - FRANCE

^a julien.deres@univ-poitiers.fr, ^b marie-laure.david@univ-poitiers.fr,

^c laurent.pizzagalli@univ-poitiers.fr

The extremely low solubility of helium makes bubble formation in materials more favourable than an homogeneous dilution. Such a phenomenon can be beneficial, as the formed bubbles can be emptied and used as traps for metallic impurities [1]. This could have a great interest in the microelectronic sector to produce semiconductor materials with better properties. Nevertheless, bubbles could also have a negative impact on materials. Indeed, these bubbles are expected to have high internal pressures (several GPa), which can induce swelling and deterioration of the mechanical properties of the materials, leading to dramatic effects in nuclear applications. Understanding the different properties of the bubbles at the nanoscale is thus necessary and is the purpose of this work. In particular, helium density and pressure are key quantities to understand bubble evolution.

Recent experimental advances [2] allowed to measure helium density in bubbles of nanometric dimensions (5-20 nm), embedded in silicon. In this study, large scale atomistic simulations have been performed, modelling bubbles with dimensions and helium density comparable to experiments. We have investigated different sizes of bubble (1-7 nm), initial helium densities and temperatures. We have also studied different parameters that could influence the helium density, in order to reproduce the experimental conditions. Moreover, these calculations allowed for determining several properties hardly accessible in experiments, such as the presence of an interface which has an importance in the calculation of the helium density in the bubble. The influence of having bubble neighbours (by changing the distance between bubbles), as well as the presence of surrounding helium interstitial atoms has also been investigated. Finally, a comparison with different potentials is realized. Final results are in agreement with experiments, and reveal that a limited plastic deformation may occur at the bubble-matrix interface.

[1] V. Raineri et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 96 (1995) 3727

[2] K. Alix et al., Micron 77 (2015) 57

Shear transformation distribution and activation in glasses at the atomic scale

F. Boioli¹, T. Albaret¹, A. Tanguy², D. Rodney¹

¹*Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, Villeurbanne, France*

²*LaMCoS INSA, France*

Amorphous solids are characterized by high strength and low ductility. The latter property is a consequence of the localization of the plastic deformation in shear bands, which leads to catastrophic failure. As a consequence, understanding the localization of plastic deformation and the formation of shear bands is of utmost importance. Generally, it has been accepted that local irreversible rearrangements of small clusters of atoms, Shear Transformations (STs), are the elementary processes involved in the deformation of amorphous systems and several mesoscale models based on STs have been proposed. Still the fundamental mechanisms underlying ST occurrence and shear bands formation are not yet clear. In this context, atomistic simulations can provide significant details that would otherwise be unavailable.

In this work we characterize shear transformations (STs) at the atomic scale in a model of amorphous silicon by mapping their displacement field on a collection of Eshelby inclusions. We show that the characteristic ST effective volume, product of the ST plastic shear strain and volume, does not depend significantly on an applied pressure, but increases with accumulated plastic deformation. Moreover, by using Nudged Elastic Band calculations, we measure the energy barrier against ST activation. Analyzing different paths leading to either an isolated ST or an avalanche, we show that the barrier is systematically controlled by the first ST with an activation volume equal to the effective volume of the ST at the activated state, which represents only a fraction of the complete ST volume. The activation volume is also found smaller for avalanches, presumably because of accumulated local damage. This work provides essential information to build reliable mesoscale models of plasticity.

POLYETHYLENE AS A BENCHMARK FOR ADVANCED FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS OF OPTICAL PROPERTIES OF POLYMERS

Guido Roma^{1,*}, Davina Moodelly¹, Layla Martin-Samos², Fabien Bruneval¹

¹ *DEN-Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France.*

² *Materials Research Laboratory, University of Nova Gorica, SI-5000 Nova Gorica, Slovenia.*

* *roma@cea.fr*

Radiation damage in polymers can be initiated by a variety of mechanisms, according to the type of projectile. When dealing with insulating polymers, electronic excitations play a crucial triggering role. We consider here polyethylene (PE) for two reasons: first, it is a reasonably simple insulating model polymer; second, it is an important component of many cable insulators employed in a nuclear environment. The formation and trapping of excitons in PE has been already discussed one decade ago [1] using Density Functional Theory. In the meanwhile, however, important progress has been made in methods that give a more accurate description of the electronic structure, like many body perturbation approach based on the GW approximation and the Bethe-Salpeter equation (BSE), accounting for excitonic effects, or Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT). The latter was recently used as a powerful tool to interpret reflectivity measurements on ancient paper [2]. Here we use the GW-BSE approach to study the optical absorption spectrum of three model system: crystalline PE, an isolated $-\text{CH}_2-$ infinite chain, a few small alkane molecules. We use a plane wave formalism using Quantum-Espresso and the SaX code [3] for quasi-particle calculations of periodic systems. For isolated system we use a localized basis set approach recently implemented [4]. We discuss convergence issues and some structural effects, which can be strong on the quasi-particle band structure, but tend to reduce on the excitonic spectra. We will also present some results concerning the optical signature and the formation energy of carbonyl defects, which are usually detected by vibrational spectroscopies and used in order to quantify damage in polyethylene based polymers.

References

- [1] D. Ceresoli et al., Trapping of excitons at chemical defects in polyethylene. *J. Chem. Phys.* 121 (2004), 6478-6484.
- [2] A. Mosca-Conte et al., Visual degradation in Leonardo da Vinci's iconic self-portrait: A nanoscale study. *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), 224101.
- [3] L. Martin-Samos and G. Bussi, SaX: An open source package for electronic-structure and optical-properties calculations in the GW approximation. *Comp. Phys. Commun.* 180 (2009), 1416-1425.
- [4] F. Bruneval, S. M. Hamed and J. B. Neaton, A systematic benchmark of the ab initio Bethe-Salpeter equation approach for low-lying optical excitations of small organic molecules. *J. Chem. Phys.* 142 (2015), 224101.

Developing empirical potentials from ab initio simulations for modelling silicate glasses

S. SUNDARARAMAN^{1,2}, S. ISPAS^{1*}, W. KOB¹, AND L. HUANG²

¹*Laboratoire Charles Coulomb, CNRS UMR 5221,
Univ. Montpellier , 34095 Montpellier*

²*Dept. Materials Science and Engineering
Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York, USA*

We have parameterized empirical potentials for molecular dynamics (MD) simulations of multi-component silicate glasses. The main motivation has been to improve predictions of static properties like elastic moduli and dynamic properties like vibrational density of states (VDOS) that MD simulations have generally not been able to estimate correctly, while still using a simple functional form for computational efficiency.

Our approach has been to fit the potentials to data extracted from accurate first principles calculations to predict both the static and dynamic properties correctly, by explicitly incorporating the radial distribution function (RDF) and the VDOS into the cost function of the fitting scheme. The current optimization scheme is an extension of a recent work using as input only the structural data from the ab initio simulations, and which has been applied in the past to obtain a reliable potential for amorphous silica [1,2].

The newly developed potentials will be used to study the elastic response of multi-component oxide glasses to external stimuli such as high temperatures, high pressures and high strains, and their deformation modes under different loading conditions.

[1] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, W. Kob, Europhys. Lett. 82 (2008) 17001.

[2] A. Carré, S. Ispas, J. Horbach, W. Kob, Comput. Mater. Sci. 124 (2016) 323

Contact: simona.ispas@univ-montp2.fr

'Elastic-perfect plastic' behavior in elongated Au-Si core-shell nanowires due to the confinement of the dislocations by a hard amorphous shell

Julien Godet, Pprime Institute – CNRS – University of Poitiers, FRANCE

Clarisse Furgeaud - Pprime Institute – CNRS – University of Poitiers, FRANCE

Laurent Pizzagalli, Pprime Institute – CNRS – University of Poitiers, FRANCE

Michael J. Demkowicz- Materials Science and Engineering, Texas A&M University,
College Station, TX 77843, USA

In order to evaluate the role of a hard amorphous silicon (a-Si) shell on the deformation of a soft crystalline gold core, we have investigated the mechanical properties of the Au@a-Si core-shell nanowire (NW) by molecular dynamics simulations. We have first optimized an existing parametrization of the MEAM potential to better reproduce the mechanical properties of gold and silicon as well as the Au-Si interactions. The comparison of the tensile tests performed on pristine Au NW, a-Si shell and Au@a-Si core-shell NW reveals that the hard amorphous shell works against the growth of ledges left by localized plasticity. In consequence, the localized plasticity and the expansion of nano-twin are reduced. The confinement of the dislocations in the core due to the hard shell do not lead to an apparent hardening of the nanostructure. But a homogeneous plastic deformation of the core-shell nanowire is observed at almost a constant flow stress equal to the yield stress. This behavior is characteristic of an elastic-perfect plastic material.