

DYNAMIQUE MOLECULAIRE CLASSIQUE

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

Sommaire

- **Généralités**
- **Les potentiels**
- **La résolution des équations du mouvement**
- **L'élaboration des matériaux**
- **Conclusions**

Généralités

La Dynamique Moléculaire



technique de simulation numérique

⇒ Résolutions des équations du mouvement pour un ensemble de N atomes ou molécules de coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$ et de moments $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$.

⇒ 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 paires,

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

Le potentiel de paire, V_{ij} , dépend :

- ⇒ des espèces atomiques (C, Si, N, ...)
- ⇒ des distances interatomiques $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Les équations de Hamilton du mouvement,

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

⇒ la seconde loi de Newton,

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

**Information nécessaire pour
la dynamique moléculaire**



Energie potentielle $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$

L'état initial $\{r_i(0), p_i(0)\}$



les trajectoires de l'espace des phases



$$r_i = r_i(t), \quad p_i = p_i(t) \quad (6)$$

Moyennes sur les trajectoires

⇒ Propriétés à l'équilibre

- ✓ quantités thermodynamiques
- ✓ corrélations structurales

⇒ processus hors équilibre

- ✓ l'évolution microstructurale
- ✓ les échanges thermiques,
- ✓ dislocations, fracture ...

Potentiels interatomiques

Potentiels à deux corps

Pour décrire

- ▶ les liquides,
- ▶ décrire les métaux cfc denses
- ▶ systèmes complexes qualitatifs mal connus



▶ Les potentiels Lennard-Jones

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

▶ données spectroscopiques :

- | | | |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| énergie de vibration | ▶ | l'énergie de liaison D_0 , |
| constante de force | ▶ | α la raideur du potentiel, |
| énergie dissociation | ▶ | r_m la distance d'équilibre |
| | ▶ | anharmonicité |



▶ Les potentiels de Morse

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

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

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

Atomes	D_0 (eV)	α (\AA^{-1})	r_m (\AA)	ϵ (eV)	σ (\AA)
Ag	0.3294	1.3939	3.096	-	-
Al	-	-	-	0.392	2.620
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	-	-	-	-	-
He	-	-	-	$8.81 \cdot 10^{-4}$	2.56
In	-	-	-	-	-
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	-	-
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

composés.



règle de mélange de Lorenz-Berthelot

► potentiels de Lennard-Jones

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad \text{et} \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}.$$

∃ ? règle générale

Pour AlN, GaN et InN (Potentiel de Buckingham)
(à comparer avec les règles de mélanges).

Espèces	A (eV)	r_B (Å)	C_6 (eVÅ ⁶)
Al N	698.647	0.3224	0.
Ga N	782.107	0.3166	0.
In N	870.207	0.3263	0.

► Particules énergétiques

traitements sous plasma ou les dépôts par ablation laser
interactions à très courte portée
Sensibilité partie répulsive des potentiels

⇒ Potentiels de Molière

⇒ Potentiels de Ziegler - Biersack- Littmark (ZBL)

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 -

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

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

avec $a_B = 0.529177 \text{ \AA}$

<i>i</i>	Molière	
	<i>c_i</i>	<i>d_i</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

► le verre (SiO₂).

Potentiels de la forme Born-Mayer-Huggins.
van Beest - Kramer - van Santen (BKS)
Garofalini - Feuston

BKS
$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Garofalini
$$V_{ij}(r_{ij}) = B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_G}\right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right)$$

- **Potentiel de BKS**

1. interaction coulombienne
2. répulsion Born-Meyer
3. attraction van der Waals

- **Potentiel de Garofalini**

1. répulsion Born-Meyer, mais
2. interaction coulombienne est écranté.

BKS				
$i - j$	A_{ij} (eV)	b_{ij} (Å ⁻¹)	C_{ij} (eV Å ⁶)	charges q
O - O	1388.7730	2.76000	175.0000	$q_O = -1.2$
Si - O	180003.7572	4.87318	133.5381	$q_{Si} = 2.4$
Garofalini				
$i - j$	B_{ij} (eV)	β_{ij} (Å)	r_G (Å)	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	$Z_{Si} = 4$

limitations

- ▶ **Isotrope** *orientation des liaisons covalentes*
- ▶ **l'énergie de surface**
- ▶ **l'énergie formation de lacune**

Intérêts

"bonne" comparaison avec des résultats expérimentaux

1. fonction de corrélation de paire
2. facteur de structure
3. la densité
4. la morphologie
5. la rugosité...

⇒ informations qualitatives pour :

l'organisation d'un dépôt

la morphologie d'un traitement de surface

Potentiers à trois corps

► **Premier pas pour rendre compte d'effets multi-corps.**
matériaux covalents

se traitent en réalité comme des potentiels à deux corps.

Stillinger et Weber (SW) \Rightarrow le silicium

Raffinements pour inclure les liaisons SiF, SiCl et SiH.

Améliorations pour traiter les matériaux SiO₂, SiC, Si₃N₄, SiSe₂

N'importe quel potentiel V peut se mettre sous la forme :

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

Potentiel Stillinger - Weber :

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right), \quad V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \epsilon f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \quad (12)$$

► 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 à troncature automatique à $r=a$ sans discontinuité \forall dérivée.

\Rightarrow avantage pour simulations MD

► 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 θ_{jik} est l'angle entre \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_k 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 $r \geq a$. $\cos \theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k}{r_{ij} r_{ik}}$.

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

► **Développements récents** Améliorer la fonction de paires :effets ioniques. Ce sont les potentiels de Vashishta :

$$\begin{aligned}
 V_2(r_{ij}) &= A_{ij} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{\eta_{ij}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}} - \frac{\frac{1}{2}(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2)}{r_{ij}^4} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}} \\
 V_3 &= \sum_{i < j < k} V_{jik}^{(3)} \\
 V_{jik}^{(3)} &= B_{jik} f(r_{ij}, r_{ik}) (\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2 \quad (13) \\
 f(r_{ij}, r_{ik}) &= \exp \left[\frac{l}{r_{ij} - r_{c3}} + \frac{l}{r_{ik} - r_{c3}} \right], \quad r_{ij}, r_{ik} < r_{c3} \\
 \cos \theta_{jik} &= \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}}, \quad r_{ij}, r_{ik} < r_{c3}
 \end{aligned}$$

Potentiel de Vashishta

1. Répulsion stérique
2. Interaction coulombienne (écranée) transfert de charges
3. Interaction charge - dipôle (polarisabilité des ions négatifs)

Triplés sont de type AXA ou XAX mais pas XXA (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, $\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ik}$ se réduit à $x_{ij} x_{ik} + y_{ij} y_{ik} + z_{ij} z_{ik}$.

Paramètres des potentiels de Vashishta pour SiO₂ et Si₃N₄.

SiO ₂	$A_{ij}(\text{erg})$ 1.242 10 ⁻¹²	$r_{1s} (\text{Å})$ 4.43	$r_{4s} (\text{Å})$ 2.5	$r_c(\text{Å})$ 5.5	$l (\text{Å})$ 1.0	$r_c3 (\text{Å})$ 2.6
Si ₃ N ₄	2.00 10 ⁻¹²	2.5	2.5	5.5	1.0	2.6
Si	$\sigma_i (\text{Å})$ 0.47	$Z_i (e)$ 1.20	$\alpha_i (\text{Å}^3)$ 0.00			
O	1.20	-0.60	2.40			
Si	0.47	1.472	0.00			
N	1.30	-1.104	3.00			
Si-Si	η_{ij} 11		Si-O-Si	$B_{jik}(\text{erg})$ 3.20 10 ⁻¹¹	$\bar{\theta}_{jik}(\text{°})$ 141.00	
Si-O	9		O-Si-O	0.80 10 ⁻¹¹	109.47	
O-O	7					
Si-Si	11		Si-N-Si	2.0 10 ⁻¹¹	120.00	
Si-N	9		N-Si-N	1.0 10 ⁻¹¹	109.47	
N-N	7					

Potentiels à N-corps

► Potentiels de type Tersoff - Brenner

► Liaisons covalentes et plus généralement tétraédrique : Si-Si, SiC, SiH_x, SiC_xF_y, C, CH_x, CH_x, BN (!).

- Fonction angulaire (type SW).
- Potentiel de paire très cohésif (Type Morse)

⇒ Reproduire l'ordre à courte portée.

⇒ énergies de cohésions des divers polytypes

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \{V_R(r_{ij}) - b_{ij}V_A(r_{ij})\}, \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (14)$$

$V_A(r)$ 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 :

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi r - R}{2D} \right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases}$$

ou encore

$$f_c(r) = \frac{1}{1 + e^{\frac{r_{ij} - R}{D}}}$$

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

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

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

N = nombre de voisins considérés

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

	Tersoff (Si)	Tersoff (C)	Brenner (C)
D_0 (eV)	2.666	5.1644	6.325
R_0 (Å)	2.295	1.447	1.315
S	1.4316	1.5769	1.29
β (Å ⁻¹)	1.4656	1.9640	1.5
γ	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5724 \cdot 10^{-7}$	$1.1304 \cdot 10^{-2}$
n	0.78734	0.72751	1 (1/2n = 0.80469)
c	$1.0039 \cdot 10^5$	$3.8049 \cdot 10^4$	19
d	16.217	4.384	2.5
h	-0.59825	-0.57058	-1
λ	0	0	0
R (Å)	2.85	1.95	1.85
D (Å)	0.15	0.15	0.15

Composés.

→ SiC, SiGe, ...)

Les règles de mélanges définies plus haut s'appliquent.

En particulier si l'on écrit le potentiel sous la si :

$$V(r_{ij}) = f_c(r_{ij})[A_{ij} \exp(-\lambda_{ij}r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\mu_{ij}r_{ij})]$$

alors

$$\lambda_{ij} = \lambda_i + \lambda_j, \mu_{ij} = \mu_i + \mu_j, \quad \text{et} \quad W_{ij} = (W_i W_j)^{1/2}, \quad W = A, B, R, S$$

Liaisons fortes : Approximation du second moment (TB-SMA)

► comportement des métaux de transition de fin de série

⇒ propriétés de volume ou de surface.

Moments d'ordres supérieurs

⇒ Ne donnent pas une énergie totale analytique

⇒ Liaisons covalentes (Si et C en particulier)

⇒ Structure électronique, l'hybridation spd

⇒ Alliages : Ségrégation et organisation

$$V_i = \sum_{i \neq j} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

1. Potentiel répulsif Born-Meyer

2. Energie de bande attractive.

- ξ est une intégrale de saut effective
- 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.

Les paramètres du potentiel TB-SMA sont donc :

$$A, p, q, \xi$$

Et, en première approximation , on peut utiliser :

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

Où E_c est l'énergie de cohésion et Z la coordinance

	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
a	3.52	3.61	3.80	3.89	4.09	3.84	3.92	4.08
E_c	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

Méthode de l'atome "immergé" (EAM)

► Introduite par Daw and Baskes (1983)

Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité 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.

⇒ La densité électronique du solide \approx la superposition des densités électroniques sur chaque atome.

⇒ L'énergie totale d'un arrangement arbitraire d'atomes s'exprime :

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

$$\text{avec} \quad \rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij})$$

1. V_i est l'énergie interne de l'atome i ,
2. ρ_i est la densité électronique sur l'atome i due aux autres atomes du système,
3. $F_i(\rho_i)$ est l'énergie requise pour immerger l'atome i dans la densité de charge électronique locale ρ_i ,
4. $\phi_{ij}(r_{ij})$ est un potentiel à deux corps.

$\phi_{ij}(r_{ij}) \Rightarrow$ 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 et/ou Sutton-Chen

Implémentation de la MD

Il faut donc résoudre les $3N$ équations couplées (5) :

Pour les atomes qui se déposent :

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} x_j = -\frac{\partial}{\partial x_j} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial x_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} y_j = -\frac{\partial}{\partial y_j} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial y_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} z_j = -\frac{\partial}{\partial z_j} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial z_j} V_{ij}$$

et pour les atomes du substrat :

$$m_{s_j} \frac{\partial^2}{\partial t^2} x_{s_j} = -\frac{\partial}{\partial x_{s_j}} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial x_{s_j}} V_{s_{ij}}$$

$$m_{s_j} \frac{\partial^2}{\partial t^2} y_{s_j} = -\frac{\partial}{\partial y_{s_j}} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial y_{s_j}} V_{s_{ij}}$$

$$m_{s_j} \frac{\partial^2}{\partial t^2} z_{s_j} = -\frac{\partial}{\partial z_{s_j}} V_{as} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial z_{s_j}} V_{s_{ij}}$$

Pour un Problème de dépôt sur une surface S.

► Discrétisation

Equations intégrées durant un certain laps de temps.

Cet intervalle de temps discrétisé \Rightarrow pas de temps dt .

A chaque pas de temps

\Rightarrow calcul des forces sur toutes les particules

\Rightarrow mise à jour toutes les positions par un schéma de différence finie appropriée.

Le pas de temps doit être suffisamment petit

\Rightarrow les dérivées soient bien approchées par des expressions de différences finies.

Qualité de l'algorithme d'intégration

Conservation de l'énergie totale (10^{-4} - 10^{-5}).

$\Rightarrow dt = 10^{-15}$ s pour des simulations typiques $10^3 dt$ et $10^8 dt$

dt peut être réduit considérablement en présence de particules énergétiques, ou de molécules (\rightarrow vibration et rotation).

$dt = 10^{-15}$ s si énergies cinétiques $E_{kin} \leq 1$ eV, sinon

$$dt = \frac{a}{\sqrt{\max\left(\frac{2[E_{kin_i} + \max(0, V_i)]}{m_i}\right)}} \quad a \approx 0.1$$

► Efficacité

Calculs des interactions \Rightarrow fort coût CPU

Le calcul d'une force à deux corps requiert un temps CPU en $O(N^2)$ Pour une force N-corps $\Rightarrow O(N^N)$.

réduction : Localisation du calcul à une zone pertinente

$\Rightarrow O(N)$ ((link-cell list)

Partages de l'espace 2D ou 3D en Cellules

Calcul dans les cellules voisines : 9 en 2D, 27 en 3D

\hookrightarrow Recherche des voisins

Les atomes sont triés par cellule et l'information est stockée dans la liste chaînée . La taille de la cellule d , dans l'espace réel, est choisie :

$$d = r_c + \delta$$

où r_c coupure du potentiel et δ est "l'épaisseur de peau"
Le calcul $\propto MN$ (M nb moyen d'atomes par cellule, N nb Cellules.) si $\rho =$ densité moyenne :

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

la troisième loi de Newton ($f_{ij} = -f_{ji}$)
Cette approche peut encore être améliorée en utilisant une taille de cellule :

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

alors

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

$k = 2$ réduit le coût de calcul d'un facteur 1.728 !

Utilisation liste chaînée pour liste de voisins (Liste de Verlet)

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

►la réduction est environ d'un facteur 22 en 3D et 8 en 2D

►MAIS liste de Verlet nécessite un gros stockage de données ($\sim MN$)

Ex: (Fortran 90)

```
DO      ic = 1, inj      (boucle sur les atomes)
  icell = 1 + INT((xa(ic,iold) + dimx * 0.5rp) * rcellxi - 0.5rp)
          + INT((ya(ic,iold) + dimy * 0.5rp) * rcellyi - 0.5rp) * n
  lists(ic) = heads(icell)
  heads(icell) = ic
END DO
```

```
DO      ic = 1, inj
  dx = xa(i, inew) - xupdate(i)
  dy = ya(i, inew) - yupdate(i)
  dz = za(i, inew) - zupdate(i)
  dr2 = dx ** 2 + dy ** 2 + dz ** 2
  dr2 = sqrt(dr2)
```

```
IF (dr2 >= drvs) THEN
```

```
  vnlists(i) = 0
  xupdate(i) = xa(i, inew)
```

```
  yupdate(i) = ya(i, inew)
  zupdate(i) = za(i, inew)
```

```
DO ncel = 1, nb
  kcel = neigh(ncel, icel)
  k = heads(kcel)
```

```
DO WHILE ( k > 0 )
```

```
  xas = xa(i, inew) - xs(k)
  yas = ya(i, inew) - ys(k)
  zas = za(i, inew) - zs(k)
```

```
  rz2 = xas ** 2 + yas ** 2 + zas ** 2
```

```
IF ( rz2 <= rvs2 ) THEN
```

```
  vnlists(i) = vnlists(i) + 1
  vlists(vnlists(i), i) = k
```

```
END IF ! rz2 <= rvs2
```

```
  k = lists(k)
```

```
END DO ! do while k
```

```
END DO ! do ncell
```

```
END IF !(dr2 > drvs2)
```

```
END DO
```

► Multi -pas de temps

L'efficacité des algorithmes peut être encore amélioré en utilisant une technique "à plusieurs pas de temps"

Force subie par une particule :

- une première composante variant rapidement (forces à courte portée) → calcul chaque pas de temps
- une deuxième composante variant lentement (forces à longue portée) → calcul après quelques pas de temps

Ce schéma peut être étendu à autant d'échelles de temps qu'il est nécessaire.

► Interactions Coulombiennes

Longues portées ⇒ découpage en cellules pose problème schémas "divide and conquer", tels que la méthode des multipoles rapides (FMM) ou la sommation d'Ewald

► Résolution des équations du mouvement

Un algorithme très simple et stable aux temps longs :
l'algorithme de Verlet des vitesses

Supposons données les positions atomiques ($r_i(t)$), les vitesses ($v_i(t)$) et les accélérations ($a_i(t) = \frac{f_i(t)}{m_i}$) au temps t .

Dans un premier temps, on détermine les vitesses au point milieu :

$$v_i(t + \frac{dt}{2}) = v_i(t) + a_i(t) \frac{dt}{2}$$

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

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + v_i(t + \frac{dt}{2}) dt$$

Les forces $f_i(t + dt)$ et accélérations $a_i(t + dt)$, à $t + dt$, peuvent donc être calculées à partir des nouvelles valeurs de positions $r_i(t)$. Enfin les vitesses au temps $t + dt$, sont déduites :

$$v_i(t + dt) = v_i(t + \frac{dt}{2}) + a_i(t + dt) \frac{dt}{2}$$

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

► Les particularités du traitement/dépôt de matériaux

- Validité des potentiels pour décrire les premières étapes de la croissance . (*Apport DFT ou dynamique moléculaire ab-initio ?*)
- interaction avec un matériau \Rightarrow en jeu un très grand nombre d'atomes du substrat.
- De plus à haute énergie cinétique ou haute température \Rightarrow échanges d'énergies se posent

Solutions

1. Théorie atome fantôme

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} x_j = -\frac{\partial}{\partial x_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial x_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} y_j = -\frac{\partial}{\partial y_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial y_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} z_j = -\frac{\partial}{\partial z_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial z_j} V_{ij}$$

$$m_s \frac{\partial^2}{\partial t^2} s_j = -\frac{\partial}{\partial s_j} V_s - K s_j - m_s \beta \frac{\partial}{\partial t} s_j + R_j$$

2. Thermostater vitesses durant $\tau: T_k \rightarrow T_s$

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

(Thermostat de Berendsen)

3. Trempe

$$\vec{F} \cdot \vec{v} < 0 \Rightarrow \vec{v} \rightarrow v(T_s)$$