

# DYNAMIQUE MOLECULAIRE CLASSIQUE

Pascal Brault

► **To cite this version:**

Pascal Brault. DYNAMIQUE MOLECULAIRE CLASSIQUE. École thématique. Atelier SIMULATIONS MOLECULAIRES POUR L'ELABORATION ET LE TRAITEMENT DE MATERIAUX Orléans, 8-12 Juillet 2002 texte de cours amendé le 23/01/2008, 2002, pp.16. <cel-00214298>

**HAL Id: cel-00214298**

**<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00214298>**

Submitted on 24 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Pascal Brault

Groupe de Recherches sur l'Energétique des  
Milieux Ionisés UMR 6606 CNRS  
Université d'Orléans BP6744  
45067 ORLEANS Cedex 2  
Pascal.Brault@univ-orleans.fr

## 1 Introduction

La Dynamique Moléculaire est une technique de simulation numérique dans laquelle les équations du mouvement sont résolues pour un ensemble d'atomes ou de molécules[1, 2, 3]. Considérons un système de  $N$  atomes avec les coordonnées  $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$  et les moments  $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$ . Les atomes sont traités comme des particules ponctuelles décrites par un Hamiltonien classique :

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V \quad (1)$$

où  $m_i$  sont les masses atomiques et  $V$  est l'énergie potentielle :

$$V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2)$$

Le potentiel de l'équation (2) est souvent simplement approché par une somme d'interactions de paire,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (3)$$

où le potentiel de paire,  $V_{ij}$ , dépend des espèces atomiques (C, Si, N, ...) et des distances interatomiques,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Les équations de Hamilton du mouvement,

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (4)$$

se réduisent pour l'Hamiltonien (1) à la seconde loi de Newton,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad \text{avec} \quad \mathbf{f}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (5)$$

La seule information nécessaire pour la dynamique moléculaire est donc la donnée de l'énergie potentielle (2). Une fois donnée un état initial  $\{\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0)\}$ , les équations (5) sont intégrées numériquement pour donner les trajectoires de l'espace des phases :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t), \quad \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i(t) \quad (6)$$

En effectuant des moyennes sur les trajectoires (Eq. 6), il est possible de calculer les propriétés à l'équilibre du système (quantités thermodynamiques, corrélations structurales et dynamiques). Les simulations de dynamique moléculaire offre aussi, et surtout, l'avantage d'étudier des processus hors équilibre, tels que l'évolution microstructurale, le transport thermique, les dislocations, ...

## 2 Potentiels interatomiques

L'utilité de mener des calculs de dynamique moléculaire repose en grande partie sur la qualité des potentiels interatomiques qui seront choisis. De manière générale, les potentiels les plus simples, les potentiels de paires, sont adéquats pour des systèmes monoatomiques à structure dense. Cependant, il est souvent nécessaire d'aller au - delà l'approximation d'interaction à deux corps. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes fortement covalents, du fait de la forte directionalité des liaisons. Pour des raisons de simplicité de présentation, nous allons dans cette partie nous préoccuper essentiellement de potentiels analytiques. Le découpage, qui va donner lieu à la description des diverses formes de potentiel est purement arbitraire. Il répond à un souci de donner au lecteur des potentiels qu'il pourra utiliser directement. Si les formes sont génériques, les quelques paramètres qui sont fournis, ne sont malheureusement pas exhaustifs. Dans tous les cas, les paramètres des potentiels sont obtenus en reproduisant des propriétés du système (constantes élastiques, paramètres de maille, énergie de surface, énergie de cohésion, ...voir par exemple Réf. [4, 5]).

### 2.1 Potentiels à deux corps

Il est utile de décrire les potentiels à deux corps puisque certains d'entre eux s'avèrent très performants, en particulier pour les liquides, où les potentiels de Lennard-Jones rendent relativement bien compte de leurs propriétés. Ces mêmes potentiels s'avèrent aussi bien décrire les métaux cfc lorsqu'ils sont très denses. Ces potentiels de Lennard-Jones prennent la forme :

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

Les potentiels de Morse,

$$V_{ij}(r_{ij}) = D_0 \left( \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_m)] - 2 \exp[-\alpha(r_{ij} - r_m)] \right) \quad (8)$$

ont l'intérêt de tirer le meilleur profit des données spectroscopiques - énergie de vibration, constante de force, distance d'équilibre - pour ajuster  $D_0$  l'énergie de liaison,  $\alpha$  la raideur du potentiel,  $r_m$  la distance d'équilibre. En effet, ces trois grandeurs se déduisent simplement de ces potentiels, en particulier, car les énergies de vibration d'un potentiel de Morse s'expriment analytiquement.

Enfin, notons les potentiels de Buckingham, qui sont intermédiaires entre les potentiels de Morse et Lennard-Jones :

$$V_{ij}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_B}\right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (9)$$

Dans le tableau 2.1, sont reportés des paramètres pour certains éléments simples.

Il est également important d'avoir ce type de paramètres pour des composés. Dans le cas où les paramètres ne sont pas connus, il est possible d'utiliser des règles de mélange, comme la règle de Lorenz-Berthelot, qui s'écrit pour les potentiels de Lennard-Jones :  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$  et  $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ . De manière générale, on peut quelque soit le potentiel, tester ce type de règles pour les paramètres homogènes à une énergie et à une longueur.

Pour AlN, GaN et InN, il existe des paramètres, pour le potentiel de l'équation (9), qui sont à comparer avec les règles de mélanges (cf tableau 2).

Lorsque l'on s'intéresse aux effets de particules énergétiques sur des matériaux comme c'est souvent le cas pour les traitements sous plasma ou les dépôts par ablation laser, il est nécessaire d'utiliser des potentiels répulsifs qui permettent de décrire les interactions avec des particules énergétiques. Ces potentiels sont aussi utiles pour traiter les interactions à très courte portée, i.e. lorsque l'on sonde la partie répulsive des interactions. Les potentiels de Molière et Ziegler - Biersack- Littmark (ZBL) remplissent cette fonction. Ils ont une forme universelle très simple. Ce sont des potentiels coulombiens écrantés :

- Potentiel de Molière -

$$V_M(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \sum_{i=1}^3 c_i \exp\left(-d_i \frac{r_{ij}}{a_F}\right) \quad (10)$$

- Potentiel ZBL -

$$V_{ZBL}(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \sum_{i=1}^4 c_i \exp\left(-d_i \frac{r_{ij}}{a_U}\right) \quad (11)$$

où

$$a_F = \frac{0.83 \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} a_B}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{2/3}} \quad \text{et} \quad a_U = \frac{0.8853 a_B}{\left(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}\right)} \quad \text{avec} \quad a_B = 0.529177 \text{ \AA}$$

et les autres paramètres sont détaillés dans le tableau 3.

Deux potentiels à deux corps sont également très populaires, en particulier pour décrire le verre (SiO<sub>2</sub>). Il sont de la forme Born-Mayer-Huggins. Ce sont les potentiels de van Beest - Kramer - van Santen (BKS) [6] et Garofalini - Feuston [7]:

$$\begin{aligned} \text{BKS} \quad V_{ij}(r_{ij}) &= \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \\ \text{Garofalini} \quad V_{ij}(r_{ij}) &= B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_G}\right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \end{aligned}$$

Le potentiel BKS est constitué d'une interaction coulombienne, d'une répulsion Born-Meyer et d'une attraction van der Waals. Le potentiel de Garofalini présente également un

Table 1: Paramètres d'interactions correspondants aux potentiels à deux corps Eq. (7,8,9)

Atomes	$D_0$ (eV)	$\alpha$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$r_m$ ( $\text{\AA}$ )	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ ( $\text{\AA}$ )	$A$ (eV)	$r_B$ ( $\text{\AA}$ )	$C_6$ (eV $\text{\AA}^6$ )
Ag	0.3294	1.3939	3.096	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	0.392	2.620	5131.179	0.3224	248.0
Ar	-	-	-	0.01	3.4	-	-	-
Au	0.4826	1.6166	3.004	0.449	2.637	-	-	-
Ba	0.1416	0.65698	5.373	-	-	-	-	-
C	-	-	-	$2.41 \cdot 10^{-3}$	3.4	-	-	-
Ca	0.1623	0.80535	4.569	0.215	3.6	-	-	-
Cr	0.4414	1.5721	2.754	0.502	2.336	-	-	-
Cs	0.04485	0.41569	7.557	-	-	-	-	-
Cu	0.3446	1.3921	2.864	0.409	2.338	-	-	-
Fe	0.4216	1.3765	2.849	0.527	2.321	-	-	-
Ga	-	-	-	-	-	5902.871	0.3187	250.0
He	-	-	-	$8.81 \cdot 10^{-4}$	2.56	-	-	-
In	-	-	-	-	-	6141.774	0.3567	258.0
Ir	0.8435	1.6260	2.864	-	-	-	-	-
K	0.05424	0.49767	6.369	0.114	4.285	-	-	-
Kr	-	-	-	0.014	3.65	-	-	-
Li	-	-	-	0.205	2.839	-	-	-
Mo	0.7714	1.434	3.012	0.838	2.551	-	-	-
N	10.56	2.557	1.097	-	-	5134.176	3.140	283.8
Na	0.06334	0.58993	5.336	0.1379	3.475	-	-	-
Nb	0.9437	1.5501	3.079	-	-	-	-	-
Ne	-	-	-	$3.13 \cdot 10^{-3}$	2.74	-	-	-
Ni	0.4279	1.3917	2.793	0.520	2.282	-	-	-
O	5.12	2.68	1.208	-	-	-	-	-
Pb	0.2455	1.2624	3.667	0.236	3.197	-	-	-
Pd	0.4761	1.6189	2.89	0.427	2.52	-	-	-
Pt	0.7102	1.6047	2.897	0.685	2.542	-	-	-
Rb	0.04644	0.42981	7.207	-	-	-	-	-
Rh	0.6674	1.5423	2.875	-	-	-	-	-
Sr	0.1513	0.73776	4.988	-	-	-	-	-
W	0.9710	1.385	3.053	1.068	2.562	-	-	-
Xe	-	-	-	0.02	3.98	-	-	-

Table 2:

Espèces	$A$ (eV)	$r_B$ ( $\text{\AA}$ )	$C_6$ (eV $\text{\AA}^6$ )
Al N	698.647	0.3224	0.
Ga N	782.107	0.3166	0.
In N	870.207	0.3263	0.

Table 3: Paramètres du potentiel de Molière et ZBL

$i$	Molière	
	$c_i$	$d_i$
1	0.35	0.3
2	0.55	1.2
3	0.1	6.0
ZBL		
1	0.02817	0.20162
2	0.28022	0.40290
3	0.50986	0.94229
4	0.18175	3.19980

Table 4: Paramètres du potentiel de BKS et Garofalini

$i - j$	BKS			
	$A_{ij}$ (eV)	$b_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$C_{ij}$ ( $eV \text{\AA}^6$ )	charges $q$
O - O	1388.7730	2.76000	175.0000	$q_O = -1.2$
Si - O	180003.7572	4.87318	133.5381	$q_{Si} = 2.4$
$i - j$	Garofalini			
	$B_{ij}$ (eV)	$\beta_{ij}$ ( $\text{\AA}$ )	$r_G$ ( $\text{\AA}$ )	charges $q$
O - O	452.53	2.34	0.29	$Z_O = -2$
Si - O	1848.8	2.34	0.29	
Si - Si	1171.6	2.30	0.29	$Z_{Si} = 4$

répulsion Born-Meyer mais l'interaction coulombienne est écranté. Leurs paramètres sont reportés dans le tableau 4. Le reproche qui est couramment fait aux potentiels à deux corps est leur inadéquation à rendre compte de certaines propriétés telles que l'orientation des liaisons covalentes, l'énergie de surface (ceci est vrai en particulier pour les métaux), l'énergie de formation de lacunes, ... Ceci est critique pour les potentiels de Lennard-Jones qui n'ont que deux paramètres ajustables. Cependant, lorsqu'il s'agit de décrire l'énergie de cohésion, la distance interatomique de phases ordonnées, ils deviennent satisfaisants. Un autre critère de "qualité" peut également être la "bonne" comparaison avec des résultats expérimentaux disponibles. Les grandeurs statistiques comme la fonction de corrélation de paire, le facteur de structure, la densité, la morphologie, la rugosité...peuvent être calculées et comparées directement avec les résultats expérimentaux. Ceci est utile pour simplement donner des informations qualitatives pour l'organisation d'un dépôt, la morphologie d'un traitement de surface, par exemple. C'est la raison essentielle pour laquelle un grand nombre d'idées sont testées avec des potentiels de ce type.

## 2.2 Potentiels à trois corps

Introduire des potentiels à trois corps est le premier pas pour rendre compte d'effets multi-corps. Ce type de potentiel est très utilisé pour les matériaux covalents. Ils sont basés sur

l'identification des voisins deux à deux, de sorte, qu'ils se traitent en réalité comme des potentiels à deux corps. Ceci permet donc de toujours utiliser la troisième de Newton. Ceci ne sera plus correct dès que l'on sera dans le cas de véritables interactions à N corps. C'est à dire lorsque l'interaction avec un atome dépend de son environnement de N-1 atomes où  $N > 3$

La première tentative a été formulée par Stillinger et Weber (SW) [8] pour décrire le silicium puis sont apparus des raffinements pour inclure les liaisons SiF [9, 10], SiCl [11], et également SiH. A la suite de ces travaux, d'autres améliorations ont été introduites pour traiter les matériaux SiO<sub>2</sub>, [12, 13], SiC [14], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [13, 15], SiSe<sub>2</sub> [13]

N'importe quelle fonction V décrivant les interactions entre N particules identiques peut, en toute généralité, se mettre sous la forme d'une somme de termes à 1, 2, 3, ... n corps, selon :

$$V(1, \dots, N) = \sum_i V_1(i) + \sum_{i,j>i} V_2(i, j) + \sum_{i,j,k>j>i} V_3(i, j, k) + \dots + V_n(1, \dots, n) \quad (12)$$

Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes  $V_n$  convergent rapidement vers 0 lorsque n augmente.  $V_1$  décrit en principe les forces externes ou les parois. Dans le cas présent ce terme est absent, de sorte que le développement démarre avec les interactions de paires. Comme les matériaux covalents, tel que Si, présentent des liaisons très directionnelles, il semble raisonnable d'ajuster le potentiel V à une combinaison de potentiels de paires et de triplés  $V_2$  et  $V_3$ . Les potentiels sont exprimés sous une forme réduite, après avoir introduit des unités d'énergie et de longueur  $\epsilon$  et  $\sigma$ , il vient :

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right), \quad V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \epsilon f_3\left(\frac{\mathbf{r}_i}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_j}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_k}{\sigma}\right) \quad (13)$$

Le potentiel de paire réduit s'écrit :

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left[\frac{1}{r-a}\right] & , \quad r < a \\ 0 & , \quad r \geq a \end{cases}$$

Cette forme générique est automatiquement tronquée à  $r=a$  sans discontinuité pour toute dérivée. Ceci est un avantage pour des simulations de Dynamique Moléculaire. Le même avantage peut être obtenu pour les interactions à trois corps :

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})$$

où  $\theta_{jik}$  est l'angle entre  $\mathbf{r}_j$  et  $\mathbf{r}_k$  sous-tendu au vertex  $i$ . Et si  $r_{ij}, r_{ik} < a$ , alors :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left[\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right] \cdot \left(\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2$$

sinon  $h=0$  pour  $r \geq a$ .  $\cos\theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}}$ . A titre d'exemple, voici les paramètres obtenus, pour le silicium, après ajustement sur les propriétés :

$$\begin{aligned} A &= 7.049556277 & B &= 0.6022245584 \\ p &= 4 & q &= 0 & a &= 1.80 \\ \lambda &= 21.0 & \gamma &= 1.20 \\ \epsilon &= 2.1692eV & \sigma &= 2.0951\text{\AA} \end{aligned}$$

Table 5: Paramètres des potentiels Vashishta pour SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

SiO <sub>2</sub>	$A_{ij}(\text{erg})$	$r_{1s}(\text{Å})$	$r_{4s}(\text{Å})$	$r_c(\text{Å})$	$l(\text{Å})$	$r_{c3}(\text{Å})$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$1.242 \cdot 10^{-12}$	4.43	2.5	5.5	1.0	2.6
	$2.00 \cdot 10^{-12}$	2.5	2.5	5.5	1.0	2.6
	$\sigma_i(\text{Å})$	$Z_i(\text{e})$	$\alpha_i(\text{Å}^3)$			
Si	0.47	1.20	0.00			
O	1.20	-0.60	2.40			
Si	0.47	1.472	0.00			
N	1.30	-1.104	3.00			
	$\eta_{ij}$			$B_{jik}(\text{erg})$	$\bar{\theta}_{jik}(\text{°})$	
Si-Si	11		Si-O-Si	$3.20 \cdot 10^{-11}$	141.00	
Si-O	9		O-Si-O	$0.80 \cdot 10^{-11}$	109.47	
O-O	7					
Si-Si	11		Si-N-Si	$2.0 \cdot 10^{-11}$	120.00	
Si-N	9		N-Si-N	$1.0 \cdot 10^{-11}$	109.47	
N-N	7					

Un développement récent a permis d'améliorer la fonction de paires en introduisant les effets ioniques. Ce sont les potentiels de Vashishta [12, 13, 14, 15]:

$$V_2(r_{ij}) = A_{ij} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{\eta_{ij}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}} - \frac{\frac{1}{2}(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2)}{r_{ij}^4} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}} \quad (14)$$

$$V_3 = \sum_{i < j < k} V_{jik}^{(3)}$$

$$V_{jik}^{(3)} = B_{jik} f(r_{ij}, r_{ik}) (\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2 \quad (15)$$

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \exp \left[ \frac{l}{r_{ij} - r_{c3}} + \frac{l}{r_{ik} - r_{c3}} \right], \quad r_{ij}, r_{ik} < r_{c3}$$

$$\cos \theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}}, \quad r_{ij}, r_{ik} < r_{c3}$$

Le premier terme du potentiel de paire  $V_2$  décrit la répulsion stérique. Le second est l'interaction de Coulomb due au transfert de charge. Elle est ici écrantée. Enfin le dernier terme correspond à l'interaction charge - dipôle due à la grande polarisabilité des ions négatifs [13, 15]. Dans une version antérieure [12], l'interaction de Coulomb n'est pas écrantée, mais le résultat reste identique. Le rayon de coupure est  $r_c$ . Dans le cas précis de SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiSe<sub>2</sub>, les seules possibilités de triplés sont de type AXA ou XAX mais pas XXA du fait de la forte répulsion Coulombienne entre atomes de même nature. Du fait de cette forme spéciale, le potentiel à trois corps est calculé en effectuant les sommes sur les paires d'atomes au lieu de triplés. En effet, dans ce cas,  $\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}$  se réduit à  $x_{ij} x_{ik} + y_{ij} y_{ik} + z_{ij} z_{ik}$ . Dans le tableau 5, sont reportés les paramètres des potentiels de Vashishta pour SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



## 2.3 Potentiels à N-corps

### 2.3.1 Potentiels de type Tersoff - Brenner

Les potentiels à N-corps de type Tersoff-Brenner sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons covalentes et plus généralement tétraédrique : Si-Si, SiC, SiH<sub>x</sub>, SiC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, C, CH<sub>x</sub>, BN (!). L'ingrédient principal est d'introduire un angle moyen privilégié, la simulation conduisant alors à la largeur de la distribution angulaire. Cette simple introduction d'un paramètre géométrique ajoutée à un potentiel de paire très cohésif a non seulement permis de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents, mais il a également permis de correctement décrire les énergies de cohésions des divers polytypes. L'un des plus simples et des plus utilisés est le potentiel de Tersoff [16, 17, 18] dont, par ailleurs, il existe de nombreuses versions, dérivations et améliorations (potentiels de Brenner [19], ...). Une structure de ce potentiel peut s'écrire [20]:

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \{V_R(r_{ij}) - b_{ij}V_A(r_{ij})\}, \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (16)$$

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

$$V_A(r) = \frac{D_0}{S-1} \exp \left\{ -\beta \sqrt{2S} (r - R_0) \right\}$$

$$V_R(r) = \frac{D_0 S}{S-1} \exp \left\{ -\beta \sqrt{\frac{2}{S}} (r - R_0) \right\}$$

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

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} \right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases} \quad \text{ou encore} \quad f_c(r) = \frac{1}{1 + e^{\frac{r_{ij}-R}{D}}}$$

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

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

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

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}$$

pour C, Si, et BN, les paramètres sont rassemblés dans le tableau 6. Pour les composés, tels que SiC, SiGe, Les règles de mélanges définies plus haut s'appliquent [18]. En particulier si l'on écrit le potentiel sous la forme  $V(r_{ij}) = f_c(r_{ij})[A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})]$ , alors  $\lambda_{ij} = \lambda_i + \lambda_j$ ,  $\mu_{ij} = \mu_i + \mu_j$ , et  $W_{ij} = (W_i W_j)^{1/2}$ ,  $W = A, B, R, S$  [18].

Table 6: Paramètres du potentiel Tersoff et Brenner simplifié

	Tersoff (Si)	Tersoff (C)	Brenner (C)	BN	NN	BB
$D_0$ (eV)	2.666	5.1644	6.325	6.36	9.91	3.08
$R_0$ (Å)	2.295	1.447	1.315	1.33	1.11	1.59
$S$	1.4316	1.5769	1.29	1.0769	1.0769	1.0769
$\beta$ (Å <sup>-1</sup> )	1.4656	1.9640	1.5	2.043057	1.927871	1.5244506
$\gamma$	1.1 10 <sup>-6</sup>	1.5724 10 <sup>-7</sup>	1.1304 10 <sup>-2</sup>	1.1134 10 <sup>-5</sup>	0.019251	1.6 10 <sup>-6</sup>
$n$	0.78734	0.72751	1 (1/2n = 0.80469)	0.364153367	0.6184432	3.9929061
$c$	1.0039 10 <sup>5</sup>	3.8049 10 <sup>4</sup>	19	1092.9287	17.7959	0.52629
$d$	16.217	4.384	2.5	12.38	5.9484	0.001587
$h$	-0.59825	-0.57058	-1	0.5413	0	0.5
$\lambda$	0	0	0	1.9925	0	0
$R$ (Å)	2.85	1.95	1.85	2.0	2.0	2.0
$D$ (Å)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1

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

L'approximation du second moment est issue du développement de la théorie des liaisons fortes [21]. Elle permet de bien décrire le comportement des métaux de transition de fin de série que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface. De plus aux moments d'ordres supérieurs, qui ne donnent pas une énergie totale analytique, on peut traiter les liaisons covalentes (Si et C en particulier), la structure électronique, l'hybridation spd [23]. L'approximation du second moment permet également de traiter les alliages. De nombreux travaux s'intéressent actuellement aux effets de ségrégation et organisation [24, 25]. Ce potentiel analytique prend la forme :

$$V_i = \sum_{i \neq j} A \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Le premier terme est un potentiel répulsif Born-Meyer. Le second terme est une énergie de bande attractive. Dans cette expression du potentiel,  $\xi$  est une intégrale de saut effective. Les paramètres  $q$  et  $p$  décrivent la dépendance en distance des intégrales de saut effectives et des liaisons de paires répulsives.  $r_0$  est la distance au premier voisin. Dans le tableau 7, sont reportés les paramètres du potentiel TB-SMA. Pour certains éléments, de nouvelles valeurs ajustées sur un plus grand nombre de paramètre peuvent exister. Il faut noter que dans une première approximation, les relations suivantes peuvent être utilisées pour déduire les termes manquants :

$$\xi = \frac{p}{p-q} \frac{E_c}{\sqrt{Z}} \quad \text{et} \quad A = \frac{q}{p-q} \frac{E_c}{Z} \quad (18)$$

Où  $E_c$  est l'énergie de cohésion et  $Z$  la coordinance. Pour aller plus loin dans la précision, il faut calculer les 4 paramètres,  $A, \xi, p, q$ . La relation 18 entre ces paramètres ne tient plus. Les résultats les plus récents sont résumés dans le tableau 8

Table 7: Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc ( $Z=12$ ), selon Rosato *et al*[21]. Les paramètres sont déterminés jusqu’au 1er voisin.  $a$  est le paramètre de maille et pour un cfc  $r_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
$a$ (Å)	3.52	3.61	3.80	3.89	4.09	3.84	3.92	4.08
$E_c$ (eV)	4.44	3.50	5.75	3.94	2.96	6.93	5.86	3.78
$p$	10.00	10.08	14.92	10.84	10.12	14.53	10.80	10.15
$q$	2.70	2.56	2.51	3.67	3.37	2.90	3.50	4.13

Table 8: Paramètres du potentiel TB-SMA pour des métaux cfc, Al et Pb, selon Cleri et Rosato [22].  $A, \xi, p, q$  sont les paramètres de l’équation (17). Les paramètres sont déterminés jusqu’au 5ème voisin.

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au	Al	Pb
$A$	0.0376	0.0855	0.0629	0.1746	0.1028	0.1156	0.2975	0.2061	0.1221	0.0980
$\xi$	1.070	1.224	1.660	1.718	1.178	2.289	2.695	1.790	1.316	0.914
$p$	16.999	10.08	18.45	10.867	10.928	16.980	10.612	10.229	8.612	9.576
$q$	1.189	2.56	1.867	3.742	3.139	2.961	4.004	4.036	2.516	3.648

### 2.3.3 Méthode de l’atome ”immergé” (EAM)

Cette technique très populaire a été introduite par Daw and Baskes [26, 27, 28, 29]. Elle est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui stipule que l’énergie d’un solide peut s’écrire comme unique fonction de la distribution de densité électronique. Celle-ci est supposée être la densité locale à chaque site atomique. Dans ce cas la densité électronique du solide est approchée par la superposition des densités électroniques sur chaque atome. Ainsi, l’énergie totale d’un arrangement arbitraire d’atomes s’exprime :

$$E_{tot} = \sum_i V_i, \quad \text{et} \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad \text{avec} \quad \rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij}) \quad (19)$$

où,  $V_i$  est l’énergie interne de l’atome  $i$ ,  $\rho_i$  est la densité électronique sur l’atome  $i$  due aux autres atomes du système.  $F_i(\rho_i)$  est l’énergie requise pour immerger l’atome  $i$  dans la densité de charge électronique locale  $\rho_i$ .  $\phi_{ij}(r_{ij})$  est un potentiel à deux corps qui peut-être choisi le plus simple possible (Lennard -Jones (généralisé), Morse, Born-Meyer,  $\frac{a}{r^n}$ , ... Lorsque  $\phi_{ij}(r_{ij})$  est Born-Meyer et que  $F_i(\rho_i) = - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$ , on retrouve le potentiel TB-SMA. Lorsque  $F_i(\rho_i) \propto \rho^{1/2}$  pour être cohérent avec la théorie des liaisons fortes, et que  $\rho_i = \sum_j \left( \frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^m$ , on trouve les potentiels de Finnis-Sinclair [30] et/ou Sutton-Chen[31].

### 3 Implémentation de la dynamique moléculaire

Dans les simulations de Dynamique Moléculaire, les  $3N$  équations couplées (5) sont intégrées durant un certain laps de temps. Cet intervalle de temps discrétisé en divisant en pas de temps  $dt$ . A chaque pas de temps, il est nécessaire de calculer les forces sur toutes les particules et de mettre à jour toutes les positions en utilisant un schéma de différence finie appropriée. Le pas de temps doit être suffisamment petit de sorte que les dérivées soient bien approchées par des expressions de différences finies. Un test important de la qualité de l'algorithme d'intégration est la conservation de l'énergie totale. Afin d'obtenir une simulation significative dans l'ensemble microcanonique, l'Hamiltonien (Eq. 1) doit être conservé avec une bonne précision relative (typiquement de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ). Une valeur acceptable du pas de temps est de l'ordre d'une fraction de l'échelle de temps d'une oscillation atomique. Les simulations typiques impliquent des échelles de temps comprises entre  $10^3 dt$  et  $10^8 dt$  avec  $dt = 10^{-15}$ s.  $dt$  peut être réduit considérablement en présence de particules énergétiques, et en particulier de molécules (pour le traitement de la vibration et de la rotation).  $dt = 10^{-15}$ s convient pour des énergies cinétiques  $E_{kin} \leq 1$ eV, au-delà on peut utiliser la règle suivante [32]:

$$dt = \frac{a}{\sqrt{\max\left(\frac{2[E_{kin_i} + \max(0, V_i)]}{m_i}\right)}}$$

Les parties les plus consommatrices de ressources sont les calculs des interactions à chaque pas de temps. A titre d'exemple, au premier ordre, le calcul d'une force à deux corps requiert un temps CPU en  $O(N^2)$ . Pour une force N-corps, il devient  $O(N^N)$ . Ceci peut-être considérablement réduit si l'on utilise des techniques de choix de sélection des interactions pertinentes. Pour les interactions de paires à portée finie, on peut réduire l'effort à  $O(N)$  en utilisant la technique de listes chaînées ((link-cell list) [1, 2]. Pour les interactions Coulombiennes, des algorithmes ont été développés utilisant les schémas "divide and conquer", tels que la méthode des multipôles rapides (FMM) [33]. L'efficacité des algorithmes peut être encore amélioré en utilisant une technique "à plusieurs pas de temps" [34, 35]. Dans cette approche, la force subie par une particule est séparée en une première composante variant rapidement et une deuxième composante variant lentement. Habituellement, les forces à courte portée sont incluses dans la première catégorie alors que les interactions à longue portée forment la deuxième catégorie. La première composante est calculée à chaque pas de temps, tandis que la seconde l'est au bout de quelques pas de temps. Ce schéma peut être étendu à autant d'échelles de temps qu'il est nécessaire.

#### 3.1 Listes chaînées et listes de voisins

Dans la technique de la liste chaînée (link-cell list), la boîte de simulation est divisée en cellule. Les atomes sont triés par cellule et l'information est stockée dans la liste chaînée

[1, 2]. La taille de la cellule  $d$ , dans l'espace réel, est choisie :

$$d = r_c + \delta$$

où  $r_c$  est la distance de coupure du potentiel et  $\delta$  est "l'épaisseur de peau". Pour calculer la force sur la particule  $i$ , on a seulement besoin de sommer les contributions des particules des cellules voisines et de la cellule d'appartenance (en 2 dimensions cela fait 9 cellules et en 3 dimensions, 27 cellules) Le calcul devient alors proportionnel à  $MN$  où  $MN$  est le nombre moyen d'atomes impliqués dans le calcul de la force sur l'atome  $i$ . Si  $\rho$  est la densité moyenne :

$$\text{En 3D : } M = \rho(3d)^3 = 27\rho(r_c + \delta)^3$$

Ainsi, l'utilisation de la technique de la liste chaînée conduit à un algorithme  $O(N)$ . La masse de calcul peut être divisée par deux si l'on exploite la troisième loi de Newton ( $f_{ij} = -f_{ji}$ ) qui permet alors de ne considérer que la moitié des cellules voisines. L'épaisseur de peau  $\delta$  est ajoutée pour permettre de ne mettre à jour la liste qu'au bout de plusieurs pas de temps, puisque dans cet intervalle de temps les particules sont supposées se déplacer que d'une quantité inférieure à  $\delta/2$ . Cette approche peut encore être améliorée en utilisant une taille de cellule :

$$d = (r_c + \delta)/k$$

où  $k$  est un entier représentant le nombre de cellule par distance de coupure. Dans ce cas, le nombre de voisins,  $M$ , devient :

$$M = \rho((2k + 1)d)^3 = \left(2 + \frac{1}{k}\right)^3 \rho(r_c + \delta)^3$$

Par exemple, choisir  $k = 2$  réduit le coût de calcul d'un facteur 1.728. La taille de cellule est uniquement limitée par le fait qu'elle doit contenir un nombre suffisant de particules. Sinon beaucoup de temps est dépensé pour boucler sur des cellules vides. Au lieu de directement utiliser la liste chaînée pour calculer les forces, on peut d'abord l'utiliser pour construire une liste de voisins pour chaque particule  $i$ . Cette liste indexe les particules comprises dans un rayon  $r_c + \delta$  autour de  $i$ . La liste de voisin a besoin d'être mise à jour uniquement lorsque les particules se sont déplacées d'une distance  $\delta/2$ . Une fois la liste de voisins construite, le nombre moyen de particules incluses dans le calcul de la force et encore réduit à :

$$M = \frac{4}{3}\pi\rho(r_c + \delta)^3 \approx 4.2\rho(r_c + \delta)^3$$

$M$  peut encore finalement être réduit par un facteur 2 en utilisant la troisième loi de Newton. Au total la réduction est environ d'un facteur 22 en 3D et 8 en 2D. Le problème majeur avec la liste de Verlet est qu'elle nécessite un gros stockage de données ( $\sim MN$ ), ce qui peut être prohibitif pour des potentiels de portée intermédiaire (10 - 15 Å).

### 3.2 Résolution des équations du mouvement

Un grand variété d'algorithmes d'intégration est disponible pour résoudre les équations du mouvement (Eq. 5). Puisque le calcul des forces à chaque pas de temps est très coûteux, il

est préférable d'utiliser des schémas d'intégration qui autorisent de grand pas de temps tout en maintenant une précision et une stabilité suffisantes. Il est connu que deux trajectoires de l'espace des phases avec une différence arbitrairement petite de conditions initiales divergent exponentiellement après un temps suffisamment long. Ainsi, aucun algorithme ne donnera une solution exacte sur un temps très long. En fait, compte-tenu de la nature statistique du problème, une telle solution exacte n'est pas nécessaire. Un bon algorithme d'intégration doit donc être capable de fournir une bonne approximation des équations différentielles sur des échelles de temps courtes, et assurer, sur de grandes échelles de temps, la conservation des constantes du mouvement telles que l'énergie totale du système et le moment du système. Un algorithme très simple remplit la condition de stabilité aux longs temps, l'algorithme de Verlet des vitesses [36]. Cet algorithme fonctionne de la façon suivante. Supposons données les positions atomiques ( $\mathbf{r}_i(t)$ ), les vitesses ( $\mathbf{v}_i(t)$ ) et les accélérations ( $\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i}$ ) au temps  $t$ . Dans un premier temps, on détermine les vitesses au point milieu :

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{dt}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \frac{dt}{2}$$

les positions des atomes au temps  $t + dt$  sont alors calculées :

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{dt}{2}) dt$$

Les forces  $\mathbf{f}_i(t + dt)$  et accélérations  $\mathbf{a}_i(t + dt)$ , à  $t+dt$ , peuvent donc être calculées à partir des nouvelles valeurs de positions  $\mathbf{r}_i(t)$ . Enfin les vitesses au temps  $t+dt$ , sont déduites :

$$\mathbf{v}_i(t + dt) = \mathbf{v}_i(t + \frac{dt}{2}) + \mathbf{a}_i(t + dt) \frac{dt}{2}$$

La résolution des équations du mouvement est donc réalisée en effectuant ce schéma à chaque pas de temps.

### 3.3 Les particularités du traitement/dépôt de matériaux

La simulation du dépôt de couches minces ou le traitement de matériaux par Dynamique Moléculaire appellent quelques commentaires. En premier lieu, les paramètres des potentiels sont souvent adaptés aux matériaux massifs et la question de leur validité pour décrire les premières étapes de la croissance se posent. On peut espérer que des techniques quasi-exactes (DFT ou dynamique moléculaire ab-initio) pourront donner des réponses. Ensuite, l'interaction avec la surface d'un matériau met en jeu un très grand nombre d'atomes dont il faut traiter les interactions. De plus à haute énergie cinétique ou haute température, la question des échanges d'énergies se posent. Si l'on veut traiter complètement le problème sans approximation, alors il faut considérer un nombre prohibitif d'atomes pour assurer la répartition de l'énergie dans le solide ou assurer l'accommodation de l'atome en cours de dépôt. Il existe des techniques pour "thermostater" ces interactions. L'une d'elles consiste, au moyen d'une équation de Langevin, à représenter les échanges d'énergie par l'intermédiaire d'une force de friction et d'une force aléatoire à bruit blanc [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43].

La thermalisation lors de la diffusion de surface peut être réalisée par un simple thermostat de Berendsen. Les vitesses sont ramenées à la température du matériau pendant un intervalle de temps prédéterminé  $\tau$ . Le facteur de réduction de la vitesse s'écrit, dans ce cadre :

$$\chi = \left( 1 + \frac{dt}{\tau} \left( \frac{T_s}{T_k} - 1 \right) \right)$$

où  $T_s$  est la température du matériau à atteindre,  $T_k$  la température cinétique de l'espèce diffusante.

Lors de la collision des particules, on peut également montrer que l'échange d'énergie peut être modélisé par des interactions électron-phonon (électrons de la particule incidente-phonons du substrat) [44]. Cette idée a été appliquée par M. Hou [45] qui a donc introduit un terme de friction, conduisant à une loi de Langevin. On peut considérer la forme suivante comme une tentative de rendre quantitatif le temps de thermalisation de Berendsen. Dans ce cas, le système d'équations de Newton devient :

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t^2} = \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i} E_T - \mu \vec{v}_i \quad (20)$$

Avec :

$$\mu = m\alpha \frac{T_i - T_e}{T_i} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\Theta_D T_e L n e^2 k_B Z}{2m_e \kappa \epsilon_F} \quad (21)$$

Avec  $\Theta_D$  la température de Debye,  $T_e$  la température du substrat,  $L$  le nombre de Lorentz,  $n$  la densité d'électrons libres,  $e$  la charge d'un électron,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $Z$  la valence du métal,  $m_e$  la masse d'un électron,  $\kappa$  la conductivité thermique,  $\epsilon_F$  l'énergie de Fermi et  $T_i$  la température cinétique.

Enfin on peut utiliser simplement une trempe : dès que le produit scalaire de la vitesse avec la force devient négatif (ce qui signifie que la particule incidente explore la partie attractive de l'interaction), on contraint les vitesses d'accomoder instantanément à la température du matériau en imposant des composantes de vitesses choisies aléatoirement dans une distribution maxwellienne à la température  $T_s$  [46, 47].

## References

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987)
- [2] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations* (Academic Press, New York, 1996)
- [3] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, 1998)
- [4] T. Halicioglu, G. M. Pound, *phys. stat. sol.* **30**, 619 (1975)
- [5] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, *Phys. Rev.* **114**, 687 (1959)
- [6] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (2000)
- [7] S. M. Levine, S. H. Garofalini, *Surf. Sci.* **177**, 157 (1986)
- [8] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985)
- [9] F. H. Stillinger, Th. A. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2144 (1989)
- [10] Th. A. Weber, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **92**, 6239 (1990)
- [11] H. Feil, J. Dieleman, B. J. Garrison, *J. Appl. Phys.* **74**, 1303 (1993)
- [12] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990)
- [13] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, W. Li, I. Ebbsjö, in *Amorphous Insulators and Semiconductors*, M. F. Thorpe and M. I. Mitkova Eds. (Kluwer Academic Publishers, 1997) pp. 151-213
- [14] F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3338 (2000)
- [15] A. Omeltchenko, A. Nakano, K. Tsukura, R. K. Kalia, P. Vashishta, *Advances in Metal and Semiconductors clusters* Vol. 4 (JAI Press Inc., 1998) pp. 263 - 298
- [16] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37** 6991 (1988)
- [17] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879 (1988)
- [18] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39** 5566 (1989)
- [19] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42** 9458 (1990)
- [20] P. A. Marcos, J. A. Alonso, A. Rubio, M. J. López, *Eur. Phys. J. D* **6**, 221 (1999)
- [21] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand *Phil. Mag. A* **59**, 321 (1989)



- [22] F. Cleri, V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993)
- [23] C. Barreteau, M. C. Desjonsquères, D. Spanjaard, Eur. Phys. J. D **11**, 295 (2000)
- [24] G. Treglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. Saül, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, Comp. Mat. Sci. **15**, 196 (1999)
- [25] C. Goyhenex, H. Bulou, Phys. Rev. B **64** 235404 (2001)
- [26] M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **50** 1285 (1983)
- [27] M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29** 6443 (1984)
- [28] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Phys. Rev. B **33** 7983 (1986)
- [29] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, Mat. Sci. Reports **9** 251 (1993)
- [30] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984)
- [31] A. P. Sutton, J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990)
- [32] K. M Beardmore, N. Grønbech-Jensen, Phys. Rev. E **57**, 2778 (1998)
- [33] L. Greengard, V. J. Rohlkin, J. Comp. Phys. **73**, 523 (1987)
- [34] W. B. Streett, D. J. Tidesley, G. Saville Mol. Phys. **35**, 639 (1978)
- [35] M. Tuckerman, B. J. Berne, J. Chem. Phys. **97**, 1990 (1992)
- [36] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson,
- [37] S. A. Adelman, J. D. Doll, J. Chem. Phys. **64**, 2375 (1976)
- [38] J. F. Adams and J. D. Doll, Surf. Sci. **103**, 472 (1981)
- [39] J. C. Tully, G. H. Gilmer, M. Shugard, J. Chem. Phys. **71**,1630 (1979)
- [40] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **73**, 1975 (1980)
- [41] A. E. DePristo, Surf. Sci. **141**, 40 (1984)
- [42] P. Brault, J. de Almeida, Surf. Sci. **360**, 43 (1996)
- [43] X.-Y. Guo, P. Brault, Surf. Sci. **488**, 133 (2001)
- [44] C. P. Flynn R. S. Averback, Phys. Rev. B **38**, 7118 (1988)
- [45] Q. Hou, M. Hou, L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon, A. Perez, Phys. Rev. B **62**, 2825 (2000)
- [46] P. Brault, A.-L. Thomann, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza , Eur. Phys. J. Appl. Phys. **19**, 83 (2002)
- [47] P. Brault, G. Moebs, Eur. Phys. J. AP **28**, 43 (2004)