

COLLOQUE MÉCAMAT AUSSOIS 2025

PROPRIÉTÉS SURFACIQUES ENTRE PHASES PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

F. RIBEIRO & A. JELEA

INTRODUCTION À LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

→ Concepts de base

→ Briques élémentaires

ETUDE D'UNE INCLUSION FLUIDE SPHÉRIQUE DANS UN MILIEU SOLIDE

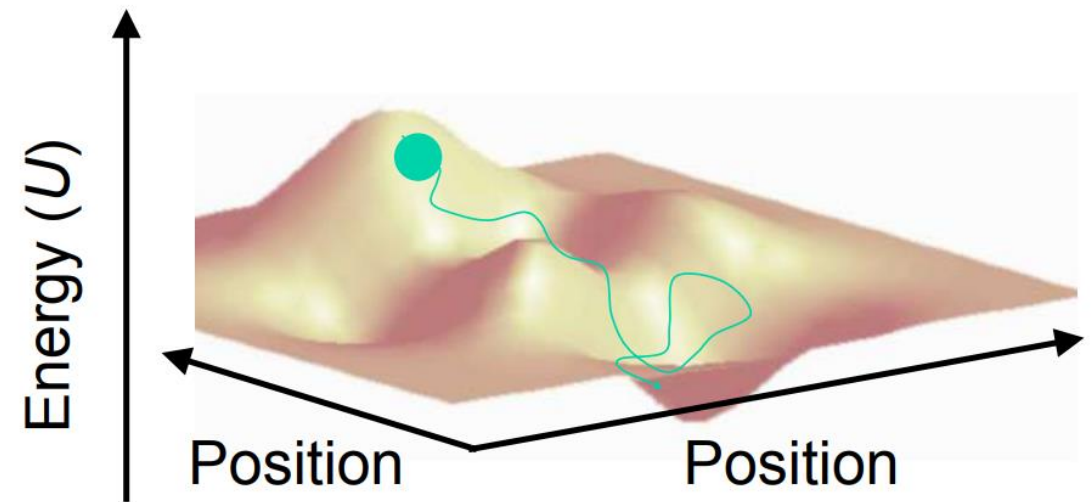


CONCEPTS DE BASE DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : QUOI ?

- méthode de simulation numérique qui modélise l'évolution d'un ensemble de particules au cours du temps
- A partir des trajectoires, on détermine les propriétés statistiques des systèmes

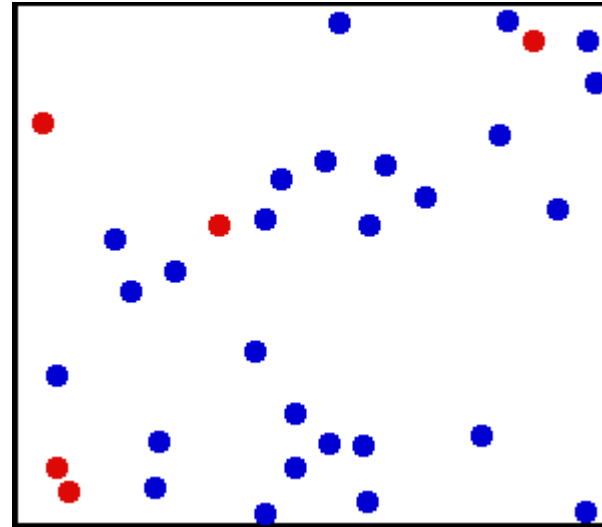
$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\vec{R}(t), \vec{p}(t)) dt \approx \langle A \rangle$$



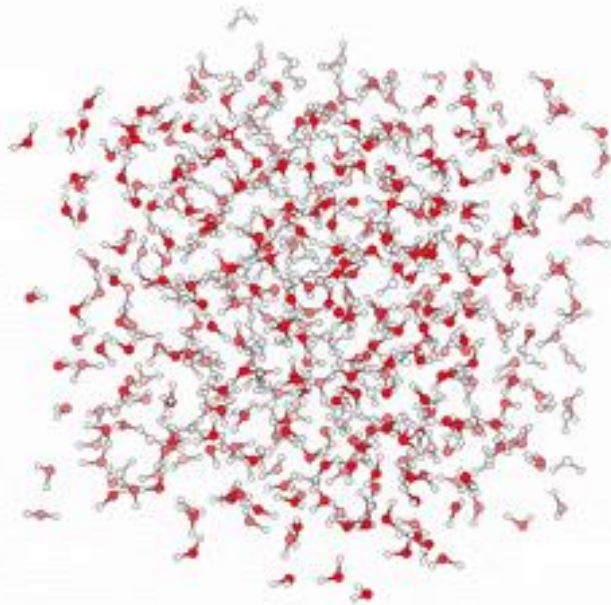
<https://web.stanford.edu/class/cs279/lectures/lecture4.pdf>

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : QUI ?

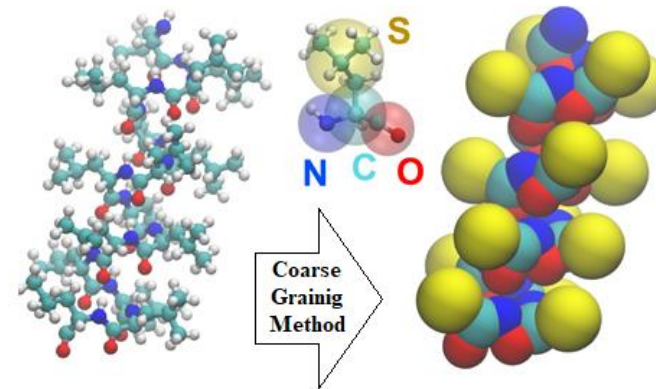
- les particules considérées sont :
 - des molécules, des 'bouts' de molécules, des atomes
 - en interactions (liquides, solides, molécules...)



https://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_collision



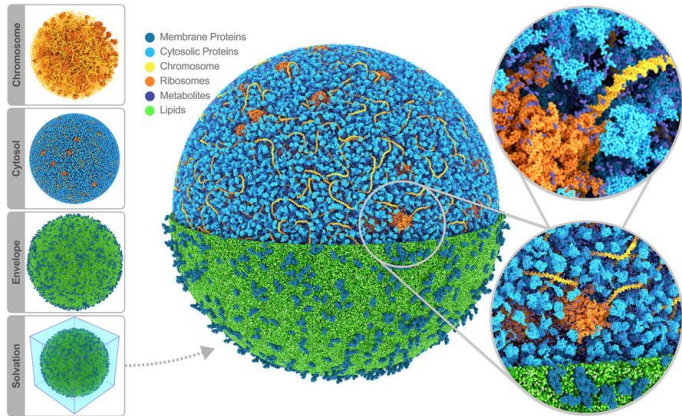
[Molecular dynamics - Wikipedia](#)



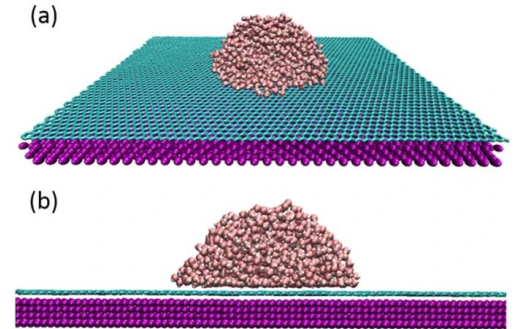
[Coarse Grained Modeling - LAMMPS Tube](#)

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : QUI ?

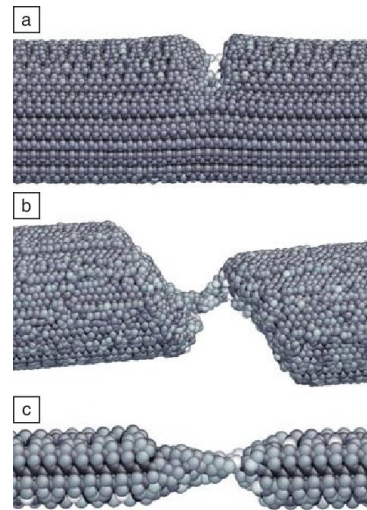
- les particules considérées sont :
 - des molécules, des 'bouts' de molécules, des atomes
 - en interactions (liquides, solides, molécules...)
- Les systèmes considérés :
 - Surfaces, Volumes
 - Nanobjets
 - Macromolécules, Cellules



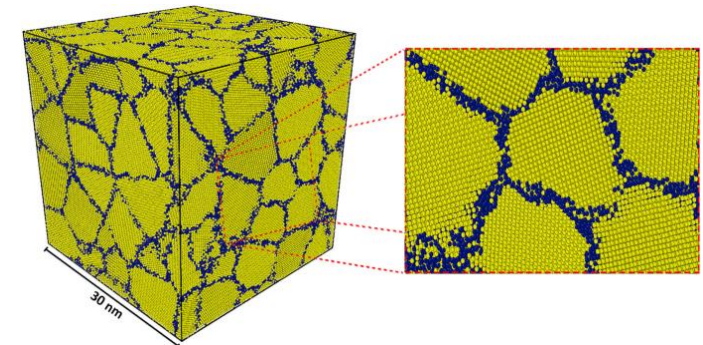
Stevens, Jan A., et al. "Molecular dynamics simulation of an entire cell." *Frontiers in Chemistry* 11 (2023): 1106495. 560 million CG beads, representing over six billion atoms → goal: 10 microseconds



Li, C., Huang, J. & Li, Z. A Relation for Nanodroplet Diffusion on Smooth Surfaces. *Sci Rep* 6, 26488 (2016).



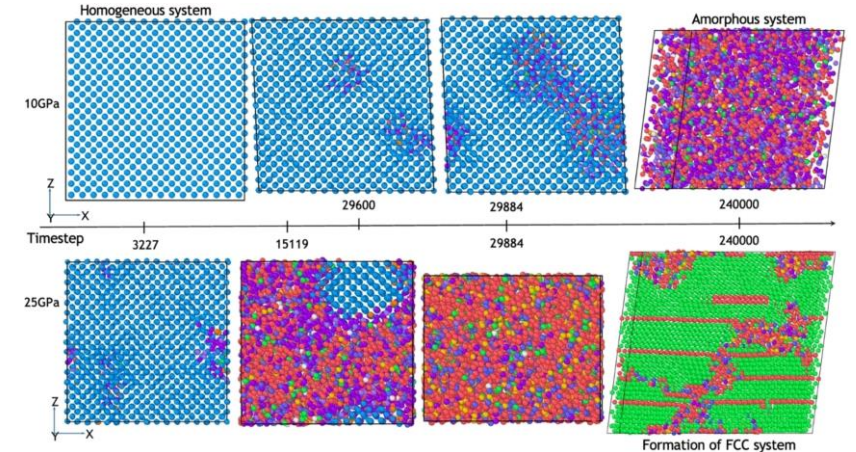
Park et al. (2009). Mechanics of Crystalline Nanowires. MRS



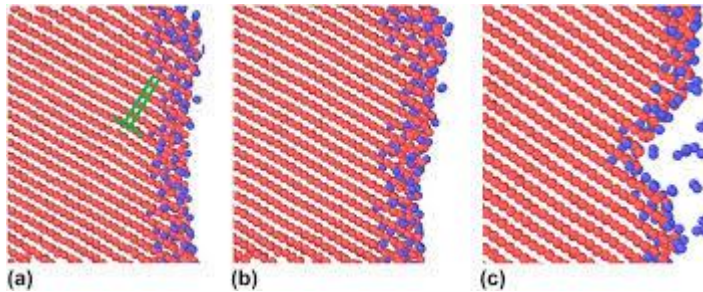
Kardani, A et al., Unraveling the temperature-dependent plastic deformation mechanisms of polycrystalline Ta implants through numerical analysis of grain boundary dynamics, *J Mater Sci* 57, 16490–16506 (2022).

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : POURQUOI ?

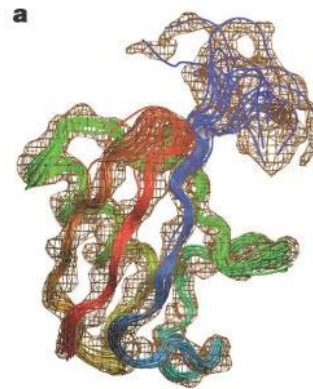
- Propriétés d'équilibres/thermodynamique:
 - Phases, conformations ...
 - Propriétés mécanique ...
- Propriétés dynamiques :
 - Transport (espèces, chaleur...)
 - Transitions, hors équilibre
 - Identifications mécanismes



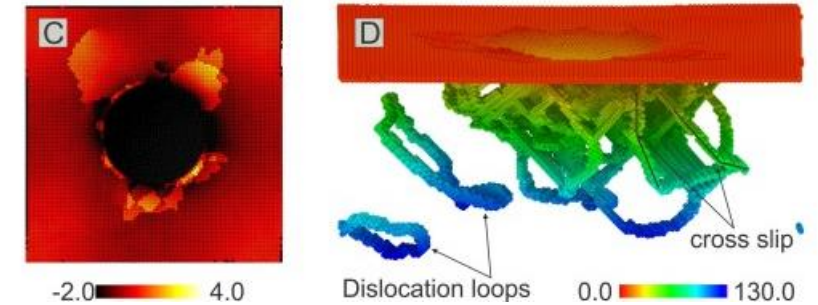
Evolution of phases in DP-metadynamics simulation of silicon under static pressure conditions of 10 GPa and 25 GPa
 Bhullar et al. (2024). Phase Transition in Silicon from Machine Learning Informed Metadynamics. *ChemPhysChem*, e202400090..



Fan Z et al, . Molecular dynamics simulations of surface oxidation and of surface slip irreversibility under fatigue in oxygen environment. *Journal of Materials Research*. 2017;32(23):4327-4341.
 doi:10.1557/jmr.2017.400



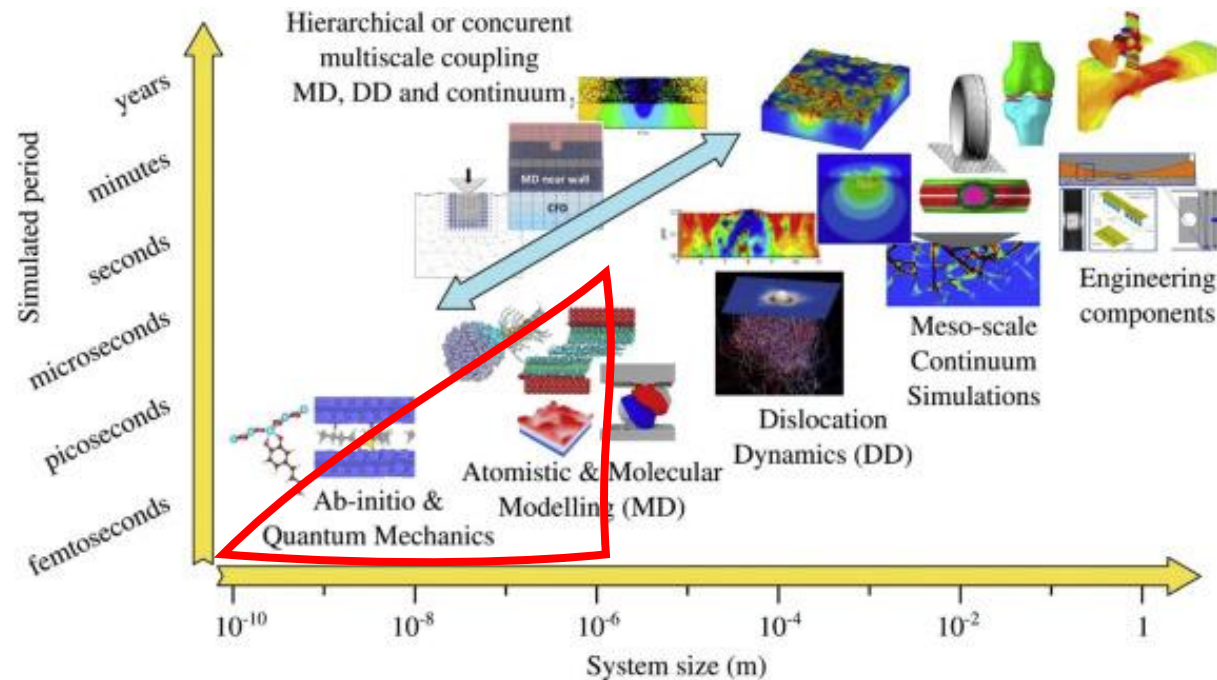
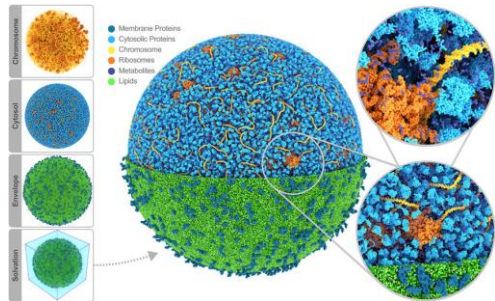
Lindorff-Larsen. et al. Simultaneous determination of protein structure and dynamics. *Nature* **433**, 128–132 (2005)



H. Luu et al., Molecular dynamics simulation of nanoindentation in Al and Fe: On the influence of system characteristics, *Applied Surface Science*, Volume 551, 2021, 149221, ISSN 0169-4332,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149221>.

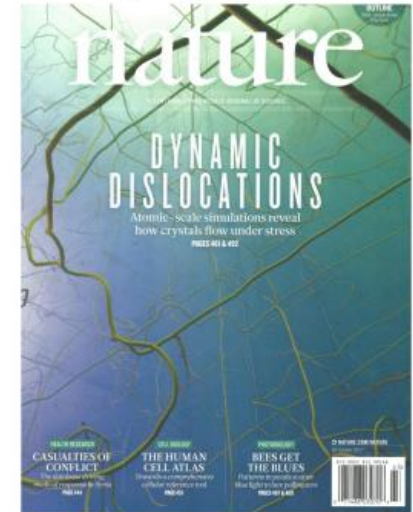
CONCEPTS DE BASES DE LA DM : COMBIEN?

- Taille du système
- Temps Simulé
- Potentiel d'interaction
- Ressources machines disponibles



S. Goel et al., Materials Today Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100356>.

Plastic deformation of tantalum
268 millions atoms
~ 85 x 169 x 338 nm³



A. Zepeda-Ruiz et al., Nature 550, 7677 (2017)

L. Pizzagalli, GDR modmat 2024

Stevens, Jan A., et al. "Molecular dynamics simulation of an entire cell." *Frontiers in Chemistry* 11 (2023): 1105495.

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : COMMENT?

- Résolution classique des équations de Newton :
 - N particules i en interaction $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i, m_i$
 - Seconde loi de Newton :

$$H(\{\mathbf{r}\}\{\mathbf{p}\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}\})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i$$
$$\dot{\mathbf{r}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

$$\Rightarrow m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i$$

N équations différentielles, 6 N Variables indépendantes
→ intégration par discrétisation du temps

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : comment?

- Algorithme classique :

Conditions initiales :
 $\{\mathbf{r}_i(t_0), \mathbf{v}_i(t_0)\}$

Calcul de l'énergie
potentielle : $U(\{\mathbf{r}_i(t_0)\})$

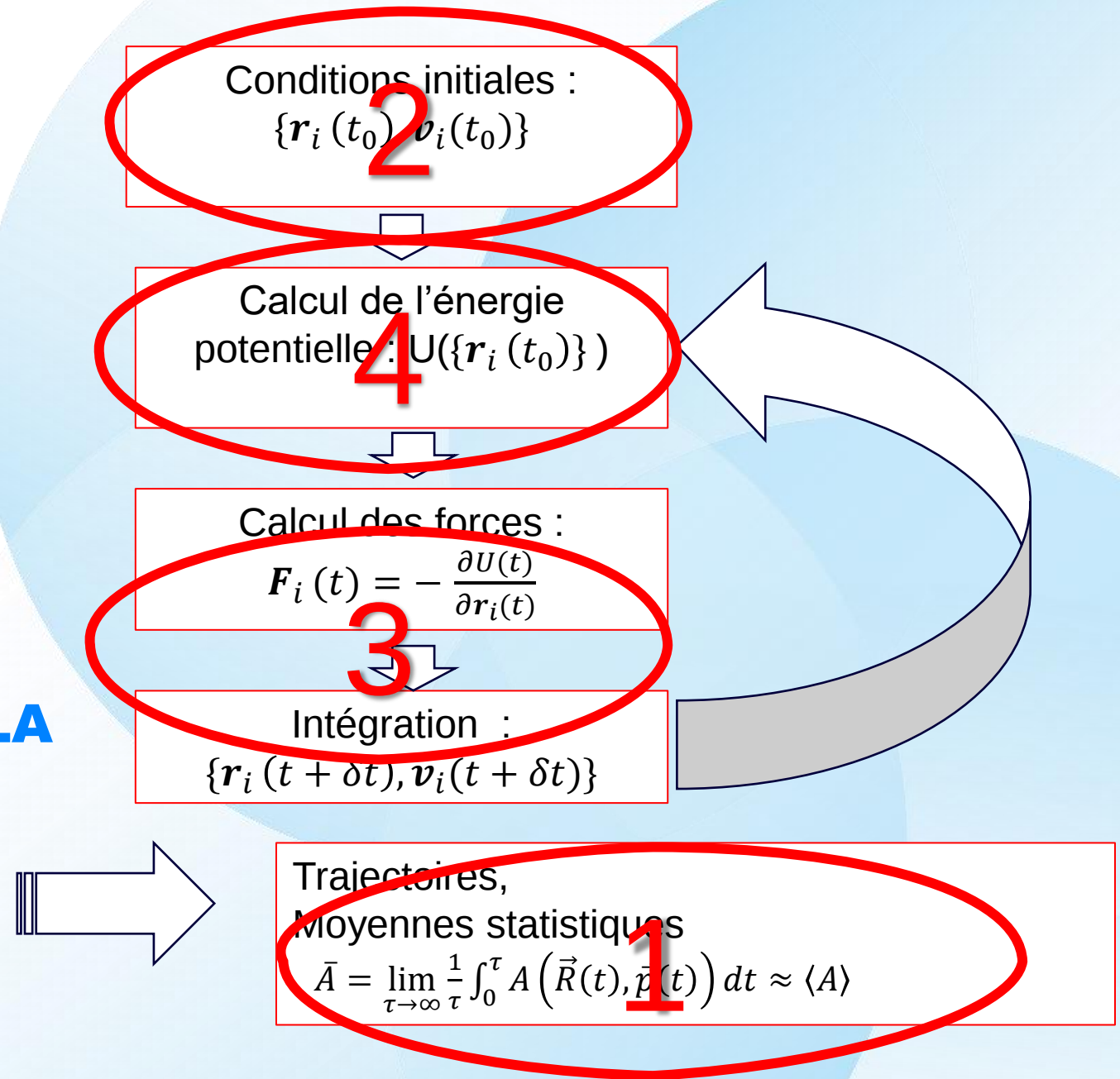
Calcul des forces :
 $\mathbf{F}_i(t) = - \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{r}_i(t)}$

Intégration :
 $\{\mathbf{r}_i(t + \delta t), \mathbf{v}_i(t + \delta t)\}$

Trajectoires,
Moyennes statistiques

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\vec{R}(t), \vec{p}(t)) dt \approx \langle A \rangle$$

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE



BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: ENSEMBLES ?

- Par défaut : **NVE**
 - Conservation de l'énergie totale

- Utilisation de Thermostat : **NVT**
 - Rescaling des vitesses
 - Redistribution gaussienne à interval régulier (Andersen)
 - **Couplage à un thermostat (Nose-Hoover)...**

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} NkT$$

- Utilisation de Barostat : **NPT**
 - **Berendsen**
 - Parinello-Rahman

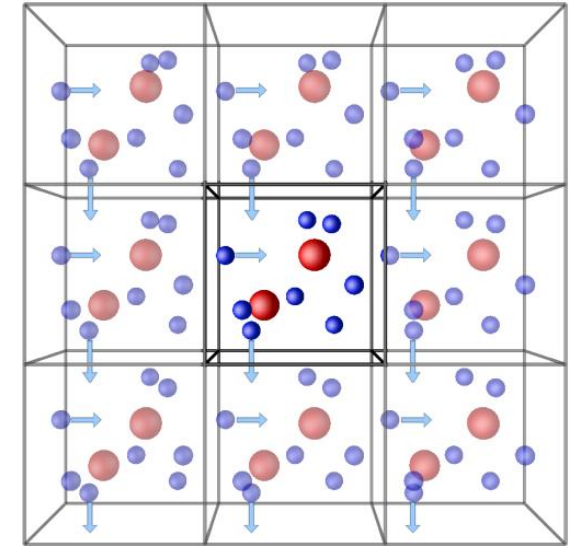
BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: CONDITIONS INITIALES?

- Définition des positions initiales $\{\mathbf{r}_i(t_0)\}$
- Initialisation des vitesses initiales (gaussienne centrée autour de la T) :

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} NkT$$

→ thermalisation

- Définition des conditions aux limites (fixes, CLP)



<https://lammptube.com/2019/10/30/periodic-boundary-conditions/>

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: INTÉGRATEURS ?

- Algorithme de Verlet

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2}{2} + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^3}{6} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2}{2} - \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^3}{6} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \dot{\mathbf{r}}_i(t_0)\delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t_0)\delta t^2}{2} + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

➔ Velocity Verlet,....

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: INTÉGRATEURS ?

- Velocity Verlet

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2}{2} \\ &\downarrow \\ \mathbf{F}_i(t + \delta t) &\longrightarrow \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \frac{\mathbf{F}_i(t + \delta t)}{m_i} \\ &\swarrow \\ \dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) &= \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)}{2}\delta t \end{aligned}$$

More simple than 'normal' Verlet algorithm

Often used in code

Same global error than normal Verlet, i.e $\mathcal{O}(\delta t^2)$

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: POTENTIELS INTERATOMIQUES?

Origine quantique des interactions entre particules

$$E_{pot}(\vec{R}) = \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{H}_e(\vec{R}) | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + E_{nn}(\vec{R})$$

$$F_A(t + \Delta t) = - \left\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}_e(\vec{R})}{\partial R_A} \right| \psi(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle - \frac{\partial E_{nn}(\vec{R})}{\partial R_A}$$



Assez couteux en temps de calcul



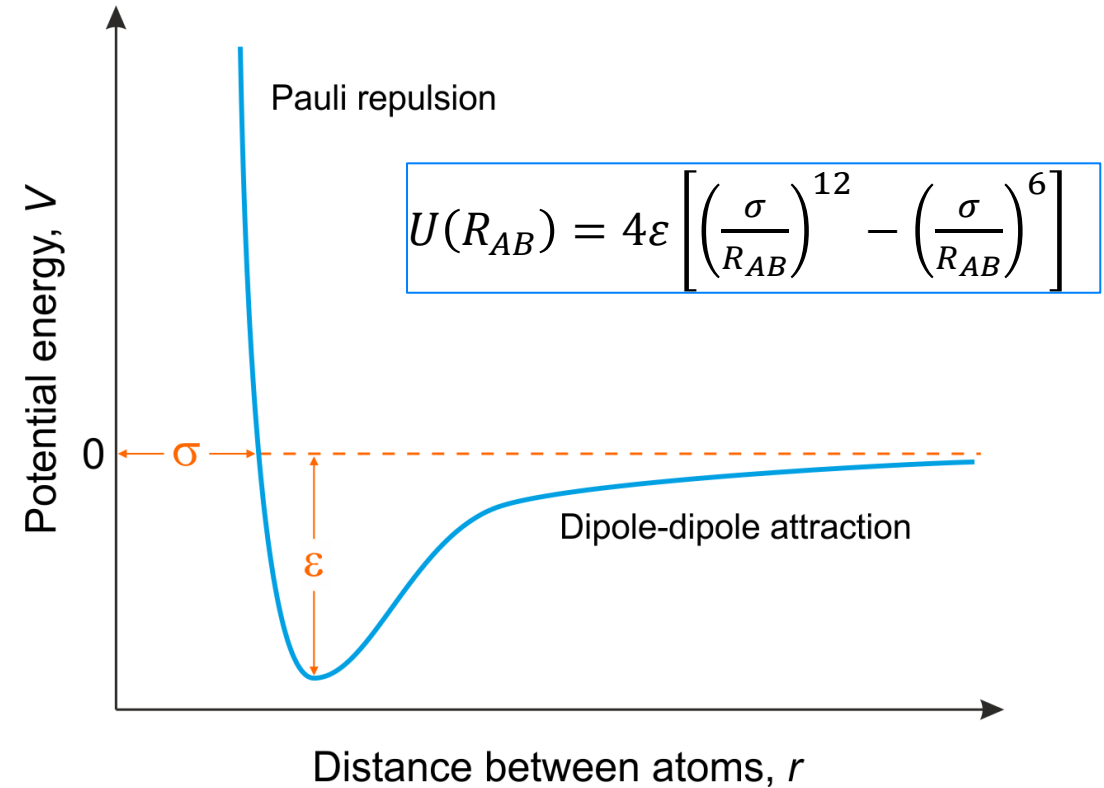
Approche simplifiée → potentiels semi-empiriques

$$E_{pot}(\vec{R}) = f_1(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) + f_2(\{R_\alpha, R_\beta\}) + f_3(\{R_\alpha, R_\beta, R_\gamma\}) + \dots$$

→ Physique dans les fonctions f_i

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: POTENTIELS INTERATOMIQUES?

- Potentiels de Pairs
 - **Lennard-Jones**
 - Buckingham...
 - Morse



$$E_{pot}(\vec{R}) = E_{pot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \approx \sum_{A,B} f_2(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|) = \sum_{A,B} f_2(R_{AB})$$

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: POTENTIELS INTERATOMIQUES?

$$E_{pot}(\vec{R}) = f_1(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) + f_2(\{R_\alpha, R_\beta\}) + f_3(\{R_\alpha, R_\beta, R_\gamma\}) + \dots$$

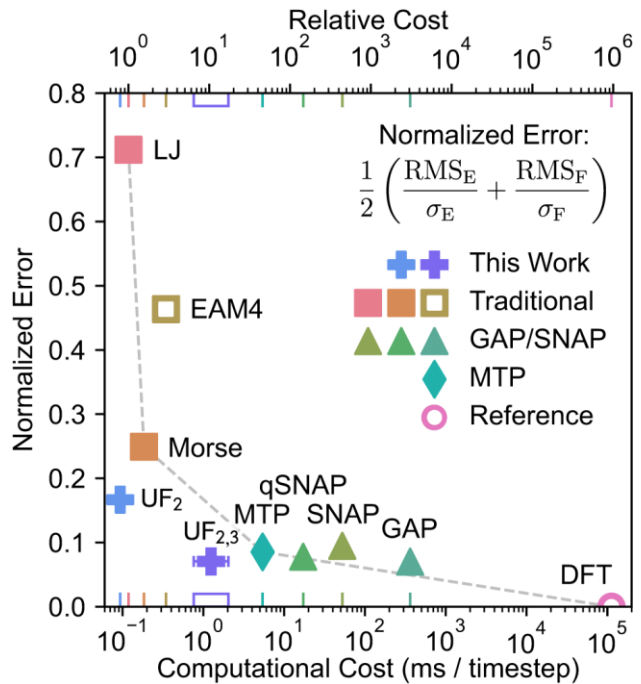
- Potentiels à 3 corps → vers les systèmes covalents
 - Stillinger weber
- Potentiels à N corps
 - TB
 - EAM, MEAM...
- Potentiels 'réactifs'
 - REAXFF
 - COMB...

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$$

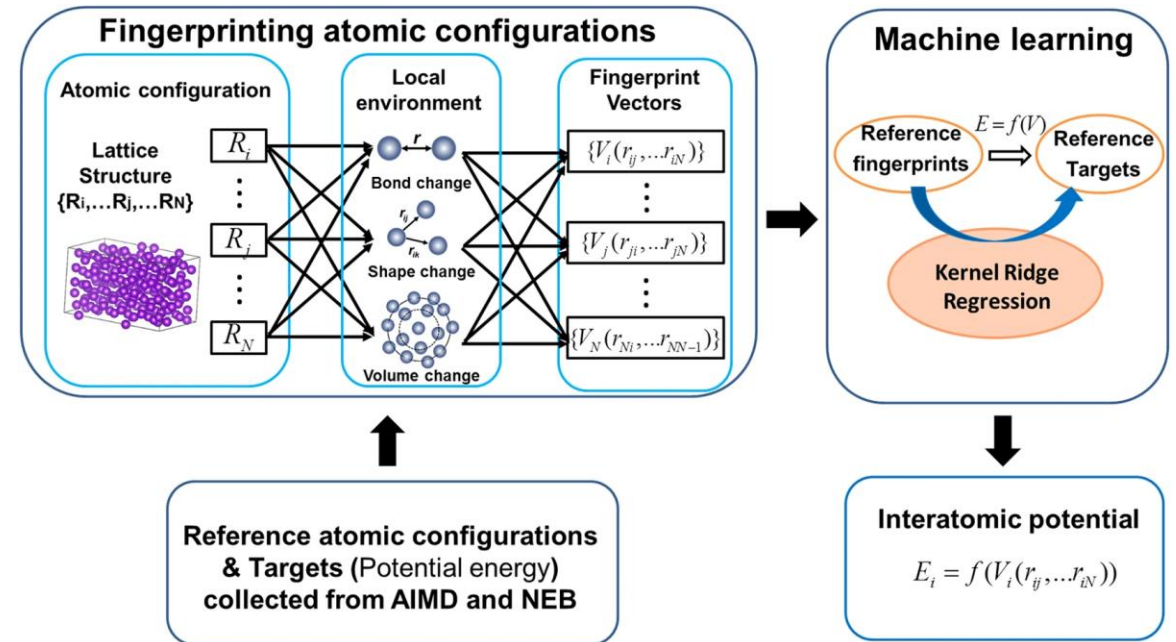
→ Physique dans les fonctions f_i

BRIQUES ÉLÉMENTAIRES: POTENTIELS INTERATOMIQUES?

- Potentiels Machine Learning



Xie, S. et al. Ultra-fast interpretable machine-learning potentials. *npj Comput Mater* 9, 162 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01092-7>



Zong, H., et al. Developing an interatomic potential for martensitic phase transformations in zirconium by machine learning. *npj Comput Mater* 4, 48 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0103-x>

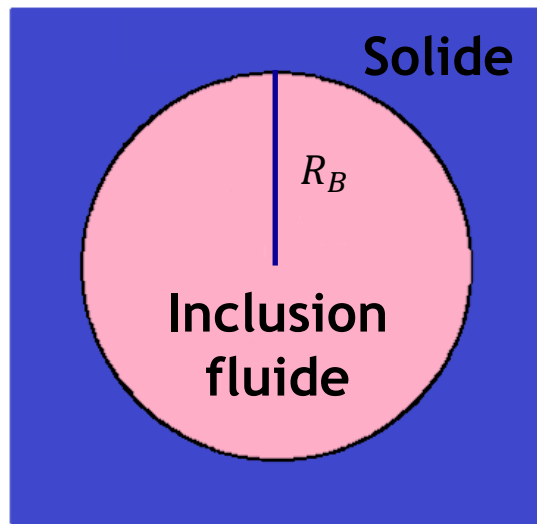
→ Physique dans la base de données et les descripteurs

ETUDE D'UNE INCLUSION FLUIDE SPHÉRIQUE DANS UN MILIEU SOLIDE

INTÉRÊT DE L'ÉTUDE

Dans de nombreuses publications traitant des systèmes fluide/solide (inclusions sphériques ou bulles), on utilise l'équation de Laplace telle qu'établie pour les systèmes fluide/fluide

$$P_B = \frac{2\Gamma}{R_B} + P_S$$



P_B : la pression du fluide dans la bulle

P_S : la pression de la matrice solide sur la surface de la bulle

R_B : le rayon de la bulle

Γ : **l'énergie libre de surface** correspondante à l'interface fluide/solide selon certains auteurs ou **la contrainte de surface** selon d'autres. Elle est considérée constante.

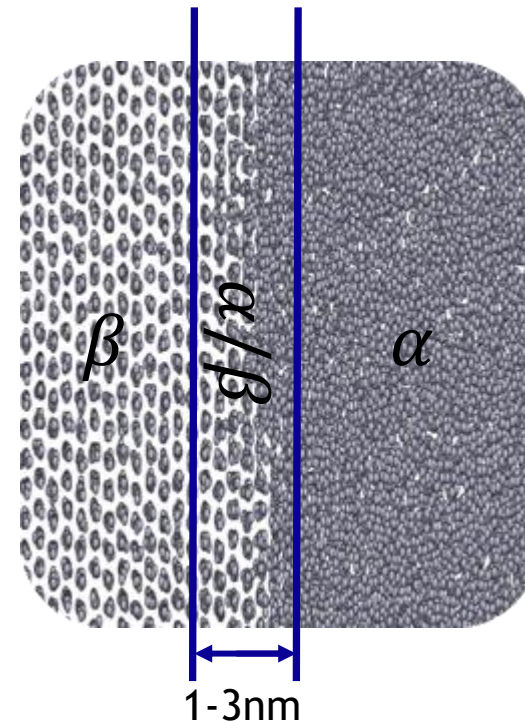
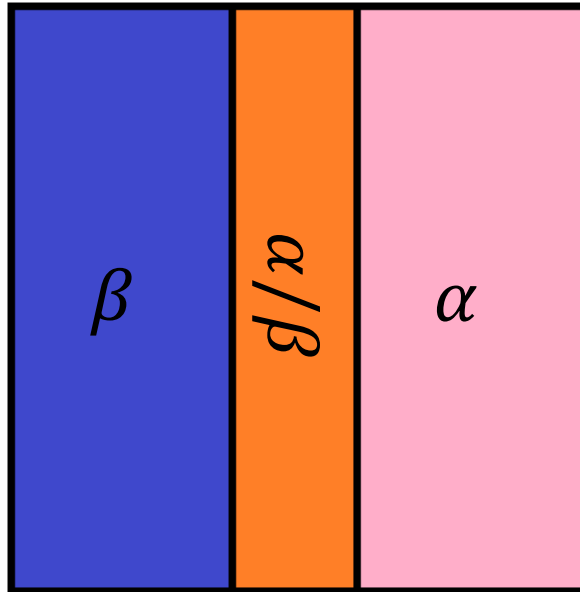
Quelle est la nature de Γ (appelée aussi « tension superficielle ») et comment la calculer ?

L'ÉQUATION DE LAPLACE : FORME GÉNÉRALE

La notion d'interface

Région d'épaisseur finie, ayant des propriétés caractéristiques, située à la rencontre de deux phases

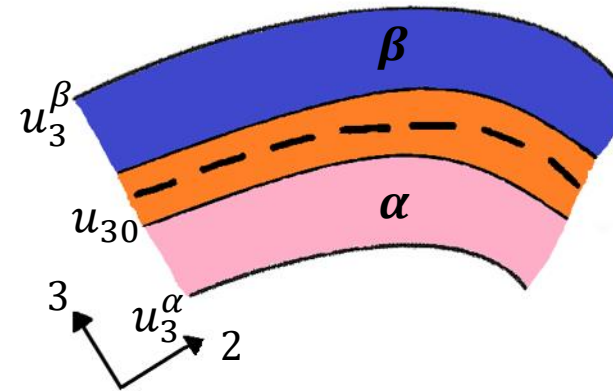
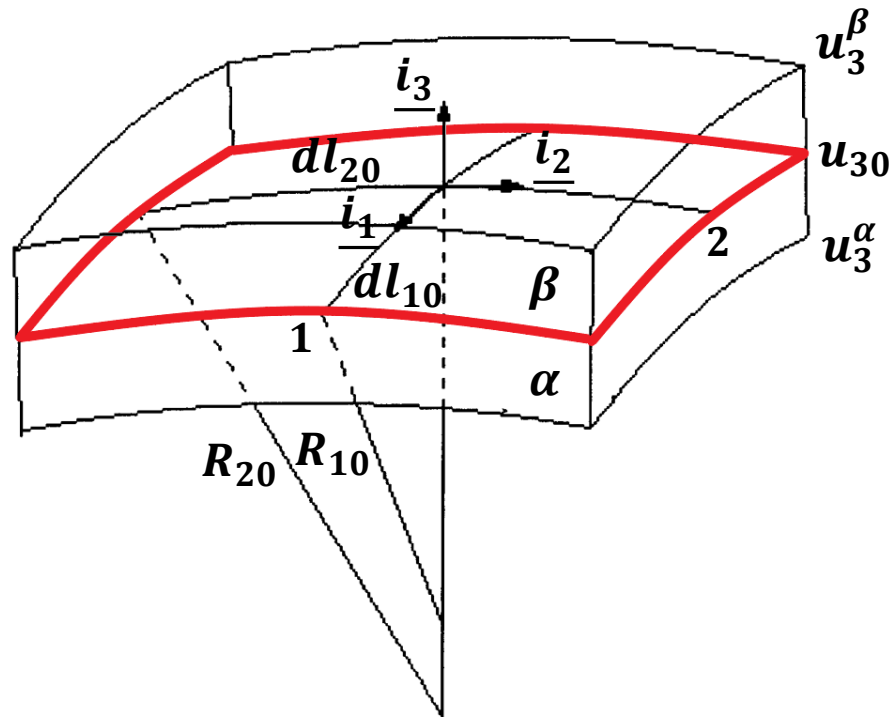
Pour les espèces situées dans la région de rencontre de deux phases l'environnement est différent de celui à l'intérieur des phases



L'ÉQUATION DE LAPLACE : FORME GÉNÉRALE

Déduction (A.I. Rusanov 2005)

u_1, u_2, u_3 : système de coordonnées curvilignes orthogonales définissant la métrique de l'interface

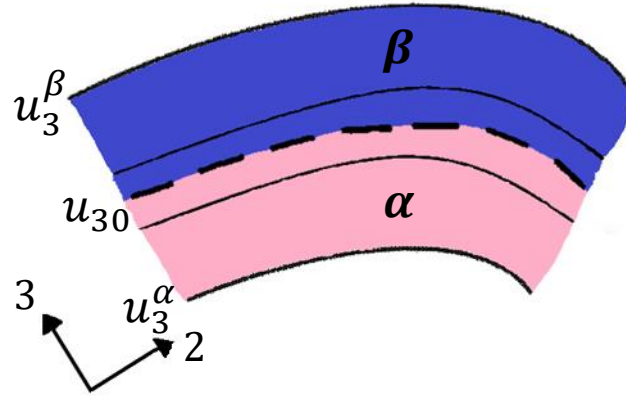


u_3^α et u_3^β peuvent être dans les phases bulk ou dans la couche d'interface

Condition d'équilibre mécanique: $\oint \underline{\sigma} dA = 0$

$$1 \quad \underline{\sigma}_3(u_3^\alpha) dl_1^\alpha dl_2^\alpha - \underline{\sigma}_3(u_3^\beta) dl_1^\beta dl_2^\beta - d \int_{u_3^\alpha}^{u_3^\beta} \underline{\sigma}_1(u_3) h_3 dl_2 du_3 - d \int_{u_3^\alpha}^{u_3^\beta} \underline{\sigma}_2(u_3) h_3 dl_1 du_3 = 0$$

L'ÉQUATION DE LAPLACE : FORME GÉNÉRALE



$$\begin{aligned}
 \text{2} \quad & \underline{\sigma}_3^\alpha(u_3^\alpha) dl_1^\alpha dl_2^\alpha - \underline{\sigma}_3^\alpha(u_{30}) dl_{10} dl_{20} - d \int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} \underline{\sigma}_1^\alpha(u_3) h_3 dl_2 du_3 - d \int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} \underline{\sigma}_2^\alpha(u_3) h_3 dl_1 du_3 = 0 \\
 \text{3} \quad & \underline{\sigma}_3^\beta(u_{30}) dl_{10} dl_{20} - \underline{\sigma}_3^\beta(u_3^\beta) dl_1^\beta dl_2^\beta - d \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} \underline{\sigma}_1^\beta(u_3) h_3 dl_2 du_3 - d \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} \underline{\sigma}_2^\beta(u_3) h_3 dl_1 du_3 = 0
 \end{aligned}$$

$$\text{1} - \text{2} - \text{3}$$

$$\underline{\sigma}_3^\alpha(u_{30}) - \underline{\sigma}_3^\beta(u_{30}) = \left[\underline{\sigma}_3(u_3^\beta) - \underline{\sigma}_3^\beta(u_3^\beta) \right] \frac{h_1(u_3^\beta) h_2(u_3^\beta)}{h_{10} h_{20}} - \left[\underline{\sigma}_3(u_3^\alpha) - \underline{\sigma}_3^\alpha(u_3^\alpha) \right] \frac{h_1(u_3^\alpha) h_2(u_3^\alpha)}{h_{10} h_{20}} + \frac{\partial \Gamma_1}{\partial l_{10}} + \frac{\partial \Gamma_2}{\partial l_{20}}$$

L'ÉQUATION DE LAPLACE : FORME GÉNÉRALE

$$\underline{\Gamma}_1 = \frac{1}{h_{20}} \left[\int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} (\underline{\sigma}_1 - \underline{\sigma}_1^\alpha) h_2 h_3 du_3 + \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} (\underline{\sigma}_1 - \underline{\sigma}_1^\beta) h_2 h_3 du_3 \right]$$

où

$$\underline{\Gamma}_2 = \frac{1}{h_{10}} \left[\int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} (\underline{\sigma}_2 - \underline{\sigma}_2^\alpha) h_1 h_3 du_3 + \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} (\underline{\sigma}_2 - \underline{\sigma}_2^\beta) h_1 h_3 du_3 \right]$$

u_3^α et u_3^β dans le bulk $\longrightarrow \underline{\sigma}_3(u_3^\alpha) = \underline{\sigma}_3^\alpha(u_3^\alpha)$ et $\underline{\sigma}_3(u_3^\beta) = \underline{\sigma}_3^\beta(u_3^\beta)$

$$\underline{\sigma}_3^\alpha(u_{30}) - \underline{\sigma}_3^\beta(u_{30}) = \frac{\partial \underline{\Gamma}_1}{\partial l_{10}} + \frac{\partial \underline{\Gamma}_2}{\partial l_{20}}$$

Forme vectorielle de
l'équation de Laplace

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{13}^\alpha(u_{30}) - \sigma_{13}^\beta(u_{30}) = \frac{\Gamma_{31}}{R_{10}} + \frac{\partial \Gamma_{11}}{\partial l_{10}} + \frac{\partial \Gamma_{12}}{\partial l_{20}} \\ \sigma_{23}^\alpha(u_{30}) - \sigma_{23}^\beta(u_{30}) = \frac{\Gamma_{32}}{R_{20}} + \frac{\partial \Gamma_{21}}{\partial l_{10}} + \frac{\partial \Gamma_{22}}{\partial l_{20}} \\ \sigma_{33}^\alpha(u_{30}) - \sigma_{33}^\beta(u_{30}) = -\frac{\Gamma_{11}}{R_{10}} - \frac{\Gamma_{22}}{R_{20}} + \frac{\partial \Gamma_{31}}{\partial l_{10}} + \frac{\partial \Gamma_{32}}{\partial l_{20}} \end{array} \right.$$

L'ÉQUATION DE LAPLACE : FORME CLASSIQUE

Coordonnées sphériques + symétrie sphérique

$$u_1 = \theta \quad u_2 = \varphi \quad u_3 = r$$

$$h_1 = r \quad h_2 = r \cdot \sin\theta \quad h_3 = 1$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \quad \Gamma_{12} = \Gamma_{31} = \Gamma_{32} = \Gamma_{21} = 0 \quad R_{10} = R_{20} = R_0 = u_{30}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Gamma_{\theta\theta}}{\partial l_{\theta 0}} = \frac{\partial \Gamma_{\varphi\varphi}}{\partial l_{\varphi 0}} = 0 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{rr}^{\alpha}(R_0) - \sigma_{rr}^{\beta}(R_0) = -\frac{2\Gamma}{R_0} \end{array} \right.$$

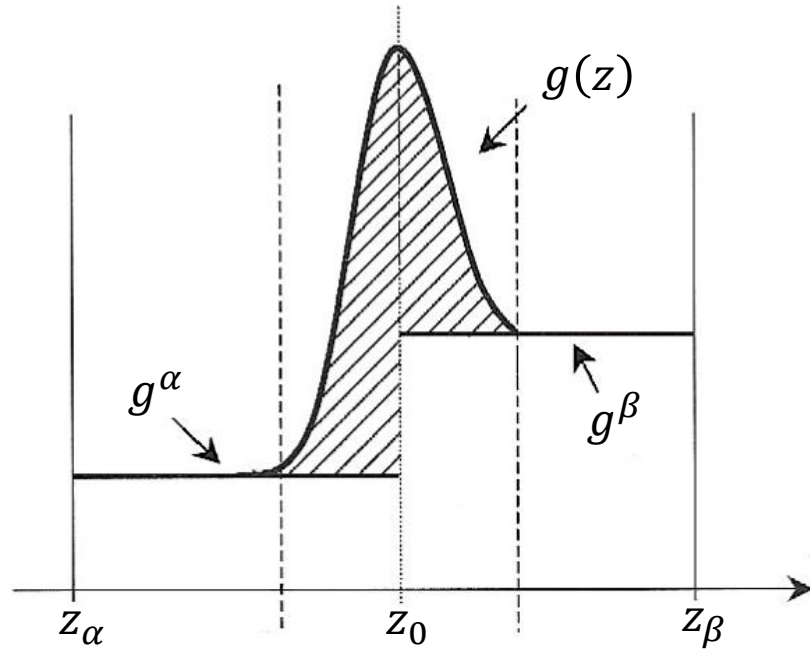
où

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\theta\theta} + \Gamma_{\varphi\varphi}}{2}$$

et

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{R_0} \left\{ \int_{r_{\alpha}}^{R_0} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^{\alpha}(r)] r dr + \int_{R_0}^{r_{\beta}} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^{\beta}(r)] r dr \right\} \quad i = \theta, \varphi$$

GRANDEURS D'EXCÈS DE SURFACE



Cas particulier (surface plane)

$$G_{exc} \stackrel{\text{def}}{=} G - G^\alpha - G^\beta$$

$$G_{exc} = A g_{exc}^S = A \left[\int_{z_\alpha}^{z_\beta} g(z) dz - g^\alpha(z_0 - z_\alpha) - g^\beta(z_\beta - z_0) \right]$$

$$g_{exc}^S = \int_{z_\alpha}^{z_\beta} g(z) dz - g^\alpha(z_0 - z_\alpha) - g^\beta(z_\beta - z_0)$$

Cas général (surface courbe quelconque)

$$g_{exc}^S = \frac{1}{h_{10}h_{20}} \left[\int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} (g - g^\alpha) h_1 h_2 h_3 du_3 + \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} (g - g^\beta) h_1 h_2 h_3 du_3 \right]$$

GRANDEURS D'EXCÈS DE SURFACE

$$\underline{\underline{\gamma}} = \frac{1}{h_{10}h_{20}} \left[\int_{u_3^\alpha}^{u_{30}} \left(\underline{\underline{\sigma}}(u_3) - \underline{\underline{\sigma}}^\alpha(u_3) \right) h_1 h_2 h_3 du_3 + \int_{u_{30}}^{u_3^\beta} \left(\underline{\underline{\sigma}}(u_3) - \underline{\underline{\sigma}}^\beta(u_3) \right) h_1 h_2 h_3 du_3 \right]$$

Coordonnées sphériques

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{R_0^2} \left\{ \int_{r_\alpha}^{R_0} [\sigma_{ij}(r) - \sigma_{ij}^\alpha(r)] r^2 dr + \int_{R_0}^{r_\beta} [\sigma_{ij}(r) - \sigma_{ij}^\beta(r)] r^2 dr \right\} \quad i, j = r, \theta, \varphi$$

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{R_0} \left\{ \int_{r_\alpha}^{R_0} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\alpha(r)] r dr + \int_{R_0}^{r_\beta} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\beta(r)] r dr \right\} \quad i = \theta, \varphi$$

Γ est une contrainte d'excès de surface

CONTRAINTES D'EXCÈS DE SURFACE

Γ et γ ont les mêmes unités de mesure (J/m²)

Γ et γ sont des grandeurs différentes

Existence d'un élément γ_{rr} conférant un caractère 3D à la contrainte de surface γ

On a prouvé (A.I. Rusanov 2005) que

$$\gamma_{rr}(R_0) = \frac{R_0 [\sigma_{rr}^{\beta}(R_0) - \sigma_{rr}^{\alpha}(R_0)]}{3} + \frac{C}{R_0^2} \quad C < 0$$

$$\exists R_S \text{ t. q. } \gamma_{rr}(R_S) = 0 \text{ et } \Gamma(R_S) = \gamma^m(R_S)$$

où

$$\Gamma(R_S) = \frac{\Gamma_{\theta\theta}(R_S) + \Gamma_{\varphi\varphi}(R_S)}{2} \quad \text{et} \quad \gamma^m(R_S) = \frac{\gamma_{\theta\theta}(R_S) + \gamma_{\varphi\varphi}(R_S)}{2}$$

CALCUL DU Γ

Méthode I (LA)

$$\sigma_{rr}^{He}(R_B) - \sigma_{rr}^M(R_B) = -\frac{2\Gamma}{R_B}$$

Méthode II (DEF)

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\theta\theta} + \Gamma_{\varphi\varphi}}{2}$$

où

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{R_B} \left\{ \int_{r_{He}}^{R_B} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^{He}(r)] r dr + \int_{R_B}^{r_M} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^M(r)] r dr \right\} \quad i = \theta, \varphi$$

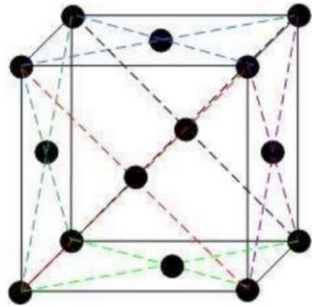
$\underline{\underline{\sigma}}$ fourni par des calculs atomistiques de dynamique moléculaire :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{1}{V} \left\langle \left(\sum_{A \in V} M_A \underline{v}_A \otimes \underline{v}_A + \sum_{A \in V} \underline{r}_A \otimes \underline{F}_A \right) \right\rangle$$

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Modèle atomistique (conditions périodiques 3D)

Super cellule de $31 \times 31 \times 31$ mailles élémentaires fcc (119164 atomes) avec une répartition aléatoire des atomes de Fe, Ni et Cr dans les sites fcc



Maille élémentaire fcc



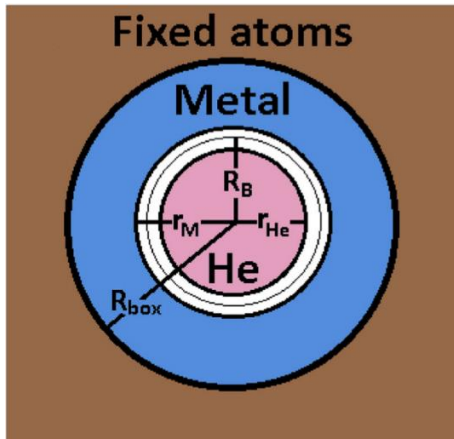
Relaxation MD-NPT
 $T = 600 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$

Création de cavités quasi sphériques ayant des rayons de 1 à 2 nm
« Remplissage » des cavités par de l'He pour obtenir des densités de 20 à 110 nm⁻³

Méthode

Simulations MD-NVT (relaxation + production) à $T = 600 \text{ K}$

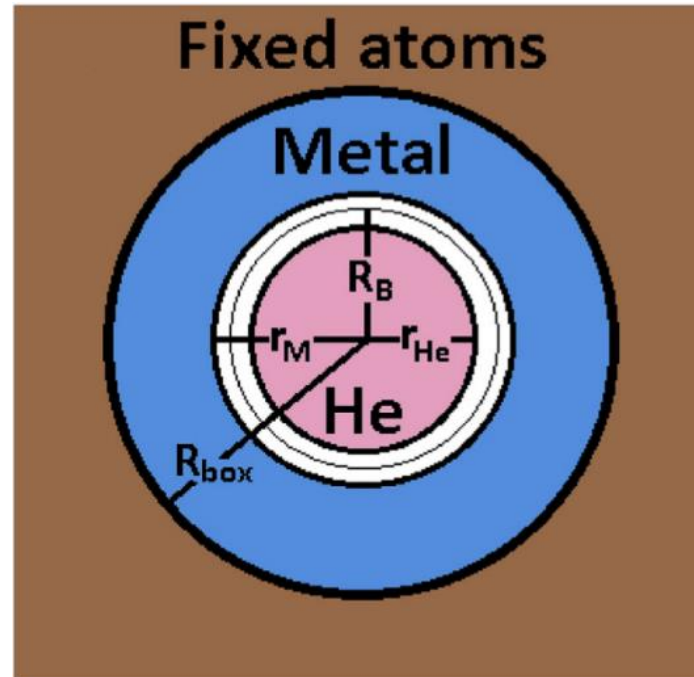
Uniquement les atomes contenus dans une sphère de rayon $R_{\text{box}} = 5 \text{ nm}$ avec le centre au milieu de la super cellule, les autres atomes étant fixés



Sont évitées les interactions entre les atomes de la région étudiée et leurs images périodiques
On impose une symétrie quasi sphérique au champ de contraintes (sont évitées les interactions entre le champ de contraintes de la région sphérique relaxée et ses images périodiques)

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Structure du système « biphasique »



Phase α : He bulk ($0 < r < r_{He}$)

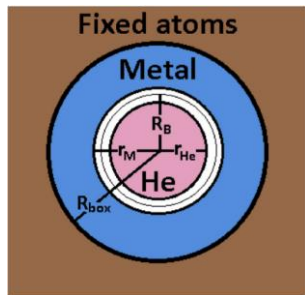
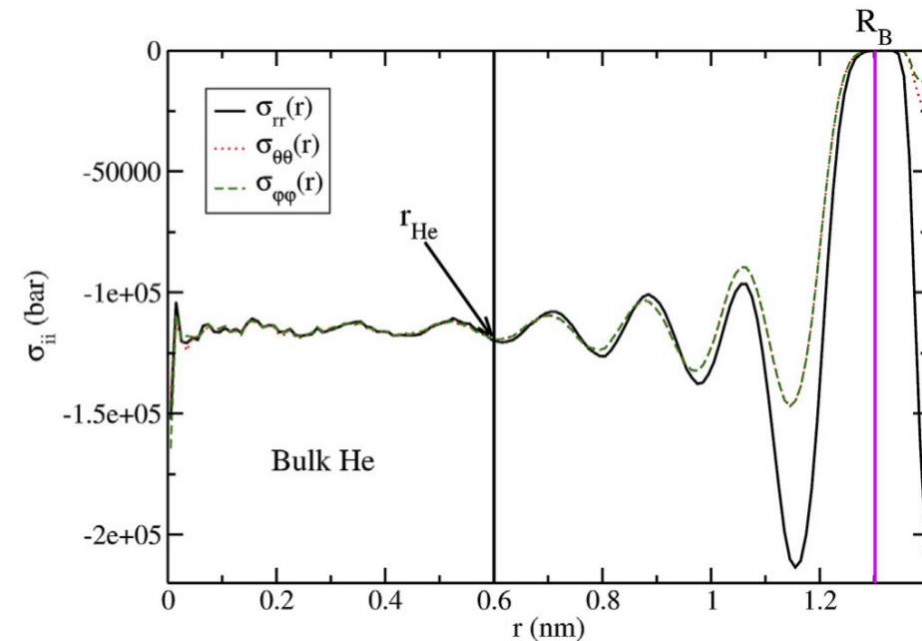
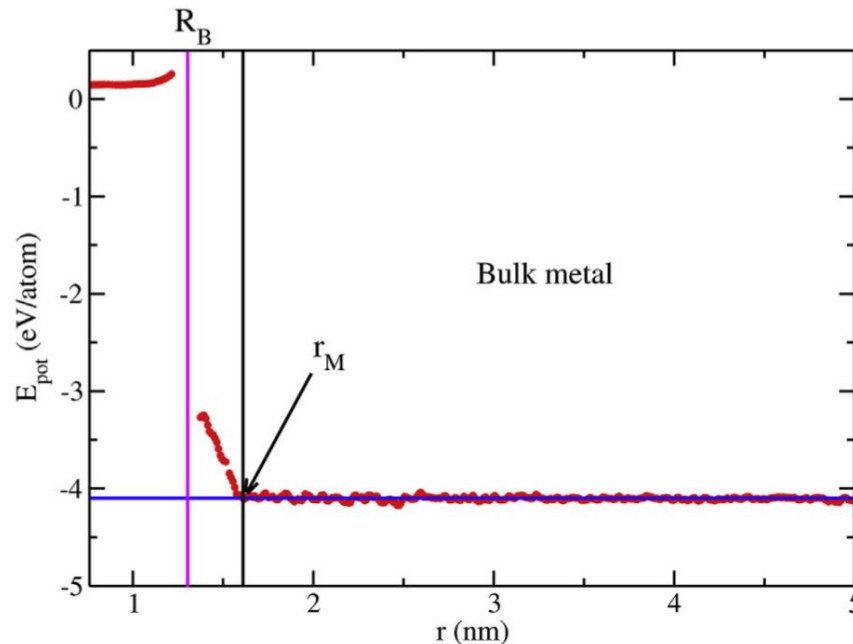
Phase β : métal bulk ($r_M < r < R_{box}$)

Interface α/β : hélium/métal ($r_{He} < r < r_M$)

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Choix des valeurs des limites de l'interface et de $R_0 = R_B$

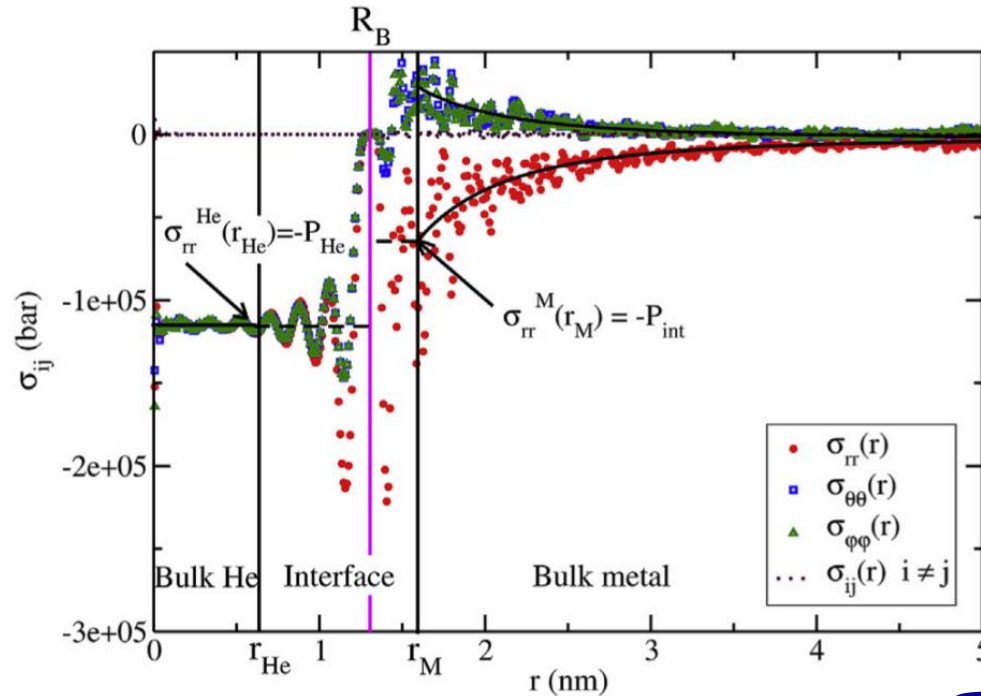
Les valeurs de r_{He} et r_M : les points à partir desquels les propriétés intensives varient considérablement par rapport au volume des phases correspondantes



La valeur de R_B : correspond approximativement au point de croisement des densités des deux phases (A. Jelea 2018)

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Profils de contraintes



$$\forall r \in [0, R_{box}] \quad \sigma_{ij}(r) = 0 \quad i \neq j$$

Phase hélium (fluide)

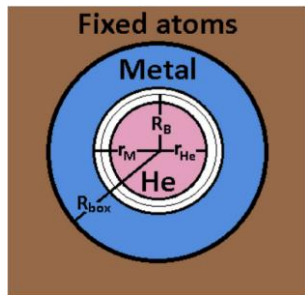
$$r \in [0, r_{He}[$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r) = \sigma_{\varphi\varphi}(r) = \sigma_{rr}(r) = -P_{He}$$

Phase métallique (solide)

$$r \in]r_M, R_{box}]$$

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{rr}(r) &= -\frac{R_{box}^3 r_M^3 (P_{int} - P_{ext})}{(R_{box}^3 - r_M^3) r^3} + \frac{r_M^3 P_{int} - R_{box}^3 P_{ext}}{R_{box}^3 - r_M^3} \\ \sigma_{\theta\theta}(r) = \sigma_{\varphi\varphi}(r) &= \frac{R_{box}^3 r_M^3 (P_{int} - P_{ext})}{2(R_{box}^3 - r_M^3) r^3} + \frac{r_M^3 P_{int} - R_{box}^3 P_{ext}}{R_{box}^3 - r_M^3} \end{aligned} \right.$$



LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Contraintes à l'interface et calcul de Γ

$$\begin{aligned} \forall r \in [r_{He}, R_B[& \quad \sigma_{ii}^{He}(r) = \sigma_{rr}^{He}(r_{He}) = -P_{He} \\ \forall r \in]R_B, r_M] & \quad \sigma_{ii}^M(r) = \sigma_{rr}^M(r_M) = -P_{int} \end{aligned} \quad i = r, \theta, \varphi$$

Méthode I (LA)

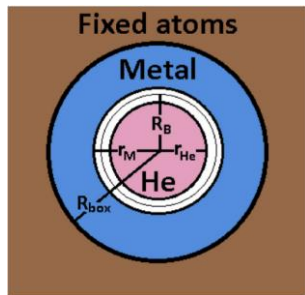
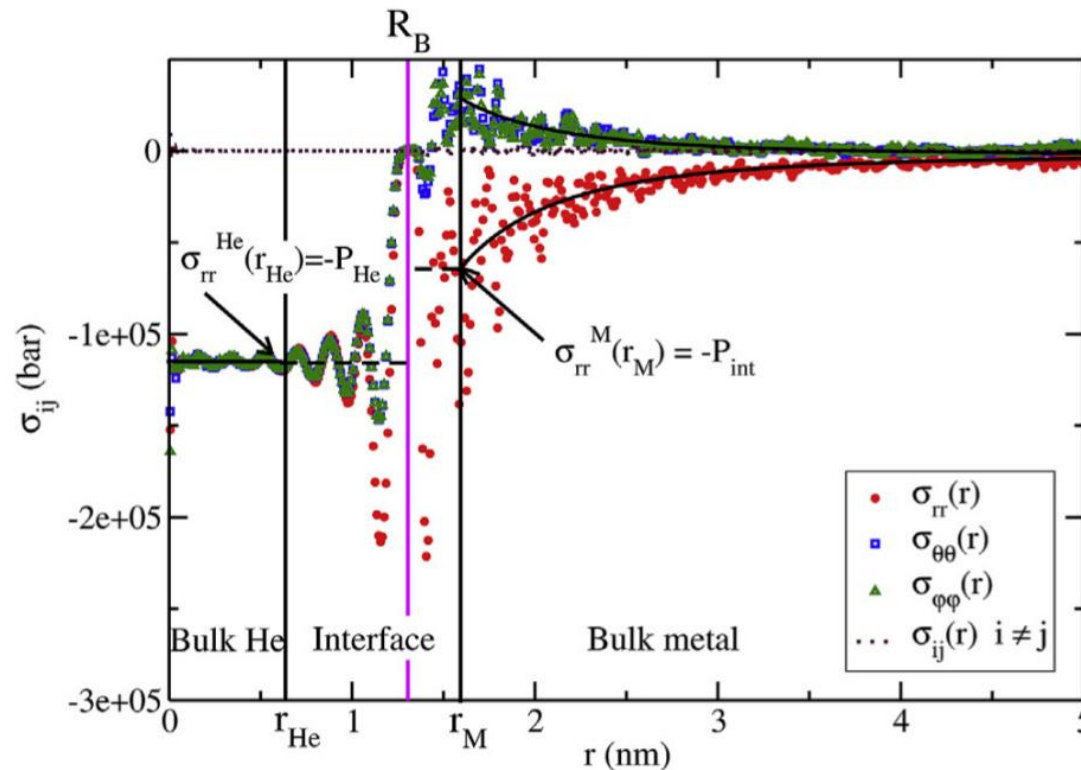
$$P_{He} = \frac{2\Gamma}{R_B} + P_{int}$$

Méthode II (DEF)

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{R_0} (I_{ii}^1 + I_{ii}^2) \quad i = \theta, \varphi \quad \Delta r = 0.01 \text{ nm}$$

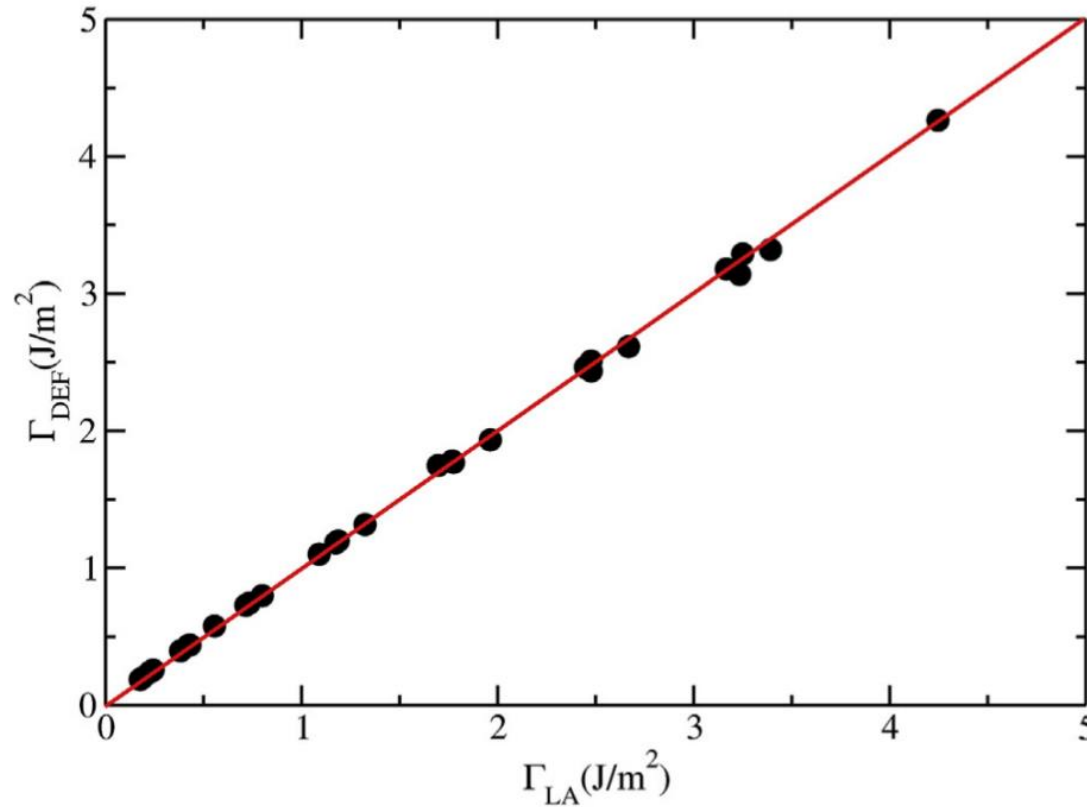
$$I_{ii}^1 \approx \sum_{r_{He} \leq r_i \leq R_B} \sigma_{ii}(r_i) r_i \Delta r + \frac{P_{He}(R_B^2 - r_{He}^2)}{2}$$

$$I_{ii}^2 \approx \sum_{R_B < r_i \leq r_M} \sigma_{ii}(r_i) r_i \Delta r + \frac{P_{int}(r_M^2 - R_B^2)}{2}$$



LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Contraintes à l'interface - calcul de Γ

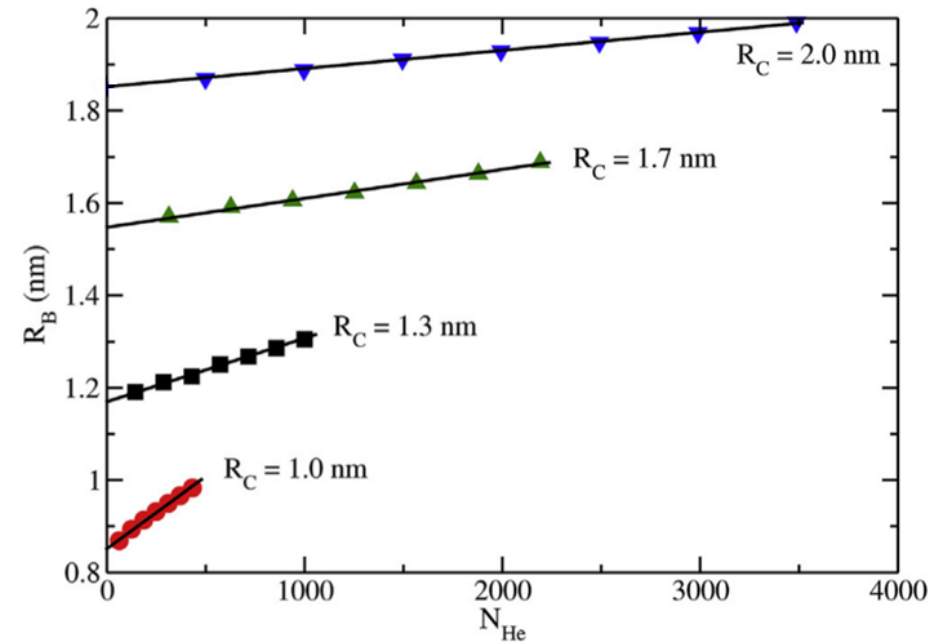
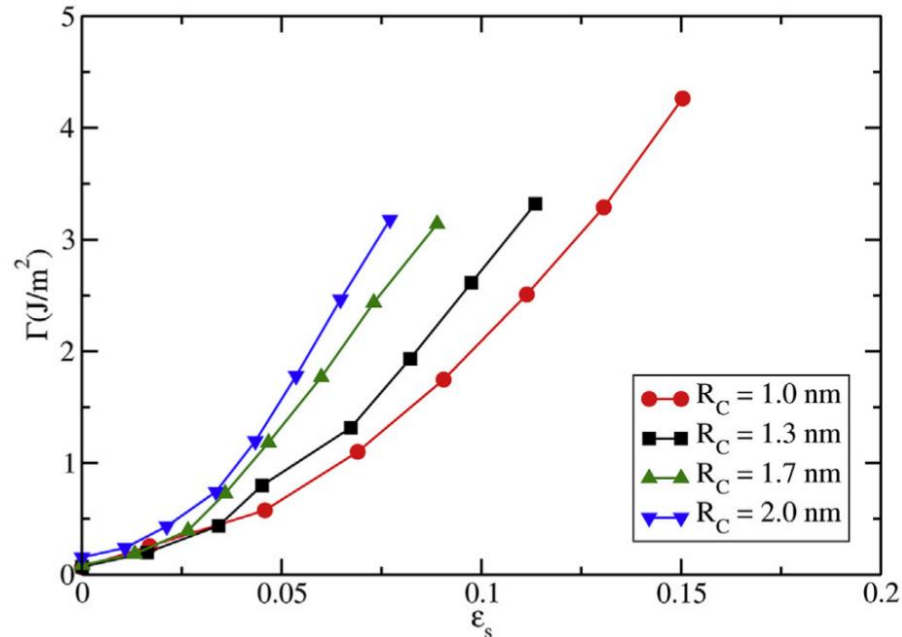


Bonne concordance entre les valeurs de la Γ calculées selon les deux méthodes

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Contraintes à l'interface - calcul de Γ

$$\varepsilon_s = \frac{R_B - R_B^0}{R_B^0} \quad \text{où} \quad R_B^0 = \lim_{N_{He} \rightarrow 0} R_B(N_{He})$$



Γ est une fonction non-linéaire de ε_s , la déformation de l'interface

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Equivalence de Γ et γ^m à R_s

Rappel - deux contraintes d'excès de surface différentes

$$\gamma_{ii}(R_B) = \frac{1}{R_B^2} \left\{ \int_{r_\alpha}^{R_B} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\alpha(r)] r^2 dr + \int_{R_B}^{r_\beta} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\beta(r)] r^2 dr \right\} \quad i = r, \theta, \varphi$$

$$\Gamma_{ii}(R_B) = \frac{1}{R_B} \left\{ \int_{r_\alpha}^{R_B} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\alpha(r)] r dr + \int_{R_B}^{r_\beta} [\sigma_{ii}(r) - \sigma_{ii}^\beta(r)] r dr \right\} \quad i = \theta, \varphi$$

Rappel - les deux contraintes sont des fonctions de R_0

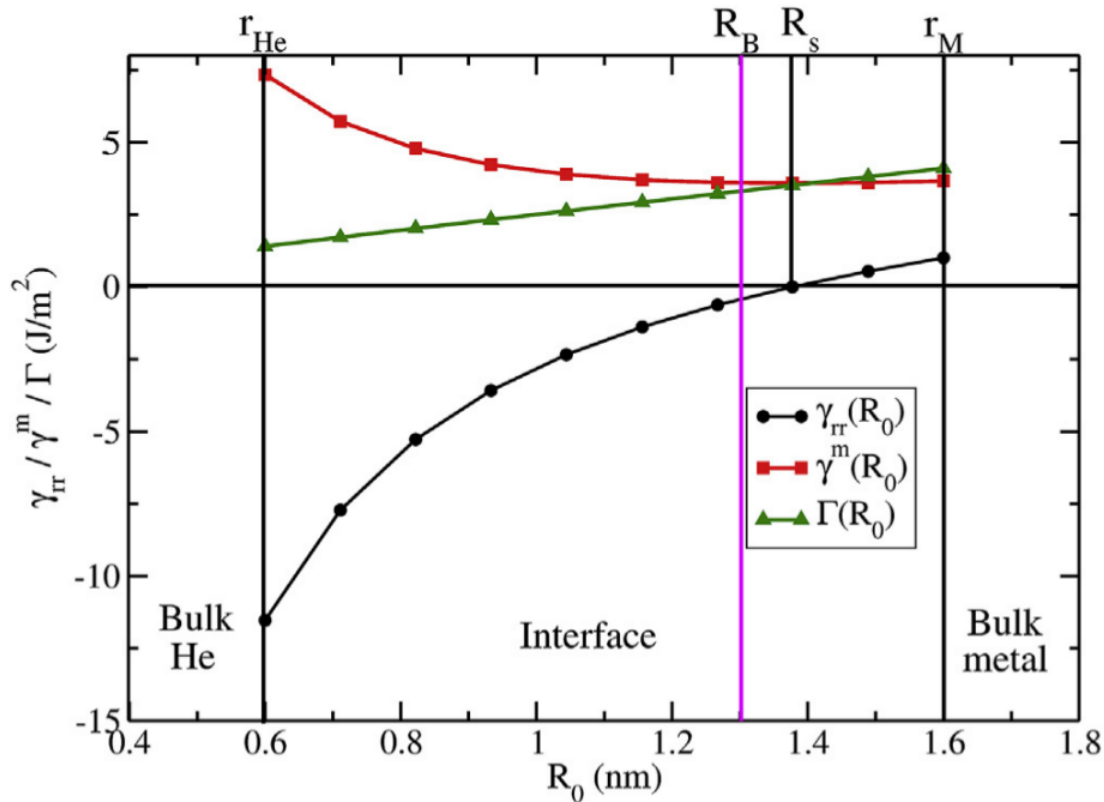
$$\exists R_s \text{ t. q. } \gamma_{rr}(R_s) = 0 \text{ et } \Gamma(R_s) = \gamma^m(R_s)$$

où

$$\Gamma(R_s) = \frac{\Gamma_{\theta\theta}(R_s) + \Gamma_{\varphi\varphi}(R_s)}{2} \quad \text{et} \quad \gamma^m(R_s) = \frac{\gamma_{\theta\theta}(R_s) + \gamma_{\varphi\varphi}(R_s)}{2}$$

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Equivalence de Γ et γ^m à R_s



Exemple de profil $\gamma_{rr}(R_B)$ $\gamma^m(R_B)$ et $\Gamma(R_B)$

$$\gamma_{rr}(R_s) = 0$$

et

$$\Gamma(R_s) = \gamma^m(R_s)$$

où

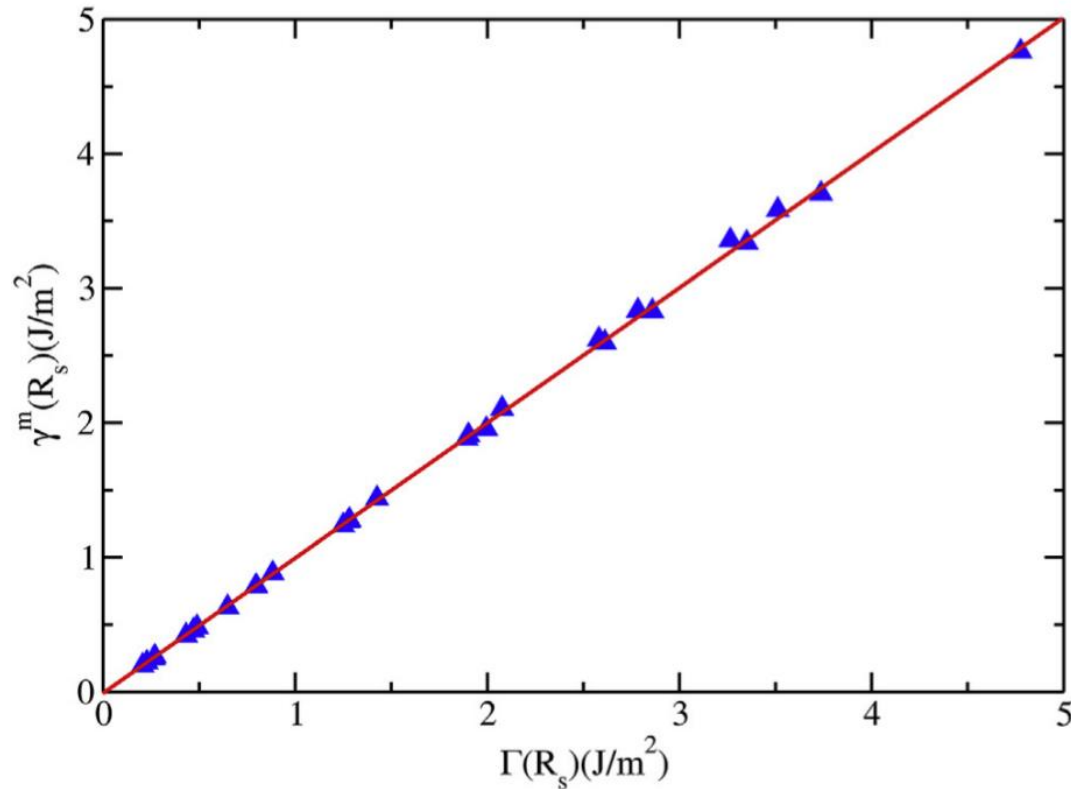
$$\Gamma(R_s) = \frac{\Gamma_{\theta\theta}(R_s) + \Gamma_{\varphi\varphi}(R_s)}{2}$$

et

$$\gamma^m(R_s) = \frac{\gamma_{\theta\theta}(R_s) + \gamma_{\varphi\varphi}(R_s)}{2}$$

LE CAS D'UNE BULLE D'HÉLIUM DANS UNE MATRICE FE-NI-CR

Equivalence de Γ et γ^m à R_s



Pour tous les systèmes étudiés

$$\exists R_s \text{ t. q. } \gamma_{rr}(R_s) = 0 \text{ et } \Gamma(R_s) = \gamma^m(R_s)$$

CONCLUSIONS

- Bonne concordance entre les prédictions de la théorie phénoménologique des interfaces et les résultats des calculs de dynamique moléculaire à l'échelle nanométrique
- Calcul par deux méthodes de la tension superficielle Γ
- Γ est dépendante de l'état de déformation de l'interface (comportement analogue à une membrane élastique)

D'AUTRES CALCULS

- Construction d'équations d'état pour des fluides (gaz, fluides supercritiques) confinés dans des cavités nanométriques dans des matrices solides - forts effets de surface ;
- Etude de phénomènes de rupture dans des polycristaux d' UO_2 et détermination de paramètres pour des lois cohésives - à servir dans des calculs micromécaniques (montée d'échelles).

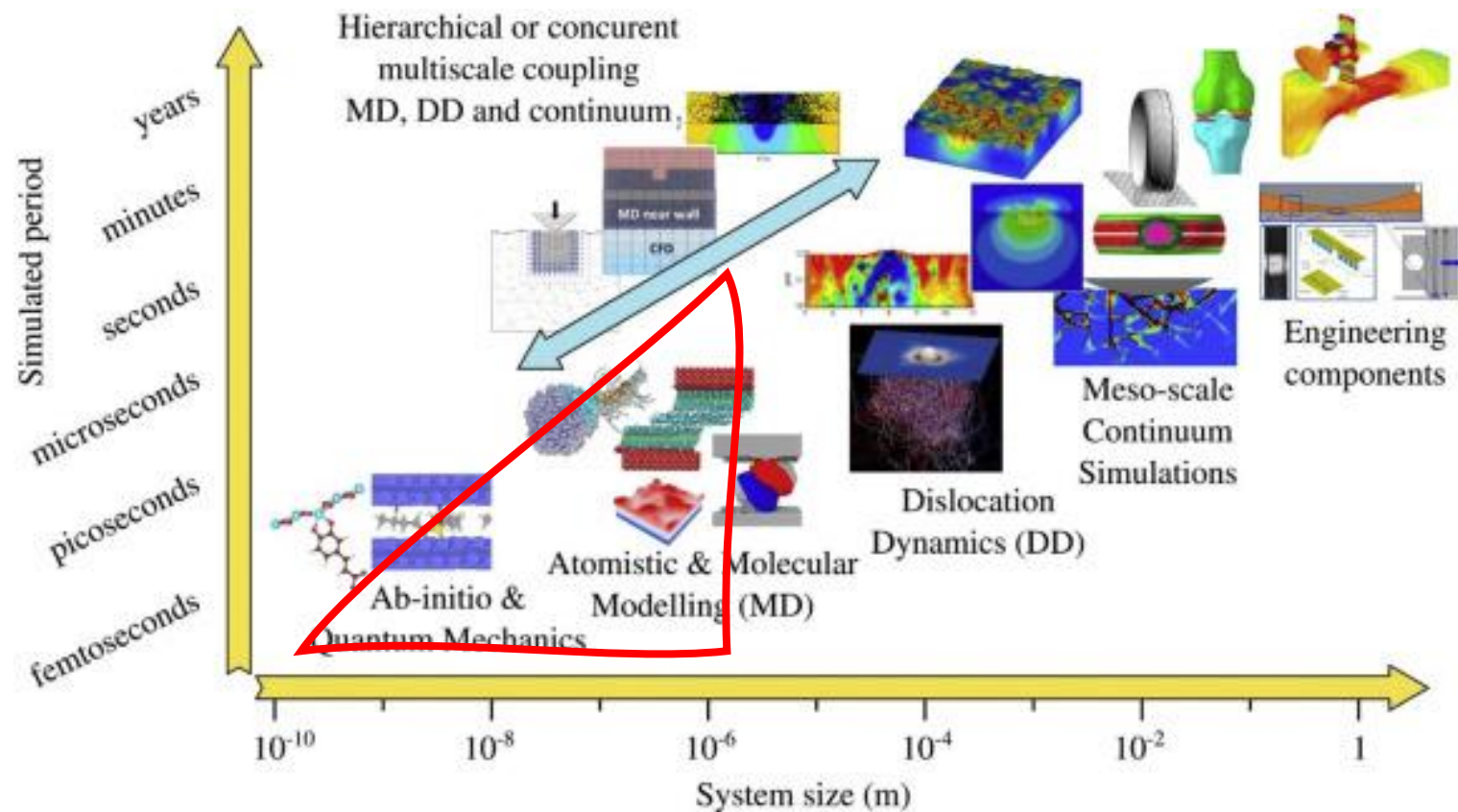
POUR ALLER PLUS LOIN ...

- 
- • Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). Computer simulation of liquids. Oxford university press.
 - • Frenkel, D., & Smit, B. (2023). Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Elsevier.
 - • Pizzagalli, L. (2024). Méthodes cinétiques : Dynamique moléculaire. GdR Modmat Banyuls.
 - LAMMPS :<https://www.lammps.org/>

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : *QUAND?*

- 1957 : Liquide-spheres dures (Alder et Wainwright) (500 particules)
- 1964 : Argon liquide (Lennard Jones) (Rahman)
- 1967 : Algorithme d'intégration temporelle/liste voisinage (Verlet)
- 1971 : Systeme polyatomique (eau) (Rahman and Stillinger)
- 1977 : Première proteine (Karplus)
- 1980 : MD à P constant (Andersen)
- 1984 : MD à T constante (Nose)
- 1985 : Dynamique moleculaire ab initio (Car – Parinello)

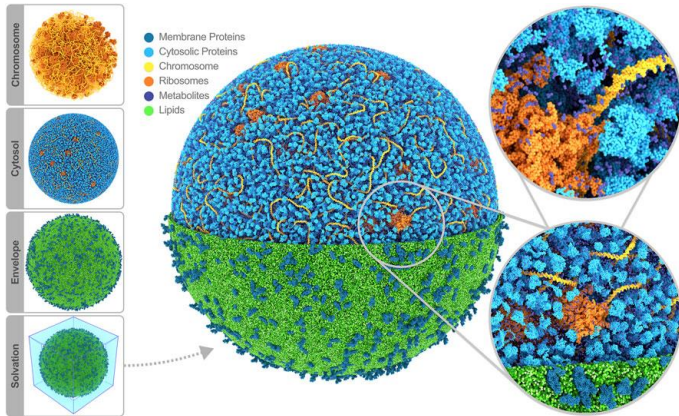
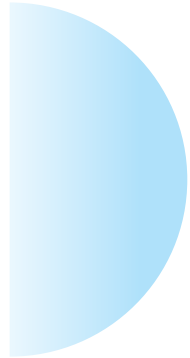
CONCEPTS DE BASES DE LA DM : où?



S. Goel et al., Materials Today Chemistry,
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100356>.

CONCEPTS DE BASES DE LA DM : COMBIEN?

- Taille du système
- Temps Simulé
- Potentiel d'interaction
- Ressources machines disponibles



Stevens, Jan A., et al. "Molecular dynamics simulation of an entire cell." *Frontiers in Chemistry* 11 (2023): 1106495.



A. Zepeda-Ruiz et al., *Nature* 550, 7677 (2017)

L. Pizzagalli, GDR modmat 2024