



HAL
open science

Apports de la dynamique moléculaire pour l'étude des plasmas poussiéreux

Amal Allouch

► **To cite this version:**

Amal Allouch. Apports de la dynamique moléculaire pour l'étude des plasmas poussiéreux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2021. Français. NNT : 2021PA131070 . tel-03884546

HAL Id: tel-03884546

<https://theses.hal.science/tel-03884546v1>

Submitted on 5 Dec 2022

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.

Apports de la dynamique moléculaire pour l'étude des plasmas poussiéreux

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

Amal ALLOUCH

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DES MATÉRIAUX

soutenue le 8 octobre 2021 à un jury d'examen composé de :

M. MAUREL François, Professeur à l'Université de Paris, ITODYS Président
Mme ARNAS Cécile, Directrice de recherche CNRS, PIIM Rapportrice
M. SCHNEIDER Ioan, Professeur à l'Université du Havre, LOMC Rapporteur
M. BRAULT Pascal, Directeur de recherche CNRS, GREMI Examineur
Mme DESPIAU-PUJO Emilie, Maître de conférences à l'UGA, LTM Examinatrice
M. FARHAT Samir, Maître de conférences à l'USPN, LSPM Examineur
M. HASSOUNI Khaled, Professeur à l'USPN, LSPM Directeur de thèse
M. MOUGENOT Jonathan, Maître de conférences à l'USPN, LSPM Co-encadrant de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier à travers ces quelques lignes les nombreuses personnes qui ont contribué au succès de mon travail de thèse et qui, par la confiance, la patience et l'amitié qu'ils ont manifestées à mon égard, m'ont permis d'apprécier pleinement ces quatre années au sein de laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM à l'Université Sorbonne Paris Nord.

Je pense ici premièrement à remercier sincèrement l'ancien directeur du laboratoire Monsieur Khaled Hassouni, ainsi que le directeur actuel Monsieur Dominique Vrel, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques et informatiques qui m'ont permis la réalisation de ce travail.

Merci aux membres du jury d'avoir lu, commenté et critiqué mon travail de thèse : Monsieur François Maurel, le président de jury, Madame Cécile Arnas et Monsieur Ioan Schneider, les rapporteurs, Madame Emilie Despiau-Pujo, Monsieur Pascal Brault et Monsieur Samir Farhat, les examinateurs.

Je présente mes vifs remerciements à mon encadrant Monsieur Jonathan Mougenot, maître de conférences à l'Université Sorbonne Paris Nord, pour le temps qu'il m'a consacré et pour avoir encadré ce travail. J'ai pu bénéficier de ta profonde connaissance dans le domaine de dynamique moléculaire, de tes conseils et commentaires toujours constructifs. Je ne saurais que le remercier pour ses qualités humaines et sa disponibilité et pour avoir pu me motiver quand il le fallait, et m'avoir donné l'opportunité de commencer, et surtout mener à terme ces travaux de thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Khaled Hassouni, professeur à l'Université Sorbonne Paris Nord. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance pour son aide et son soutien au cours de ces 4 années, pour son encou-

agement dans les moments de doute, et pour avoir partagé le (modeste) succès de mon travail. En outre, j'ai pu travailler avec lui, dans un environnement de confiance réciproque, en sachant que je trouverai à tout moment une porte ouverte pour discuter et poser des questions.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du laboratoire LSPM pour leur soutien et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'était une chance à moi de travailler dans un groupe aussi multidisciplinaire et soudé.

Je remercie également tous les doctorants, anciens doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé des moments vraiment inoubliables, des histoires et des discussions philosophiques, scientifiques ou parfois rigolades.

Merci aussi aux amis de tous horizons que j'ai rencontré en France, Hiba, Merry, Mostafa, Damia, Ken, Huan, Aishata, Sara, Lahcene et d'autres que je ne pourrais pas tous citer. Je tiens à remercier profondément Ahmed pour ces quatre ans que nous avons passés l'un en face de l'autre dans le même bureau. Je le remercie pour ces jolis mots de support et d'encouragement lorsque la morale était un peu en baisse. Un grand merci aussi de tout mon cœur à mes amis proches, Fatima, Zeinab, Farah, Houssein et Haidar pour leurs amitiés et leurs encouragements. Mes remerciements s'adressent aussi du fond de mon cœur à mon meilleur proche ami Mohamad et qui je peux vraiment nommer mon frère pour tout son support et son aide.

Enfin, je ne peux pas clore ces lignes sans une pensée pour mes proches. Je dédie ce mémoire à toute ma famille en commençant par mes parents Abbas et Faten puis à ma sœur Samar et mes frères Mohamad et Hadi. À mes cousines Zeinab et Batoul et leurs merveilleux enfants Jowana, Hassan et Ali, Nour, Farah, Hala, Marwa, Ranim, Hawraa, Fatima, Zahraa et Zeinab. Je vous aime de tout mon cœur et je vous souhaite le plus beau dans vos vies.

Je m'excuse par avance auprès de ceux que j'ai oublié de citer et je leur réaffirme par ailleurs ma reconnaissance.

TABLEAU DES MATIÈRES

	Page
Liste des tableaux	xi
Liste des Figures	xiii
Introduction générale	3
1 Contexte et objectifs	5
1.1 Dispositifs expérimentaux	5
1.2 Mécanismes de croissance de poussières	9
1.2.1 Mécanismes à l'échelle nanoscopique	10
1.2.2 Couplage avec les modèles fluides du plasma	13
1.3 Calculs de données de base	15
1.3.1 Calculs quantiques	15
1.3.2 Calculs classiques	18
1.3.2.1 Algorithme génétique	19
1.3.2.2 Recuit simulé ("Simulated-annealing")	20
1.3.2.3 Basin Hopping	22
1.3.2.4 Autres méthodes	23
1.4 Résumé des objectifs généraux et méthodes	23
2 Dynamique moléculaire et outil de simulation	25
2.1 Simulations de dynamique moléculaire classique	26
2.1.1 Algorithmes d'intégration de l'équation de Newton	27
2.1.2 Choix du pas d'intégration Δt	30
2.1.2.1 Analyse de stabilité de l'intégration de la dynamique d'une molécule diatomique régie par un potentiel harmonique	31

2.1.2.2	Critère sur le pas de temps pour l'étude de la dynamique d'interaction entre un atome et un cluster	35
2.1.2.3	Conclusion sur l'étude du pas de temps	36
2.1.3	Conditions aux limites périodiques	36
2.2	Ensembles statistiques et thermostats	38
2.2.1	Types de thermostats	39
2.2.1.1	Renormalisation simple des vitesses	41
2.2.1.2	Thermostat de Berendsen	44
2.3	Potentiels d'interactions en dynamique moléculaire	50
2.3.1	Potentiels de paires	51
2.3.2	Potentiels d'ordre de liaison	53
2.3.2.1	Concept d'ordre de liaison	53
2.3.2.2	Bref historique du développement des potentiels d'ordre de liaison	55
2.3.2.3	Potentiel de Tersoff	57
2.3.2.4	Potentiel SREBO	60
2.4	Simulateur de dynamique moléculaire : LAMMPS	63
2.4.1	Versions du LAMMPS	65
2.4.2	Structure d'un script dans LAMMPS	65
2.4.3	Fichiers de sorties dans LAMMPS	68
2.4.4	Post traitement des résultats de LAMMPS	70
2.5	Conclusion	71
3	Abondance statistique et structure stable des clusters carbonés C_n	73
3.1	Modèle et méthode de simulation	74
3.1.1	Méthode de condensation et de recuit combinés CRC	74
3.1.2	Groupes structuraux des clusters carbonés	75
3.1.3	Comportement du système pendant le cycle CRC	78
3.1.4	Modèle de dynamique moléculaire pour cycles CRC	81
3.2	Mise en place de la méthodologie de simulation	82
3.2.1	Nombre des lancés adaptés	83
3.2.2	Durée de la phase RTC (régime à température constante)	85
3.2.3	Durée de la phase de chauffage	88
3.2.4	Durée de la phase de refroidissement	89

3.2.5	Effet de la taille de la boîte de simulation	92
3.2.6	Paramètres de simulation adaptés	93
3.3	Analyse de la structure des clusters obtenue par les simulations CRC	94
3.3.1	Géométries typiques obtenues à partir de simulations CRC pour des clusters C_n ($2 \leq n \leq 54$)	94
3.3.2	Abondance des groupes structuraux pour les clusters C_{21} , C_{29} , C_{36} et C_{50}	95
3.3.3	Effet de la température de recuit à durée de chauffe constante sur l'abondance des groupes structuraux	97
3.3.4	Effet de la température de chauffe à vitesse de chauffe constante sur l'abondance des groupes structuraux	99
3.3.5	Détermination des isomères les plus stables par CRC	100
3.3.5.1	Structures des isomères les plus stables	100
3.3.5.2	Discussion des énergies des isomères les plus stables obtenus par la méthode CRC	105
3.3.5.3	Énergie des structures graphène obtenues par la méthode CRC	107
3.3.5.4	Importance de l'angle dièdre pour une liaison C-C	110
3.3.5.5	Analyse des clusters de type fullerène	111
3.4	Conclusion	113
4	Croissance par collage atome/molécule sur un cluster	117
4.1	Données cinétiques de réactions de croissance cluster-cluster	118
4.1.1	Expression des constantes de vitesse de réactions	118
4.1.2	Dynamique d'une collision binaire entre deux particules et notion de section efficace	119
4.1.3	Cas d'une configuration 3D	122
4.1.3.1	Principe de calcul de la section efficace	122
4.1.3.2	Distribution de la population d'atomes	124
4.2	Démarche adoptée dans les simulations	127
4.2.1	Distribution des atomes sur la surface de la sphère d'interaction	127
4.2.2	Calcul de la probabilité de collage moyenne pour une distribution de vitesse Maxwellienne	130
4.2.3	Étude de l'impact de l'angle θ_v sur la probabilité de collage	134
4.2.4	Étude de l'impact de l'angle φ_v sur la probabilité de collage	135
4.3	Mise en œuvre de la démarche dans LAMMPS	136

4.4	Étude structurale et configurations de collage atome-cluster	137
4.4.1	Cas du collage atome-fullerène	137
4.4.2	Cas du collage atome-graphène	146
4.5	Probabilités de collage atome-fullerène	151
4.5.1	Cas de la distribution de la norme des vitesses (trajectoires vers le centre du cluster)	151
4.5.1.1	Collage C–C ₃₆	151
4.5.1.2	Collage C–C ₈₀	155
4.5.1.3	Calcul de la probabilité de collage à une température	157
4.5.2	Effet de l'angle θ_v sur les probabilités et types de collage	158
4.5.3	Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle φ_v	162
4.5.4	Estimation des sections efficaces	164
4.6	Probabilités de collage atome-graphene	165
4.6.1	Cas d'un impact dans la région centrale du graphène C ₃₆	165
4.6.2	Cas d'un impact sur la région périphérique du graphène C ₃₆	169
4.7	Conclusion	171
	Conclusion générale et perspectives	173
A	Thermodynamique statistique : De la dynamique moléculaire aux propriétés physiques d'ensembles à N corps	177
A.1	Rappel et définitions	178
A.1.1	Microétats	178
A.1.2	Définition d'un ensemble statistique	179
A.1.3	Fonction de partition	180
A.1.4	Types d'ensembles statistiques en DM	180
A.1.4.1	Ensemble micro-canonique	180
A.1.4.2	Ensemble canonique	182
A.1.4.3	Ensemble grand canonique	183
A.1.4.4	Ensemble isobare-isotherme NPT	184
B	Le potentiel de Morse	187
B.1	Étude classique du potentiel de Morse	187
B.2	Étude quantique du potentiel du Morse	193
C	Bond order	197

C.1	Étude du silicium avec le potentiel de Tersoff 1986	197
C.1.1	Cas d'un dimère de silicium Si_2	197
C.1.2	Cas d'un trimère linéaire de silicium Si_3	199
C.1.3	Cas d'un trimère triangulaire de silicium Si_3	204
C.1.4	Validation des résultats avec LAMMPS	205
D	Collage C_2-fullerène	207
D.1	Probabilités et types de collage C_2 -fullerène	207
D.1.1	Configurations de collage observées dans le cas de collisions dimère- fullerène	209
D.1.2	Probabilité des différents types de collages C_2 - C_{36} pour une configura- tion d'impact parallèle	212
D.1.3	Impact de l'orientation initiale du dimère de carbone C_2 sur la probabilité de collage	214
D.1.4	Impact de la rotation du C_2 sur la probabilité de collage	217
	Bibliographie	219

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX	Page
2.1 Tableau montrant les paramètres du potentiel SREBO pour les liaisons C–C (Brenner et al., 2002).	63
2.2 Unité "metal" dans lammmps.	66
3.1 Valeurs moyennes et écart-type des abondances statistiques pour C_{21} , C_{29} , C_{36} et C_{50} obtenues en faisant la moyenne des résultats obtenus entre les 75 th et 100 th simulations.	84
3.2 Énergies (eV/atome), les gammes des longueurs de liaisons, la longueur et la largeur des clusters les plus stables obtenus par les simulations CRC.	104
4.1 Valeurs des rayons de sphère d'interaction pour différentes formes de clusters utilisés dans notre étude.	128
4.2 Probabilité de collage et l'écart-type obtenus en moyennant les résultats obtenus entre 600 et 2000 simulations.	130
4.3 Variations des énergies totales ΔE pour différents pas de temps Δt	137
4.4 Probabilité de collage pour une distribution de flux Maxwellien calculée dans le cas du collage C– C_{36} et C– C_{80} pour différentes températures.	158
4.5 Sections efficaces calculées dans le cas du collage atome– C_{36} pour différentes énergies incidentes.	165
4.6 Sections efficaces calculées dans le cas du collage atome– C_{80} pour différentes énergies incidentes.	165
C.1 Energie de liaison à l'équilibre calculée en utilisant les potentiels de Tersoff en OCTAVE et en LAMMPS.	206
C.2 Longueur de liaisons à l'équilibre calculée en utilisant les potentiels de Tersoff en OCTAVE et en LAMMPS.	206

LISTE DES FIGURES

FIGURE	Page
1.1 Dispositif expérimental montrant l'injection des poussières au sein d'un plasma d'argon en utilisant un système introducteur (Mikikian, 1999).	6
1.2 (a) Image SEM des particules injectées et des particules formées ; (b) Mélange de particules développées et injectées ; (c) Différentes tailles de particules développées avec des régions cristallines et des mouvements de vortex (Mikikian et al., 2003).	7
1.3 Exemple des poussières issues de plasma contenant (a) du silane (Strahm and Hollenstein, 2010), (b) du méthane enrichi d'azote (Massereau-Guilbaud et al., 2009) ou (c) d'acétylène (Al Makdessi et al., 2017).	8
1.4 Croissance des poussières à partir d'un précurseur moléculaire injecté dans le plasma.	9
1.5 (a) Fullerène classique sans défaut. (b) Fullerène non classique présentant un défaut en forme d'un heptagone.	11
1.6 Illustration du mécanisme de formation des clusters carbonés.	12
1.7 (a) Distribution de taille après 300 s de décharge calculée par la méthode sectionnelle. (b) Distribution expérimentale de taille après 120 s de décharge.	14
1.8 Stabilité relative des isomères cycliques vs linéaires de C_n (en haut) et C_n^{-1} (en bas) : différence d'énergie $\Delta E = E(\text{optimisé cyclique}) - E(\text{optimisé linéaire})$ (Ngandjong et al., 2017).	17
1.9 Les étapes de la méthode de "Crossover" montrées dans le cas d'un fullerène. . .	20
1.10 Algorithme de Metropolis.	21

2.1	Figure montrant les trois différentes formes de l'algorithme de Verlet. (a) l'algorithme de Verlet original, (b) l'algorithme de saute-mouton et (c) l'algorithme de Verlet des vitesses. Les variables r , v et a représentent respectivement la position, la vitesse et l'accélération. Dans chaque algorithme, les étapes successives d'implantation sont marquées par des flèches et les variables enregistrées sont indiquées par des cases colorées.	30
2.2	Molécule formée de deux atomes A et B de masse respective m_A et m_B . r est la longueur de la liaison entre A et B. \vec{r}_A et \vec{r}_B sont les vecteurs positions des atomes A et B respectivement.	31
2.3	Injection d'un atome de carbone (boule en bleu) qui va impacter un cluster de carbone C_{80} en forme de fullerène.	35
2.4	Représentation schématique d'une boîte de simulation en deux dimensions en utilisant les conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation (encadrée en rose) est répliquée dans l'espace. Les atomes et les molécules peuvent entrer et sortir de chaque boîte image à travers chacun des quatre bords.	37
2.5	Différents types d'ensembles statistiques.	39
2.6	Figure montrant l'allure générale du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance interatomique r	51
2.7	Types des forces existants dans un système formé respectivement de deux, trois et quatre atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.	53
2.8	Variation de l'ordre de liaison de Pauling en fonction de la longueur de liaison pour une liaison carbone-carbone.	54
2.9	Figure illustrant la variation du terme d'ordre de liaison B_{ij} en fonction du nombre des liaisons qui gênent la liaison i-j. Plus le nombre des liaisons voisines augmente, plus le terme d'ordre de liaison diminue.	59
2.10	Exemples des liaisons covalentes conjuguées.	62
2.11	L'angle dièdre entre les deux plans (\vec{i}_j, \vec{i}_k) et (\vec{i}_j, \vec{i}_l) détermine l'énergie de torsion de la chaîne $C_l-C_i-C_j-C_k$ qui relie l'atome k à son troisième plus proche voisin. . .	63
3.1	Diagramme représentatif des trois étapes essentielles de la méthode de condensation-recuit combinés (CRC).	75
3.2	Les formes typiques des isomères obtenues pour les petites tailles de clusters. .	76
3.3	Les six groupes structuraux pris en compte dans notre étude statistique.	78

3.4	Illustration de deux simulations CRC typiques effectuées sur deux distributions spatiales aléatoires de 36 atomes de carbone libres et qui se terminent par la formation d'un cluster 2D en forme de graphène (a) et en cage fermée (b). Les simulations sont effectuées pour $T_{max} = 3000$ K, des durées de chauffage et de refroidissement de 100 ns et une phase RTC de 100 ns.	79
3.5	Évolution d'un système formé de 36 atomes de carbones pendant la phase de condensation rapide (au début du chauffage).	80
3.6	Configuration initiale du système formé de N atomes de carbone à une température de 0,1 mK.	82
3.7	Évolution des abondances moyennes des différentes classes d'isomères en fonction du nombre de trajectoires simulées pour C_{21} (a), C_{29} (b), C_{36} (c) et C_{50} (d). Des valeurs statistiquement représentatives sont obtenues après seulement 25-30 simulations pour C_{21} , 50 simulations pour C_{29} , C_{36} et C_{50}	84
3.8	Abondance statistique des six groupes structuraux déterminée en utilisant des durées de phase RTC de 100 ns (a) et 100 ps (b) pour des valeurs de température maximales de 2000 K, 3000 K et 4000 K.	86
3.9	Spectre d'énergie des clusters obtenus pour les différents groupes structuraux pour une CRC cycle réalisée à une température maximale de 3000 K et des durées de phase RTC de 100 ns (a) et 100 ps (b).	87
3.10	Effet du temps de chauffage sur l'abondance statistique des différents groupes structuraux pour les clusters de carbone C_{36} , et évolution de la configuration des clusters pendant le cycle CRC pour différents temps de chauffage à une température maximale de 3000 K.	89
3.11	Abondances statistiques des groupes structurels pour trois valeurs différentes de la durée de la phase de refroidissement. Spectres énergétiques des structures obtenus avec un temps de refroidissement de 1, 10 et 100 ns. La température de la phase RTC est de 3000 K.	90
3.12	Spectres d'énergie des isomères obtenus pour les différents groupes structuraux à partir de simulations CRC-DM avec une durée de la phase de refroidissement de 1 ns, 10 ns et 100 ns.	91
3.13	Évolution des abondances statistiques moyennes des isomères de type graphène (a) et fullerène (b) du carbone C_{36} en fonction du nombre de simulations pour des boîtes de simulations de taille $(100 \text{ \AA})^3$ et $(200 \text{ \AA})^3$	93

3.14 Évolution des énergies de liaison des différents isomères obtenus pour chaque taille de cluster allant de 2 jusqu'à 55 atomes.	95
3.15 Abondance statistique des six groupes structuraux pour C ₂₁ (a), C ₂₉ (b), C ₃₆ (c) et C ₅₀ (d) à une température de recuit de 3000 K, temps de chauffage et de refroidissement de 100 ns (soit 3x10 ¹⁰ Ks ⁻¹ vitesse de chauffage et de refroidissement) et une phase RTC de 100 ns.	96
3.16 Évolution des abondances statistiques avec la température de recuit pour une durée de chauffe constante pour C ₃₆ (a) et C ₂₉ (b) en utilisant des temps de chauffage et de refroidissement de 100 ns (soit une vitesse de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 10 ¹⁰ Ks ⁻¹) et une phase RTC de 100 ns.	98
3.17 Évolution des abondances statistiques avec la température de chauffage pour une vitesse chauffe constante pour C ₃₆ en utilisant une vitesse de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 3 × 10 ¹⁰ Ks ⁻¹) et une phase RTC de 100 ns.	99
3.18 Structures typiques obtenues durant les simulations CRC. L et w représentent respectivement la longueur et la largeur des clusters.	100
3.19 Isomères les plus stables obtenus à l'aide de 25 simulations CRC pour une taille de cluster entre n = 2 et n = 54.	102
3.20 Nombre de pentagones, hexagones et heptagones dans les clusters les plus stables en forme de cage obtenus dans la simulation CRC.	105
3.21 Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille du cluster pour les isomères les plus stables obtenus par les méthodes CRC, MBH-MC (<i>Lai et al., 2017</i>) et DFT (<i>Jones, 1999</i>). Les simulations CRC-MD sont effectuées en utilisant des cycles CRC 100 ns / 100 ps / 100 ns à 3000 K.	106
3.22 Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille de cluster pour les structures planes les plus stables obtenues par les méthodes CRC-DM et CGEM (<i>Kosimov et al., 2008, 2010</i>)	108
3.23 Structures de graphène obtenues par des simulations CRC-DM montrant des défauts de bord pentagone (rouge) et heptagone (vert).	109

3.24 Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille des clusters pour les structures les plus stables calculées à l'aide de la première génération du potentiel REBO et en utilisant : un algorithme évolutif de recuit rapide (Cai et al., 2004) (b), l'algorithme time-going-backward développé par Ning et ses collaborateurs (Gao et al., 2007; Xiu-Fang et al., 2008) (c) et un algorithme génétique combiné à un recuit simulé (Zhang et al., 2002) (d). L'énergie obtenue par les simulations CRC-DM (a) est également représentée.	111
3.25 Variation de la différence finie de second ordre de l'énergie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters n	112
3.26 Nombre des fullerènes classiques et non-classiques obtenus par la simulation CRC pour les clusters de taille comprise entre $n=30$ et 55	113
4.1 Représentation géométrique d'une section efficace à partir d'un faisceau cylindrique de particules.	120
4.2 Illustration des différents processus lors de la collision entre deux atomes	121
4.3 Schéma d'un atome projectile de centre de masse M , placé à la surface de la sphère S_{int} et injecté avec une vitesse \vec{v}	125
4.4 Distribution de 1000 atomes de carbone (a) et 2000 atomes de carbone (b) sur la sphère d'interaction S_{int} de centre $O(x_o, y_o, z_o)$ et de rayon R_{int}	129
4.5 Statistique effectuée en injectant 2000 atomes de carbone vers un fullerène C_{80} avec trois valeurs d'énergies incidentes différentes.	130
4.6 Densité de probabilité d'un flux maxwellien en vitesse à une température de 300 K. Les lignes délimitent les dix intervalles et les points représentent les valeurs de $G(v)$ pour les vitesses moyennes de chaque intervalle.	132
4.7 Variation de la probabilité de collage en fonction du nombre des trajectoires simulés pour deux valeurs proches d'énergies incidentes $E_{inc} = 5,24$ meV et $E_{inc} = 5,97$ meV dans le cas du collage C- C_{80}	133
4.8 Injection avec un angle $\theta_v=160^\circ$ et pour deux valeurs de $\varphi_v=0$ et π , d'un atome de carbone sur un cluster.	134
4.9 Injection avec différentes angles φ_v d'un atome de carbone sur un cluster.	135
4.10 Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un atome de carbone entre en interaction avec un fullerène. L'atome en bleu correspond à l'atome projectile.	138
4.11 Incorporation de l'atome de carbone dans la structure de fullerène après recuit du système à une température de 2000 K.	138

4.12 Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison située entre deux pentagones. Les principaux changements au niveau de la structure des fullerènes sont montrés sur la figure. Les cycles de forme pentagone sont colorés en bleu, les hexagones en violet.	140
4.13 Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison situé entre un hexagone et un pentagone. Le recuit du système est fait à une température de 2000 K.	140
4.14 Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison située entre deux hexagones.	141
4.15 Collage à deux voisins impliquant la rupture d'une liaison entre un heptagone et un hexagone à la surface d'un fullerène C_{80}	142
4.16 Collage à deux voisins impliquant la brisure d'une liaison entre un heptagone et un pentagone à la surface d'un fullerène C_{80}	143
4.17 Collage avec 3 voisins dans le cas où l'atome projectile vise le centre d'un hexagone d'un fullerène C_{36}	144
4.18 Collage avec 3 voisins dans le cas où l'atome projectile vise le centre d'un pentagone d'un fullerène C_{36}	144
4.19 Collage avec 3 voisins dans le cas où l'atome projectile vise le centre d'un heptagone d'un fullerène C_{80}	145
4.20 Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un atome de carbone C entre en interaction avec un graphène C_{36}	146
4.21 Collage au bord d'un graphène C_{36} avec un seul atome voisin.	147
4.22 Collage au bord d'un graphène C_{36} avec deux atomes voisins.	147
4.23 Collage au bord d'un graphène C_{36} avec trois atomes voisins.	148
4.24 Diffusion de l'atome de carbone à la surface du graphène.	149
4.25 Collage d'un atome de carbone au voisinage du centre de graphène avec un seul atome voisin.	150
4.26 Collage d'un atome de carbone au voisinage du centre de graphène avec 2 voisins.	150
4.27 Variation de la probabilité de collage d'un flux d'atome de carbone sur un fullerène C_{36} en fonction de l'énergie incidente des atomes projectiles.	152
4.28 Type de collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{36} en fonction de l'énergie incidente de l'atome de carbone.	153
4.29 Variation de la probabilité de collage d'un flux d'atome de carbone sur un fullerène C_{80} en fonction de l'énergie incidente des atomes projectiles.	155

4.30	Type de collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{80} en fonction de l'énergie incidente de l'atome de carbone.	156
4.31	Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection θ_v dans le cas d'un fullerène C_{36}	159
4.32	Variation du type de collage d'un atome sur un fullerène C_{36} en fonction de l'angle d'injection θ_v	160
4.33	Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection θ_v dans le cas d'un fullerène C_{80}	161
4.34	Variation du type de collage d'un atome sur un fullerène C_{80} en fonction de l'angle d'injection θ_v	162
4.35	Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection φ_v dans le cas d'un fullerène (a) C_{36} et (b) C_{80}	163
4.36	État initial d'un atome de carbone injecté vers le centre d'un graphène C_{36} initialement placé au centre de la sphère d'interaction.	166
4.37	Variation de la probabilité de collage d'un atome de carbone qui vise le centre du graphène en fonction de l'énergie incidente du carbone projectile.	167
4.38	Différents types de collage obtenus dans le cas d'une injection d'un carbone vers le centre d'un graphène C_{36}	168
4.39	Cartographie montrant les énergies potentielles de chaque atome dans la structure du graphène C_{36}	168
4.40	État initial d'un atome de carbone injecté vers le bord d'un graphène C_{36} coïncidant avec le centre de la sphère d'interaction.	169
4.41	Variation de la probabilité de collage d'un atome de carbone injecté vers le bord du graphène en fonction de l'énergie incidente du carbone projectile.	170
4.42	Différents types de collage obtenus dans le cas d'une injection d'un carbone vers le bord d'un graphène C_{36}	170
A.1	Schéma montrant le passage du système d'un micro-état à un autre en fonction du temps ; t_1, t_2, \dots, t_n représentent des pas de temps différents.	179
A.2	Schéma montrant l'espace des phases en deux dimensions pour un système à N particules sans modes internes. C'est un espace de 6N dimensions définissant les positions \vec{q} et les impulsions \vec{p} de toutes les particules dans le système.	179

B.1	Représentation d'une molécule diatomique formée de deux atomes i et j de masses m_i et m_j respectivement (a). Cette molécule est équivalente à une particule fictive de masse réduite μ (b). La dynamique de la molécule diatomique peut être décrite par la dynamique de la particule fictive interagissant avec un point fixe et oscillant autour d'une position d'équilibre x_e (c).	188
B.2	Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ (a) et de la vitesse $v(t)$ (b) de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).	190
B.3	Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ (a) et de la vitesse $v(t)$ (b) de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = 0.2$, $x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).	191
B.4	Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = -0.8$, $x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).	192
B.5	Figure montrant la différence entre les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique (courbe en rouge) et du potentiel anharmonique de Morse (courbe en bleu). Les niveaux d'énergies générées par le potentiel de Morse sont des niveaux asymétriques.	194
C.1	Variation de l'énergie totale d'un système formé de deux atomes de silicium en fonction de la distance interatomique entre les deux atomes (courbe en bleu). Cette variation a été comparée à celle obtenue pour le même système mais avec un potentiel de paires de Lennard-Jones. Le triangle en rouge représente les résultats obtenus à l'équilibre avec une étude théorique ab-initio.	198
C.2	Figure montrant la résolution du problème d'épaulement d'énergie dans le potentiel de Tersoff 1986 en modifiant le rayon de coupure r_{cut} de la fonction de coupure $f_c(r)$ en changeant le paramètre D du potentiel.	199
C.3	Variation de l'ordre de la liaison 2-1 et 2-3 en fonction de la distance r_{23} entre l'atome 2 et 3.	200
C.4	Variation de l'énergie potentielle de la liaison 1-2 en fonction de la distance r_{23} entre l'atome 2 et 3.	201

C.5	Variation de l'énergie totale d'un système formé de trois atomes de silicium en fonction de la distance interatomique r_{23} entre les atomes 2 et 3. La distance entre les atomes 1 et 2 est fixée à la longueur de liaison à l'équilibre du dimère déjà calculée précédemment ($r_{12} = 2.250 \text{ \AA}$)	202
C.6	L'énergie de liaison totale d'un système formé de trois atomes de silicium en variant à la fois la distance r_{12} et la distance r_{23} . L'énergie totale est mesurée en eV. Le point marqué sur la figure représente l'état d'équilibre obtenue pour $r_{12} = r_{23} = 2.240 \text{ \AA}$ et une énergie minimale égale à -6.74 eV.	203
C.7	Variation du terme d'ordre de liaisons B_{21} en fonction des distances r_{12} et r_{23}	203
C.8	Représentation de l'état initiale d'un trimère triangulaire du silicium Si_3 dans le référentiel lié à l'atome 2. r_{12} et r_{23} représentent respectivement la distance entre l'atome 1 et 2 et l'atome 2 et 3. L'angle θ_{123} est l'angle formé par les liaisons 2-1 et 2-3.	204
C.9	L'énergie de liaison totale d'un système formé de trois atomes de silicium en variant à la fois la distance r_{12} , r_{23} et l'angle θ_{123} . L'énergie totale est mesurée en eV. Le point marqué sur la figure représente l'état d'équilibre obtenue pour $r_{12} = r_{23} = 2.326 \text{ \AA}$ et une énergie minimale égale à -7.620 eV.	205
D.1	Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un dimère de carbone C_2 entre en interaction avec un fullerène C_{36} . Ces types de collage observés sont pris en compte dans le calcul de la probabilité de collage. Les atomes en bleu correspondent aux atomes formant le dimère projectile.	209
D.2	Collage de deux carbones du dimère après dissociation avec un seul voisin dans le cas d'une configuration d'impact parallèle.	210
D.3	Collage d'un dimère de carbone avec 1 voisin dans le cas d'une configuration d'impact perpendiculaire.	211
D.4	collage d'un atome du dimère de carbone avec deux voisins dans le cas d'une configuration d'impact perpendiculaire.	211
D.5	Variation de la probabilité de collage d'un dimère de carbone C_2 en fonction de l'énergie du centre de masse de C_2	212
D.6	Différents types de collage obtenus dans le cas d'un C_2 injecté vers le centre d'un fullerène C_{36}	213

D.7	Différentes orientations du dimère de carbone par rapport à la surface de la sphère d'interaction. (a) configuration d'impact parallèle, (b) configuration d'impact perpendiculaire et (c) configuration d'impact oblique	214
D.8	Variation de la probabilité de collage d'un dimère de carbone sur un fullerène C_{36} en fonction de l'énergie incidente du centre de masse de C_2 pour trois orientations différentes du C_2	215
D.9	Différents types de collage obtenus dans le cas d'une configuration d'impact (a) oblique et (b) perpendiculaire du C_2 sur un fullerène C_{36}	216
D.10	Variation de la probabilité de collage en fonction de l'énergie incidente pour une injection vers le centre avec et sans rotation du dimère.	217

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Δt	Pas d'intégration
τ_c	Durée de la phase de refroidissement
τ_h	Durée de la phase de chauffe
τ_{RTC}	Durée de la phase à température constante
\vec{a}_i	Accélération d'une particule i
\vec{F}_i	Force d'interaction entre i et les autres atomes
\vec{r}_i	Position d'une particule i
\vec{v}_p	vitesse du projectile
\vec{v}_i	Vitesse d'une particule i
m_i	Masse d'une particule i
R_C	Vitesse de refroidissement
R_H	Vitesse de chauffe
T_{min}	Température maximale de recuit
T_{min}	Température minimale de recuit
V_i	Energie potentielle d'interaction entre l'atome i et les autres atomes
AIREBO	Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential
DFT	Density Functional Theory
DM-c	Dynamique moléculaire classique
DM	Dynamique moléculaire
FC	Fullerène classique
FNC	Fullerène non classique

GGA Generalized Gradient Approximation

L-J Lennard-Jones

LAMMPS Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

LDA Local density approximation

MBH Modified Basin Hopping

MC Monte Carlo

NVE Ensemble microcanonique

ReaxFF Reactive Force Field potential

REBO Reactive Empirical Bond Order potential

RTC Régime de température constante

SA Simulated annealing

SREBO Second generation Reactive Empirical Bond Order potential

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au sens large, 99% de la matière connue de notre univers est sous forme de plasma. Cet état correspondant à un gaz ionisé est rencontré naturellement par exemple dans les cœurs des étoiles. Il se manifeste aussi dans notre atmosphère à travers des phénomènes comme la foudre ou les aurores boréales. On catégorise les plasmas généralement en plasmas chauds qui peuvent atteindre plusieurs millions de kelvins et les plasmas froids, faiblement ionisés et largement utilisés dans l'industrie. Ces derniers sont par exemple utilisés pour fabriquer des micros ou des nano-objets, en micro-électronique où ils interviennent dans les dépôts de couches minces, les procédés de gravure, les traitements de surface et la fabrication de puces d'ordinateur.

Dans certaines situations, un plasma coexiste avec des particules solides de taille variant du nanomètre à plusieurs centaines de micromètres, on parle alors de plasmas poussiéreux. Ces plasmas sont observés naturellement dans les nuages interstellaires, les queues de comètes et l'atmosphère planétaire. Dans les laboratoires, les poussières sont fréquemment produites et dispersées au cours des procédés plasmas comme dans le cas des procédés de gravure assistée par plasma. Elles sont générées par la croissance d'un précurseur moléculaire (un gaz réactif ou particules primaires issues de la pulvérisation des différents matériaux) qui conduit à la formation de plus gros agrégats allant jusqu'à une nucléation des germes solides. La présence de poussières en grande quantité au sein d'un plasma affecte fortement ses propriétés telles que la température électronique, la densité électronique et la composition du plasma (Perrin et al., 1994; Boufendi et al., 2001; Hong et al., 2002; Wörner et al., 2012). Par attachement électronique, les poussières acquièrent une charge électrique souvent négative en moyenne et présentent des fluctuations dynamiques (provenant du caractère discret du processus de chargement électrique) qui impactent l'équilibre de la décharge.

L'abondance des poussières à base de carbone dans les plasmas interstellaires a notamment mené les astrophysiciens à synthétiser et à étudier les propriétés de ces poussières dans le but de clarifier et comprendre leurs mécanismes de formation dans certaines atmosphères

planétaires en fonction des conditions physico-chimiques de l'environnement. Grâce à leurs propriétés fonctionnelles uniques, les clusters et les nanoparticules de carbone ont également attiré l'attention des physiciens et des chimistes (Ajayan and Iijima, 1992; Ebbesen et al., 1992; Prassides and Kroto, 1992; Willett and Fisher, 1992). Ces nanostructures jouent de nos jours un rôle important pour une large variété d'applications technologiques et biomédicales avancées (Harrison et al., 1992; Tang et al., 2010; Wang et al., 2015). Cela a motivé le développement et l'étude de plusieurs processus de synthèse de ces nanoparticules parmi lesquels la vaporisation laser et les décharges d'arc (Samsonov and Goree, 1999).

Dans ces décharges, la pulvérisation cathodique conduit à l'émission d'une quantité importante d'atomes de carbone avec une énergie cinétique élevée (autour de 1 eV (Bernholm and Phillips, 1986)) qui s'ionisent ensuite au contact du plasma. Une sursaturation locale en carbone entraîne la condensation en vapeur, la croissance moléculaire et la nucléation de nanoparticules de carbone solides (Dominique and Arnas, 2014). Les collisions des particules solides avec les ions de haute énergie sont à l'origine de fluctuations de température de plus de 2000 K pour les nanoparticules de carbone de 1 nm (Prasanna et al., 2019). Une température importante peut également être obtenue par adsorption et coalescence de petits clusters (Brault et al., 2019). Au cours de la croissance moléculaire (pour des clusters entre 10 et 54 atomes), ces conditions extrêmes provoquent la formation de plusieurs isomères (Alexandrov and Schweigert, 1995) dont les abondances relatives ont été encore peu étudiées. De plus, la cinétique de nucléation (en particulier le collage de carbone) dépend des propriétés structurales de ces isomères.

Ce travail de thèse a pour objectif de modéliser à l'échelle atomique les propriétés structurales et thermodynamiques des clusters de carbone de plusieurs dizaines d'atomes, ainsi que la cinétique de collage de carbone sur ces clusters. Le premier chapitre introduit le contexte et les principaux objectifs de ce travail. Le chapitre 2 présente une étude bibliographique des fondements scientifiques et ingrédients méthodologiques intervenant dans la mise en œuvre de simulations de dynamique moléculaire classique. Le chapitre 3 est dédié à la mise en place d'une méthode de condensation-recuit combinés (CRC) pour déterminer l'abondance statistique des différents isomères de carbone pour des tailles intermédiaires variantes de 2 à 54 atomes de carbone pour différentes conditions de température ainsi que pour identifier l'isomère le plus stable pour chaque taille étudiée. Enfin, le chapitre 4 est focalisé sur l'étude de dynamique de réaction de collage des atomes de carbone avec des clusters carbonés de type fullerène et/ou graphène de différentes tailles, ainsi que la détermination des données cinétiques de ces réactions.

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Ce chapitre introductif illustre le contexte et les objectifs de cette thèse. La première section est dédiée à la présentation de quelques dispositifs expérimentaux de synthèse des poussières de carbone dans un plasma qui permettent d'en tirer les grandes lignes sur les mécanismes de croissance. La seconde partie concerne la présentation des modèles numériques mis en place pour comprendre les différentes phases de croissance des poussières. La dernière partie est consacrée aux méthodes de calcul des données de base nécessaires pour alimenter ces modèles cinétiques.

1.1 Dispositifs expérimentaux

Dans cette section, nous aborderons quelques techniques expérimentales utilisées pour générer un plasma poussiéreux dans un laboratoire ainsi que les mécanismes de formation des poussières observés ou proposés pour ces expériences. Pour étudier les mécanismes de formation des poussières, le plasma froid basse pression (généré par une décharge continue ou radiofréquence dans un gaz) est plus généralement utilisé. La création et/ou la croissance des poussières peuvent être étudiées par plusieurs méthodes.

Une première voie d'étude est la formation des poussières par pulvérisation d'une cible immergée dans un plasma. La pulvérisation revient à accélérer les ions du plasma vers une cible pour éjecter des entités carbonées de sa surface par transfert de l'énergie cinétique. Cette méthode a été utilisée par C. Arnas et al. ([Arnas et al., 2009](#)) pour étudier la formation de nanoparticules dans une vapeur de carbone issus de la pulvérisation d'une cathode en

graphite introduite dans des plasmas luminescents. Dans cette expérience, la pression du gaz d'argon est fixée à 0,6 mbar, le courant de décharge est égal à 80 mA, conduisant à une densité de courant de 10 A.m^{-2} et une tension de décharge de -550 V en début de plasma. Ces paramètres ont été choisis de manière à avoir des décharges stables et reproductibles sans recourir à un refroidissement de la cathode. Bernholc et al. (Bernholc and Phillips, 1986) ont montré que ces espèces primaires (C , C_2 et C_3) sont premièrement éjectés suite à la pulvérisation de la cathode de graphite par des ions d'argon. Ces particules primaires vont croître et nucléer en phase gazeux dans la décharge et donne naissance à des nanoparticules par agglomération.

Certaines équipes introduisent directement des poussières de taille micrométrique dans le but d'étudier la distribution spatiale, le transport des poudres dans le plasma ainsi que les interactions poudre/plasma, notamment sous microgravité. Ces poussières sont injectées dans le plasma en utilisant un système introducteur de type « salière », comme le montre la Figure 1.1.

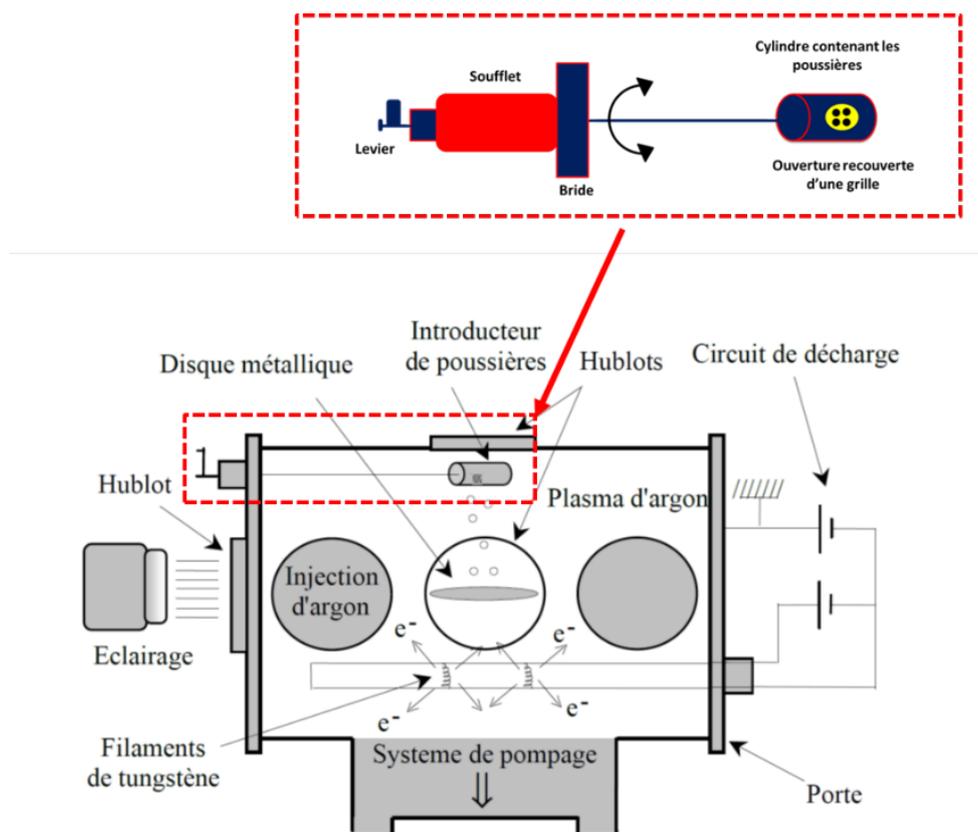


FIGURE 1.1 – Dispositif expérimental montrant l'injection des poussières au sein d'un plasma d'argon en utilisant un système introducteur (Mikikian, 1999).

Ce type de technique a été en particulier utilisé par M. Mikikian et al. (Mikikian et al., 2003) pour étudier la formation de particules de petites tailles à partir d'espèces moléculaires

obtenus par pulvérisation des microparticules de tailles plus importantes (de l'ordre de $3,4 \mu\text{m}$ ou $6,8 \mu\text{m}$ de diamètre) dans des plasmas radiofréquences d'argon. Ils ont montré que les conditions de décharge typiques nécessaires à la croissance des poussières sont une pression d'argon de 1,6 mbar et une puissance RF d'environ 2,5 W. Dans ces conditions, ils ont observé la formation des différentes tailles de particules (taille comprise entre $0,2$ et $0,8 \mu\text{m}$) dont les plus petites se trouvent au niveau du centre du plasma alors que les plus grosses se situent à la lisière de la gaine (c.f. Figure 1.2).

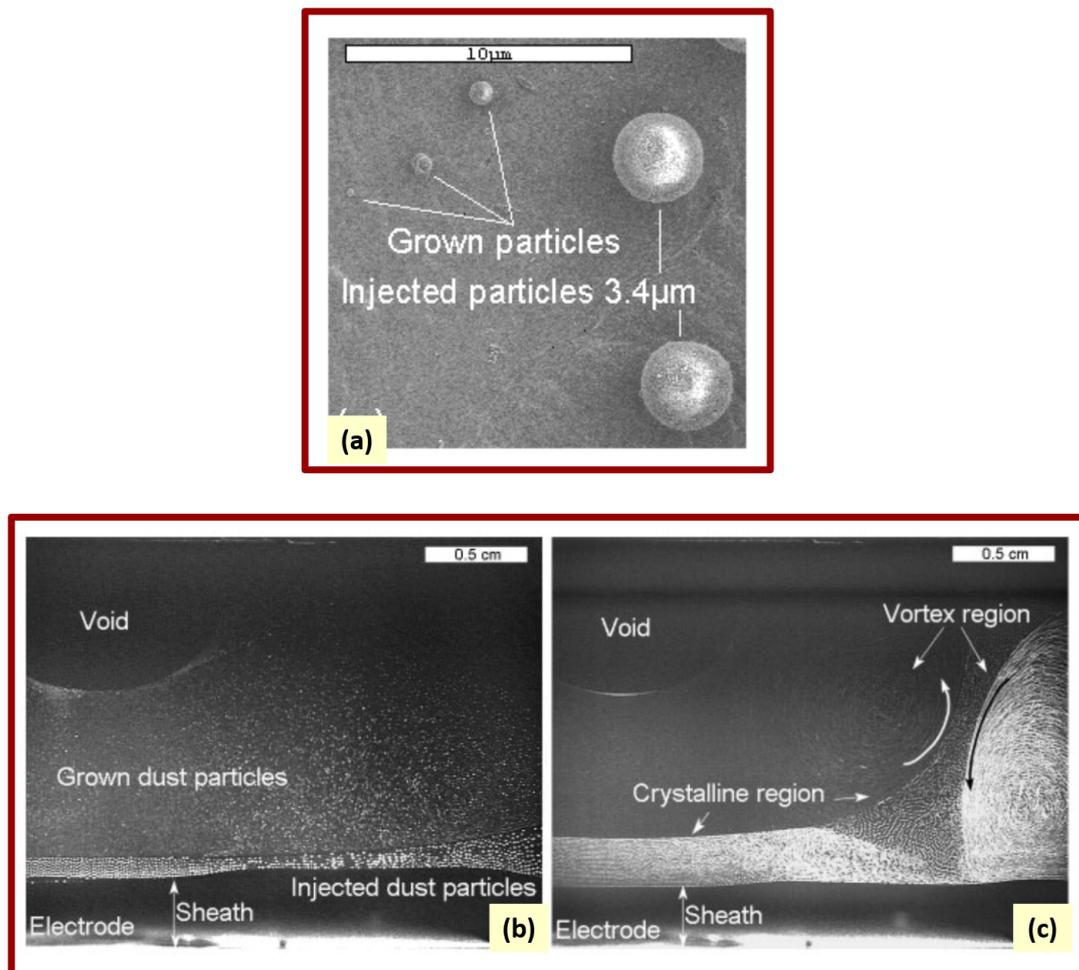


FIGURE 1.2 – (a) Image SEM des particules injectées et des particules formées ; (b) Mélange de particules développées et injectées ; (c) Différentes tailles de particules développées avec des régions cristallines et des mouvements de vortex (Mikikian et al., 2003).

Enfin, il est également possible d'injecter un précurseur moléculaire dans le plasma où il sera décomposé et ionisé en interagissant avec les électrons et les ions du plasma. Ces réactions primaires donnent naissance à des ions, négatifs ou positifs, ou des radicaux pouvant donner lieu à une croissance moléculaire, la nucléation de particules solides et leur croissance dans le plasma (c.f. Figure 1.4). À titre d'exemple, pour la formation des nanoparticules à base

de carbone, des précurseurs comme l'acétylène C_2H_2 (Al Makdessi et al., 2017; Kovacevic et al., 2012) et le méthane CH_4 (Winter et al., 2009; Massereau-Guilbaud et al., 2009) sont les plus utilisés. Quelques exemples de poussières extraites de la littérature observées par microscopie électronique sont montrés dans la Figure 1.3.

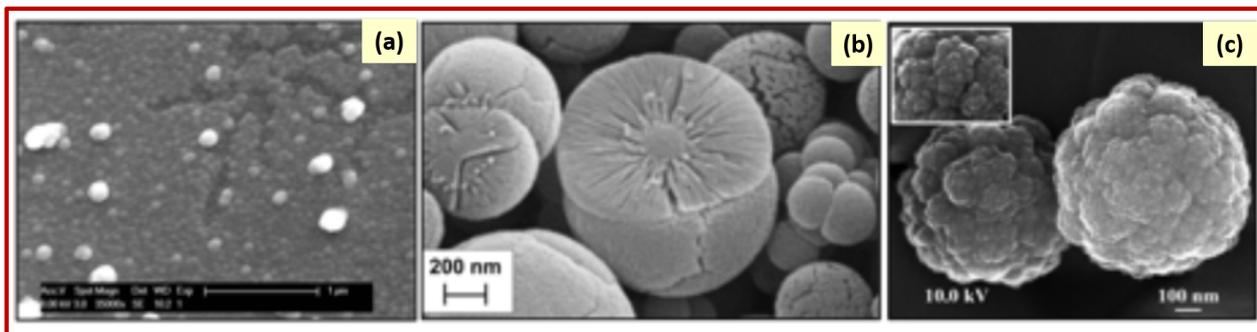


FIGURE 1.3 – Exemple des poussières issues de plasma contenant (a) du silane (Strahm and Hollenstein, 2010), (b) du méthane enrichi d'azote (Massereau-Guilbaud et al., 2009) ou (c) d'acétylène (Al Makdessi et al., 2017).

Un modèle général permettant de décrire les mécanismes de formation des poussières se dégage des différentes expériences et se décompose en quatre étapes (Bingham and Tsytoich, 2001; Benlemdjaldi, 2014), comme illustré sur la Figure 1.4 :

1. L'interaction des espèces primaires injectées ou pulvérisées avec les espèces réactives du plasma, électrons, ions et radicaux, conduit à une croissance moléculaire donnant naissance à des clusters de taille modérée $< 0,2$ nm.
2. Lorsque la taille de ces clusters devient importante (taille de l'ordre de 0,2 nm), la phase de nucléation est déclenchée et des particules solides commencent à apparaître.
3. Lorsque la densité de nanoparticules issues de la phase de nucléation (taille de l'ordre de 2 nm) devient importante, la croissance par collage d'entités moléculaires débute. Si la densité de nanoparticules est importante, les processus de collage à leur surface peuvent conduire à une forte diminution des précurseurs moléculaires et par voie de conséquence à une inhibition de la nucléation. En parallèle à cette voie de croissance par collage d'espèces moléculaires, des processus de coagulation (également appelé coalescence) sont également possibles et permettent la croissance de nanoparticules lorsque les processus de fluctuation de charge le permettent (Michau et al., 2016a,b). Dans les conditions température et pression typiques des plasmas basse pression hors équilibre, les processus de coagulation (ou coalescence) peuvent avoir lieu jusqu'à une taille critique de l'ordre de 50 nm.

4. Lorsque les effets de fluctuations de charge restent faibles, toutes les particules gardent une charge instantanée négative, et ils ne peuvent plus croître par coagulation et la croissance continue uniquement par le collage des clusters sur des particules.

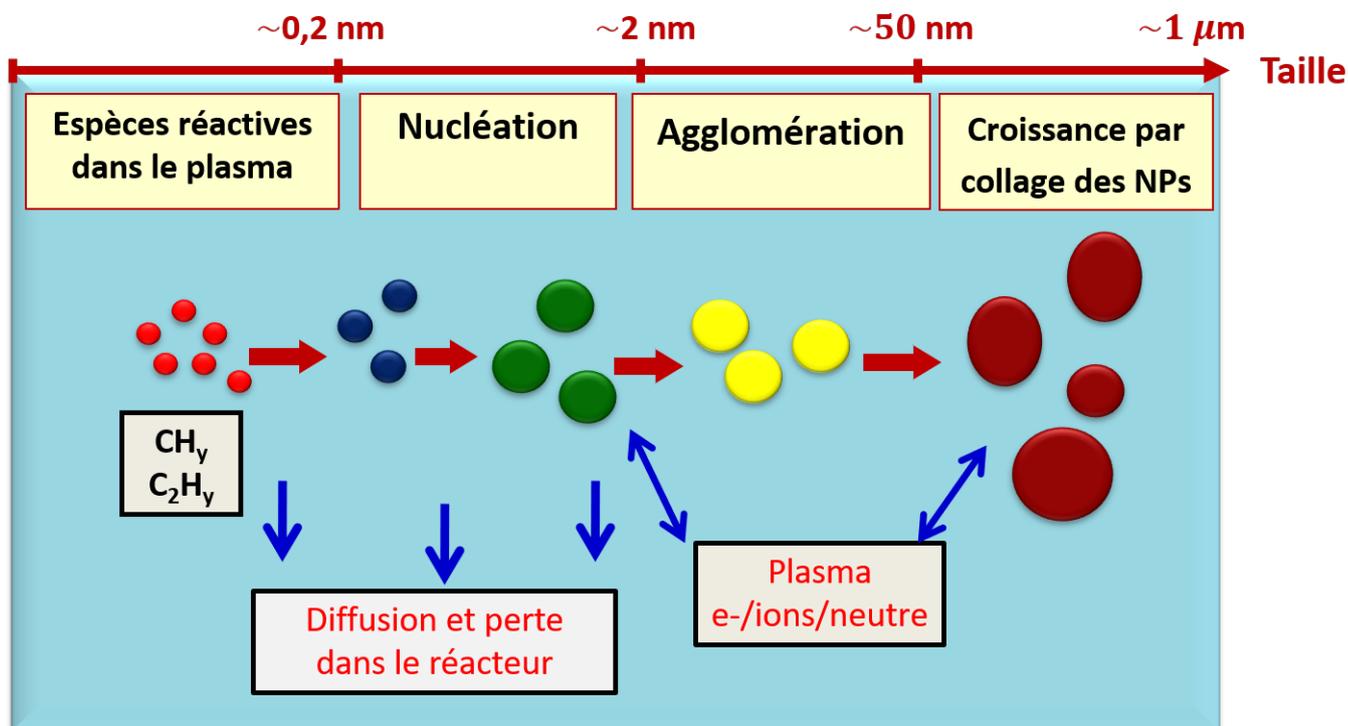


FIGURE 1.4 – Croissance des poussières à partir d'un précurseur moléculaire injecté dans le plasma.

Malgré leur nombre important, les études expérimentales sur les mécanismes et les étapes de formation des poussières dans les plasmas, ne permettent pas toujours de déterminer avec précision les mécanismes de nucléation ainsi que la structure, la morphologie et les propriétés physiques des clusters qui en sont responsables. Il existe également très peu de travaux expérimentaux permettant une identification détaillée de la structure et de la morphologie de particules de petites tailles (<10 nm). Pour cette raison des modèles numériques expliquant en détail les mécanismes de formation avec les différentes réactions qui peuvent avoir lieu et qui conduisent à la formation de différents types d'isomères sont développés et présentés dans la section suivante.

1.2 Mécanismes de croissance de poussières

On distingue dans cette section deux types de modèles, ceux s'intéressant à caractériser les poussières à l'échelle atomique et ceux décrivant les particules comme un milieu continu, qui permettent de prédire la taille des poussières en fonction des paramètres des plasmas.

1.2.1 Mécanismes à l'échelle nanoscopique

L'identification précise du type de nanostructures pouvant être formées lors de la condensation d'un gaz de carbone atomique nécessite une analyse détaillée des mécanismes et de la dynamique réactionnelle conduisant à la formation de clusters de taille de plus en plus importante. Une telle analyse peut être menée au moins en partie en utilisant des simulations numériques selon deux grands types d'approches : une approche de dynamique de l'interaction à l'échelle moléculaire ou une approche cinétique globale.

Dans le premier cas, il s'agit plutôt de déterminer des données fondamentales, en termes de structures stables, probabilité ou de sections efficaces des processus élémentaires résultants de collisions atome-cluster ou cluster-cluster pour des structures bien déterminées. L'étude des structures des clusters de carbone avec des tailles comprises entre quelques atomes et quelques dizaines d'atomes a reçu une grande attention dans la littérature. Les différents types de structures déterminées seront présentés en détails dans le chapitre 3. On y distingue globalement deux structures majoritaires pour des tailles de cluster supérieures à 20 atomes : les structures planes de graphène (Kosimov et al., 2010) et les fullerènes (Tang et al., 2011). Les fullerènes classiques (FC) se présentent sous forme d'une cage fermée (c.f. Figure 1.5 (a)), contenant exactement douze pentagones ainsi qu'un nombre variable d'hexagones. Le nombre des hexagones dépend de la taille de cluster C_n et est égal à $\left(\frac{n}{2} - 10\right)$ (Gan et al., 2009). En revanche, si un ou plusieurs défauts existent dans la structure de fullerène, le fullerène est dit non classique (FNC) (c.f. Figure 1.5 (b)). Les défauts se présentent généralement sous forme de cycles à quatre ou sept atomes. La nature d'un fullerène peut jouer un véritable rôle dans la croissance. Par exemple au cours de leurs simulations, Li et Ning (Li and Ning, 2004) ont observé l'occurrence fréquente de fullerènes non-classiques FNC (en particulier ceux avec des heptagones) pendant le processus de relaxation d'un isomère C_{60} qui peut se réarranger géométriquement et donner un isomère C_{60} de symétrie I_h via 30 réarrangements consécutifs de Stone-Wales (Austin et al., 1995; Stone and Wales, 1986). De manière plus générale, Murry et al. ont suggéré le que les cycles à sept atomes jouent un rôle primordial dans les processus de recuit et de fragmentation des fullerènes (Murry et al., 1993, 1994). En utilisant les méthodes Hartree-Fock et DFT, un fullerène C_{58} non classique avec un heptagone a été considéré comme un choix idéal pour la préparation de fullerènes endoédriques (i.e. des fullerènes contenant des atomes, des ions ou des clusters supplémentaires enfermés dans leurs sphères internes), car il a un diamètre plus grand que les fullerènes conventionnels

et une stabilité plus élevée que la plupart des autres fullerènes à l'exception du classique (Hu and Ruckenstein, 2003). L'étude fine des structures et la nature des clusters de carbone est donc essentielle pour comprendre les mécanismes de nucléation et leur impact sur la morphologie des nanoparticules obtenues.

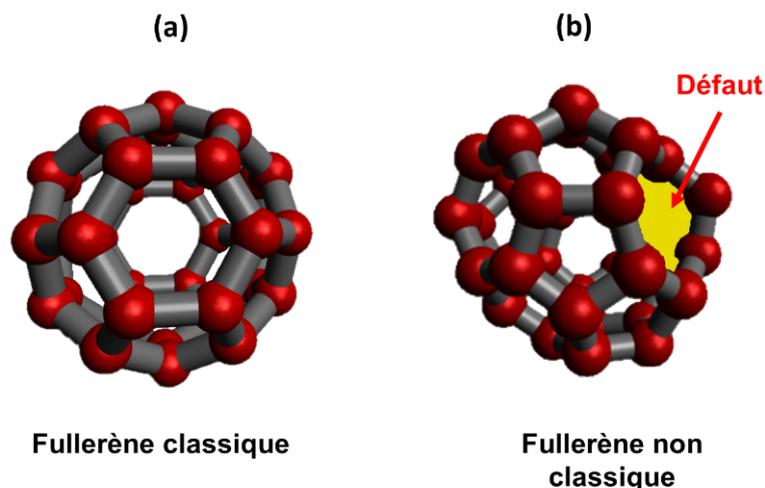


FIGURE 1.5 – (a) Fullerène classique sans défaut. (b) Fullerène non classique présentant un défaut en forme d'un heptagone.

L'approche cinétique globale s'intéresse à la condensation d'un grand nombre d'atomes suivie d'une éventuelle transformation du produit primaire de cette condensation. Il s'agit donc dans ce cas de suivre la cinétique de condensation d'un nuage de vapeur de carbone atomique (Bernholc and Phillips, 1986; Schwiegert et al., 1995). Suite à la découverte des fullerènes, ce type d'approche a été beaucoup étudié dans le but de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation des fullerènes à partir de vapeur de carbone (Yamaguchi and Maruyama, 1998), un cluster de carbone tricyclique (Alexandrov and Schweigert, 1995), un cluster de structure graphénique (Lebedeva et al., 2008; Pietrucci and Andreoni, 2014) ou par la nucléation de structures riches en carbone dans les milieux interstellaires (Patra et al., 2014). Dans toutes ces études, la croissance moléculaire des clusters de carbone a été étudiée pour divers conditions de température et pression, mettant en évidence plusieurs particularités des mécanismes de croissance ou de transformation. Un des mécanismes de croissance (c.f. Figure 1.6) tiré de ces études peut être décrit comme suit : initialement, des petites chaînes linéaires se forment à partir des interactions entre atomes et/ou dimères de carbone. Lorsque ces chaînes carbonées dépassent une taille critique, typiquement de l'ordre de 6 atomes, elles commencent à se fermer pour former des clusters monocycliques. Les isomères cycliques deviennent majoritaires à partir d'une taille de l'ordre d'une dizaine d'atomes. Si leur densité est assez élevée, les clusters monocycliques poursuivent leur croissance par coalescence et

forment ainsi différents types des clusters polycycliques (Maruyama and Yamaguchi, 1998; Mcelvany et al., 1993; Lee et al., 2004) .

Dans le cas contraire la croissance de ces clusters cycliques à lieu par additions successives d'atomes ou dimères carbonés (C et C₂) (Alekseev and Dyuzhev, 2002). C'est le cas par exemple des conditions régnant dans des plasmas de décharges à courant continu où les atomes et dimères de carbone produits par pulvérisation d'une cathode de graphite dominant largement la population de clusters carbonés de taille plus importante qui se forment par croissance moléculaire (Bernholc and Phillips, 1986). En cours de croissance, ces formes polycycliques donnent d'autres types de structures, e.g., graphènes ou fullerènes, dont la prépondérance dépend de la taille de cluster (Yamaguchi and Maruyama, 1998; Lozovik and Popov, 1997).

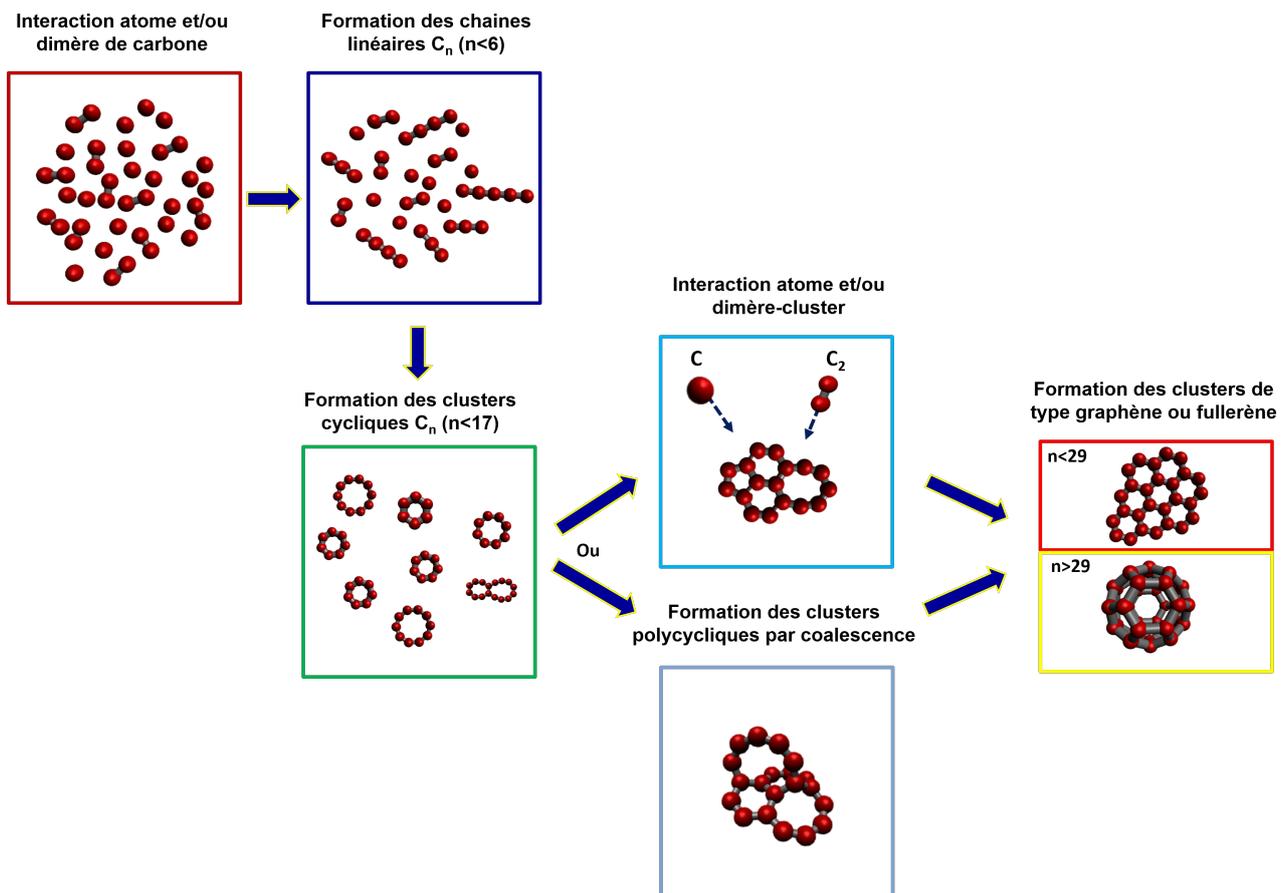


FIGURE 1.6 – Illustration du mécanisme de formation des clusters carbonés.

En particulier, Xiu-Fang et al. ont signalé que lors de la condensation de la structure carbonée dans un gaz d'hélium, les clusters de taille intermédiaire subissent des fluctuations dynamiques entre plusieurs structures et que des isomères planaires et en cage peuvent être

obtenus pour les clusters C_{30} et C_{31} (Xiu-Fang et al., 2008). Ce résultat ouvre la question clé de l'abondance des différentes formes de clusters de carbone de taille intermédiaire.

1.2.2 Couplage avec les modèles fluides du plasma

Les mécanismes identifiés à l'échelle atomique permettent de comprendre les étapes clés de la croissance mais ne prennent généralement pas en compte les conditions particulières d'un plasma et surtout ne permettent pas de prédire la taille des grandes structures (plusieurs dizaine de nanomètres). Ainsi, en se basant sur les données de base et les étapes de mécanisme de formation prédites expérimentalement, des modèles d'aérosols ont été développés couplés à des modèles fluides plasma. A. Michau et al. (Michau et al., 2016b) ont proposé un tel modèle pour améliorer la compréhension des mécanismes de formation des particules de carbone dans un plasma de décharge. La décharge continue d'argon est générée entre deux électrodes parallèles avec une distance de 14 cm. La cathode est en graphite et l'anode en acier inoxydable. La pression du gaz d'argon est fixée à 60 Pa, le courant de décharge est réglé à 80 mA, conduisant ainsi à une tension de décharge de -550 V.

Pour étudier la distribution de taille des particules solides, ils utilisent la méthode sectionnelle qui consiste à approximer la distribution continue de taille des particules par un nombre fini de sections. Dans chaque section, les particules sont supposées de même taille et de mêmes propriétés. La première section prend en compte la nucléation des particules à partir des clusters chargés négativement. Le passage d'une section à une autre se fait par des termes représentant la croissance par collage, par coagulation et par transport dans le plasma.

La Figure 1.7 permet de comparer les résultats de la simulation numérique et les résultats expérimentaux obtenus par C. Arnas et al. (Arnas et al., 2013). Il y a un accord très satisfaisant entre les formes des deux distributions, i.e. même largeur et similarité des parties croissantes (sur 10 nm) et décroissantes (sur 30 nm), et sur l'absence de particules de tailles petites inférieures à 10 nm. Cependant, les deux résultats sont donnés après des temps de décharge différents (300 s pour la simulation et 120 s pour l'expérience). Ce décalage peut s'expliquer par les hypothèses faites sur les valeurs de données de base utilisées.

La mise en place de ces modèles s'est ainsi heurtée à une difficulté liée au manque de valeurs des sections efficaces et/ou probabilités de réactions entre atomes/dimères et clusters de tailles plus importantes. Certains auteurs se sont appuyés sur des expressions

approximatives provenant de relations empiriques de ces sections efficaces (Michau et al., 2016b). D'autres auteurs ont tout simplement utilisé l'hypothèse d'une probabilité de collage égale à 1 pour déduire les constantes de réactions directement à partir des fréquences de collision obtenues par la théorie cinétique des gaz en utilisant des diamètres apparents des clusters impliqués (Schwiebert et al., 1995).

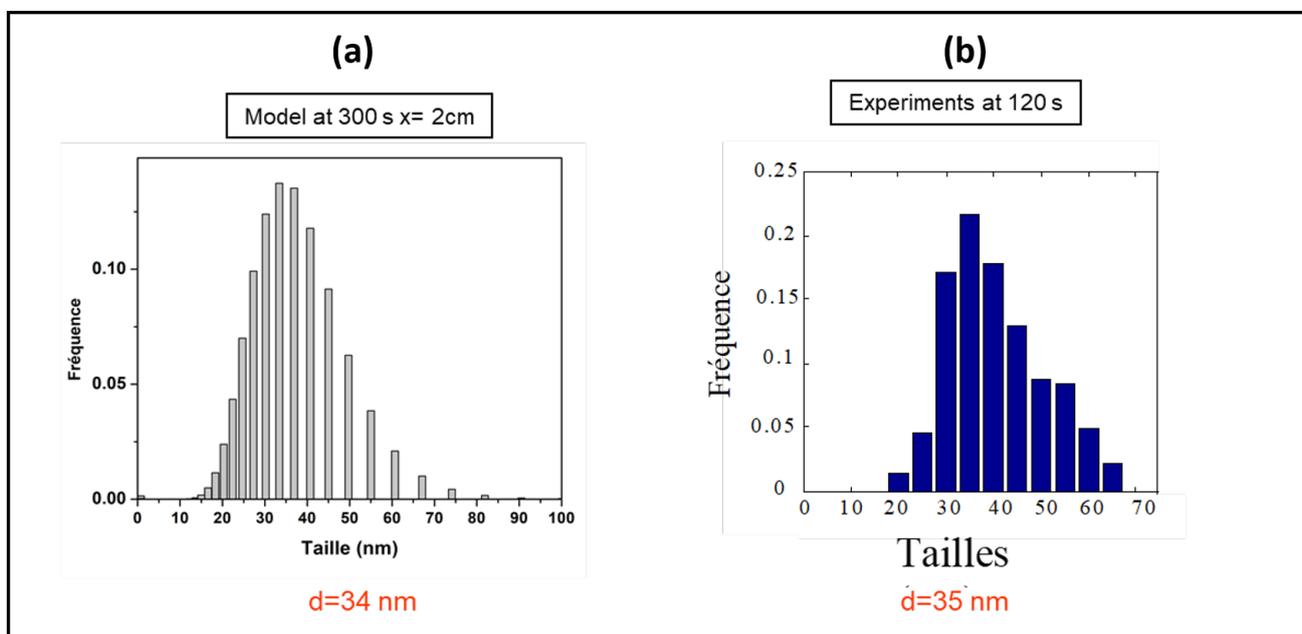


FIGURE 1.7 – (a) Distribution de taille après 300 s de décharge calculée par la méthode sectionnelle. (b) Distribution expérimentale de taille après 120 s de décharge.

L'hypothèse d'une valeur de 1 pour la probabilité de collage entre atome/dimère et cluster est forte. En effet, la possibilité de collisions élastiques ou inélastiques non réactives ne peut être négligée. Par ailleurs, la probabilité de collage d'un cluster de taille donnée avec C ou C₂ peut a priori, en raison de considérations structurales et géométriques, différer selon la nature de l'isomère considéré pour ce cluster. Les prédictions effectuées à partir de ces modèles cinétiques de croissance moléculaire vont alors dépendre des hypothèses et approximations adoptées dans l'estimation des sections efficaces de collage atome/dimère-cluster qui n'ont à notre connaissance jamais été étudiées. Par ailleurs, le processus de croissance moléculaire peut être affecté par la structure de produits de collage d'un atome ou dimère de carbone sur un cluster. Or à notre connaissance aucune étude de la dynamique de réaction entre atomes ou dimères et des clusters de taille intermédiaire, i.e., fullerènes, graphènes ou autres, n'a été publiée dans la littérature.

L'objectif principal de cette thèse est de développer de nouvelles approches permettant d'obtenir des informations structurales sur les abondances des différents isomères des clusters

carbonés jusqu'à des tailles intermédiaires (80 atomes), ainsi que les sections efficaces des processus collage C-cluster impliqués dans les processus de croissance moléculaire dans les conditions plasmas. Ces coefficients sont destinés à alimenter plus finement les modèles cinétiques de croissance moléculaire menant à la nucléation.

1.3 Calculs de données de base

Les méthodes de calcul des données de bases évoquées peuvent être séparées en deux catégories, une première se basant sur la physique quantique et la seconde sur la physique newtonienne.

1.3.1 Calculs quantiques

La prédiction des structures stables des clusters nécessite à la fois un calcul d'énergie précis et une exploration de toutes les configurations géométriques qui peuvent exister dans la surface du potentiel. Pour des systèmes avec un petit nombre d'atomes, des méthodes ab initio de chimie quantique précises basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger sont utilisées et plus généralement sous l'approximation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le concept fondamental de cette méthode est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) qui consiste à écrire l'énergie d'un système électronique à l'état fondamental à température nulle comme étant une fonctionnelle de la densité électronique du système. Cela veut dire que la seule connaissance de la densité électronique est suffisante pour la détermination des propriétés d'un système atomique à l'état fondamental. En particulier, la détermination de l'état présentant l'énergie totale minimale revient à calculer la densité exacte de l'état fondamental. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation électronique. Cependant, aucune expression exacte du terme d'échange-corrélation existe et des approximations sont alors faites. En physique de solide, les deux approximations les plus populaires sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans la première approximation, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la densité électronique locale tandis que dans la seconde approximation la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est exprimée en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient et cette approximation est qualifiée de semi-locale.

L'avantage de la DFT est qu'elle permet le calcul avec une grande précision de l'état fondamental d'un système atomique en prenant en considération la corrélation électronique. C'est pour cette raison qu'elle a été largement utilisée dans les études des structures stables des clusters de carbone pour les petites tailles.

Une des premières études théoriques est celle de R.O. Jones ([Jones, 1999](#)) qui ont effectué des calculs de DFT pour des tailles de clusters carbonés C_n pour $n = 4-32$. Ils ont utilisé deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation : des approximations de spin local LSD et des approximations corrigées par gradient (Becke-Perdew). Plusieurs isomères, y compris des chaînes linéaires, des anneaux, des structures de type fullerène (cage) et des structures de type graphène ont été trouvés pour cette gamme de taille. En particulier il a montré que les chaînes linéaires sont les plus stables pour tout $n < 8$, les monocycles pour $8 < n < 14$ et les cages pour $14 < n < 32$. Ils ont également montré que la stabilité des structures en cages augmente avec l'augmentation de la taille de cluster. En particulier, il a montré que même avec une méthode avancée, différentes formes stables peuvent être obtenues en fonction du niveau de théorie adopté et de la base utilisée dans les simulations DFT.

A.C. Ngandjong et al. ([Ngandjong et al., 2017](#)) ont également utilisé la DFT pour analyser l'énergie de nombreux clusters de carbone neutre et anionique C_n ($n < 10$). Ils ont également utilisé une large gamme de fonctions d'échange-corrélation, y compris l'approximation de gradient généralisé pur GGA (PBE), GGA hybride global (B3LYP, PBE0 et HSE06), GGA hybride séparé (CAM-B3LYP) et méta GGA (M06-2X). Ils ont montré que les géométries les plus stables des clusters anioniques restent linéaires quelle que soit la taille des clusters. Pour les clusters neutres, les structures linéaires sont les plus stables pour les clusters impairs tandis que les géométries cycliques sont les plus stables pour les clusters de carbone pairs (c.f. [Figure 1.8](#)). Cette figure montre aussi la dépendance des résultats avec le choix de la fonctionnelle.

Certains groupes se sont concentrés sur l'étude par des méthodes DFT des isomères en cage pour des tailles de cluster de carbone contenant jusqu'à 50 atomes ([Grossman et al., 1998](#); [Małolepsza and Witek, 2007](#); [Sokolova et al., 2000](#); [Tang et al., 2011](#)). La plupart des travaux publiés ont utilisé des méthodes DFT pour des études structurales et topologiques approfondies des isomères en forme de cage pour certains groupes d'intérêt tels que C_{20} , C_{28} , C_{36} , C_{60} et C_{62} . Tang et al. ([Tang et al., 2011](#)) ont utilisé un algorithme en spirale pour générer des isomères de type cage et des méthodes DFT pour l'optimisation de leur géométrie,

afin d'étudier les différents isomères des clusters de carbone de type cage pour des tailles comprises entre 30 et 50 carbones. Ils ont identifié un grand nombre d'isomères, y compris des fullerènes classiques et non classiques. Ils ont montré que le nombre d'isomères, en particulier les non-classiques, augmente de façon exponentielle avec la taille des clusters. Dans la majorité des cas l'isomère de type fullerène le plus stable est classique mais Tang et al. ont montré que des isomères contenant au moins 1 heptagone, sont plus stables que certains fullerènes classiques (Tang et al., 2011).

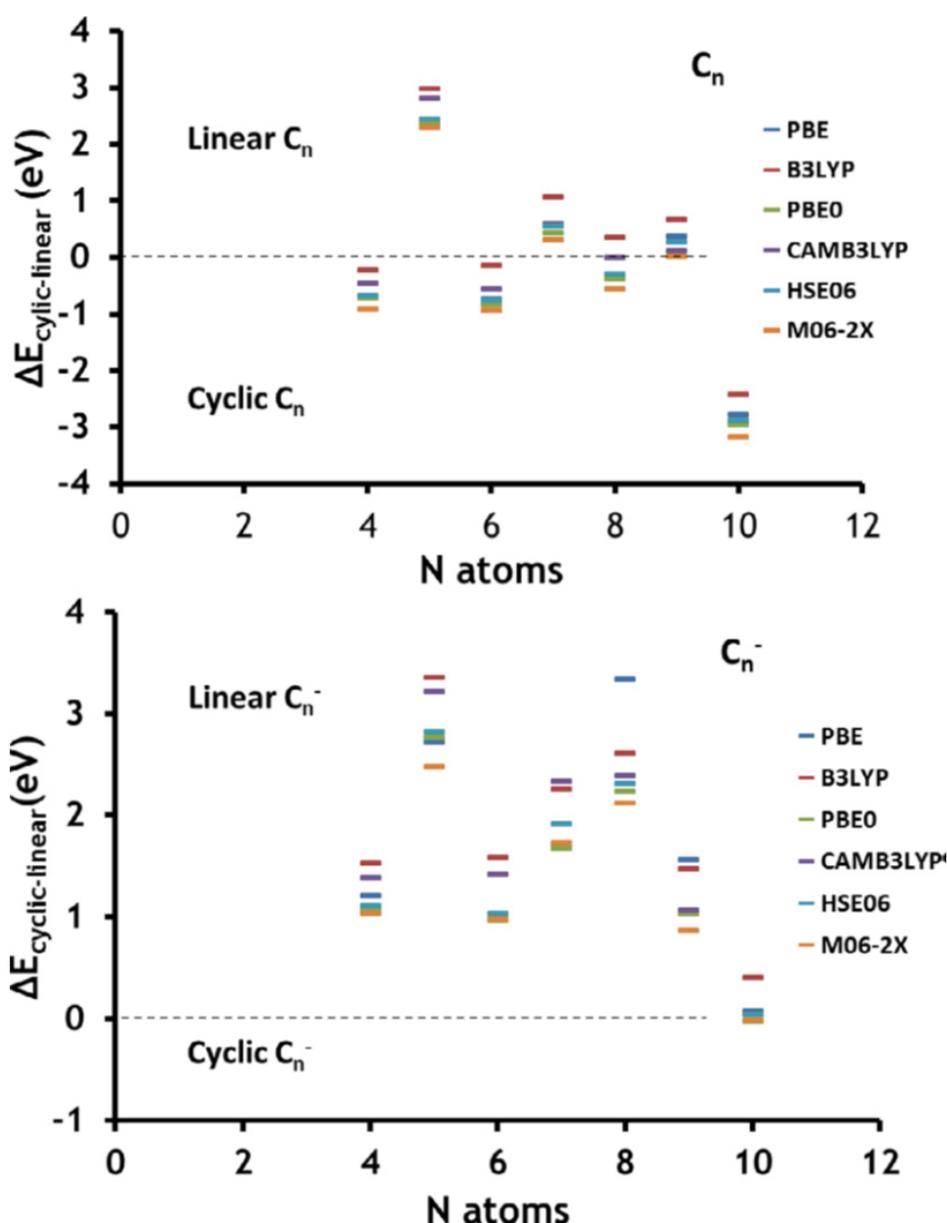


FIGURE 1.8 – Stabilité relative des isomères cycliques vs linéaires de C_n (en haut) et C_n^{-1} (en bas) : différence d'énergie $\Delta E = E(\text{optimisé cyclique}) - E(\text{optimisé linéaire})$ (Ngandjong et al., 2017).

Bien que la méthode de la DFT soit actuellement le moyen le plus précise pour traiter

les interactions atomiques et déterminer les états fondamentaux les plus stables, elle est limitée en termes de taille et d'échelle de temps. En effet, le nombre des isomères augmente exponentiellement avec la taille des clusters. À partir d'une certaine taille, la détermination de l'isomère le plus stable nécessite alors l'exploration d'un très grand nombre de configurations géométriques présentes dans l'espace de potentiel et les méthodes de DFT deviennent trop coûteuses en ressources informatiques pour calculer l'énergie. Aussi, notons que l'optimisation de la géométrie en utilisant la DFT ne prend pas en compte l'effet de la température (i.e. la température est toujours maintenue à 0 K). Ainsi, si on souhaite étudier la cinétique de formation des poussières à des températures assez élevées, les méthodes de DFT ne sont plus adaptées. Malgré l'existence des méthodes de dynamique moléculaire quantiques précises comme à titre d'exemple la méthode de Car-Parinello qui peuvent être utilisées pour étudier la dynamique à l'échelle microscopique, ces méthodes apparaissent très compliquées vu qu'elles sont extrêmement prohibitives en temps CPU car elles font appel à la résolution d'un grand nombre des systèmes d'équations complexes résultant des approches quantiques.

1.3.2 Calculs classiques

Pour palier le problème des méthodes de dynamique moléculaire quantique, des méthodes de dynamique moléculaire classique ont été utilisées. Ces méthodes basées sur l'intégration de l'équation de Newton nécessitent l'utilisation d'un schéma d'intégration bien défini, d'un potentiel empirique qui dépend de la nature du système étudié, des méthodes de contrôle de la température dits thermostats ainsi que d'autres paramètres qui seront discutés en détail dans le chapitre 2. L'inconvénient majeur est qu'aucune solution simple avec ces méthodes permettent de décrire correctement les charges des ions et molécules contrairement aux méthodes quantiques.

Ces méthodes ont été largement utilisées pour étudier la cinétique de formation des poussières comme à titre d'exemple l'étude faite par P. Brault et al. ([Brault et al., 2019](#)) pour décrire les étapes initiales de la formation de nano clusters de Pd et de PdO dans des conditions imitant celles de la croissance des clusters dans une configuration de source d'agrégation de gaz magnétron. La même méthode a été utilisée par Yamaguchi et Maruyama pour expliquer le processus de formation des clusters carbonés de type cage à partir d'un gaz d'atomes de carbone ([Yamaguchi and Maruyama, 1998](#)). Ils ont en particulier décrit le processus de formation des fullerènes parfaits ([Maruyama and Yamaguchi, 1998](#)). Ces méthodes sont aussi utilisées par L. Schwaederle et al. pour déterminer les probabilités du collage du CH₃ sur

des surfaces de diamant (100) et (111) dans des conditions compatibles avec le plasma micro-ondes (Schwaederlé et al., 2015).

Les méthodes de dynamique moléculaire (DM) sont efficaces dans l'étude des données de base cinétique. Pour la détermination de la structure la plus stable (et donc l'exploration de la surface du potentiel et la plus stable) elles ont été couplées à des algorithmes d'exploration des configurations géométriques telles que Basing-Hopping, les algorithmes génétiques ou l'algorithme de recuit simulé.

1.3.2.1 Algorithme génétique

L'algorithme génétique est un algorithme d'optimisation s'appuyant sur des techniques dérivées de la génétique et de l'évolution naturelle proposée par Charles Darwin en 1859. C'est un algorithme évolutionnaire qui a pour but de simuler l'évolution d'une population d'individus soumis à des opérations génétiques et évaluer la potentialité de ces nouveaux individus à survivre. Les vocabulaires utilisés dans cette méthode sont empruntés au langage utilisé en génétique (individu, population, sélection, reproduction, mutation, etc). Pratiquement, cet algorithme fonctionne de la manière suivante :

1. Cet algorithme débute par une génération aléatoire d'un certain nombre de structures puis les optimise. Ces structures sont dites "structures parents".
2. Appliquer le processus de "Crossover" sur ces structures, ce processus consiste à scinder ces structures en deux parties de même taille. Chaque partie est par la suite "réassociée" à une partie d'une autre structure. La nouvelle population générée est nommée "structures filles" (c.f. Figure 1.9).
3. Les structures filles sont optimisées, celles correspondant au minima de plus basse énergie étant réinjectées dans la population initiale pour relancer de nouveau le processus jusqu'à l'obtention de la structure la plus stable.

Le taux de convergence des algorithmes génétiques dépend du jeu des structures initiales déterminées généralement d'une manière aléatoire. De plus, ces algorithmes nécessitent l'ajustement de quelques paramètres comme le nombre des structures dans la population initiale et le taux de crossover.

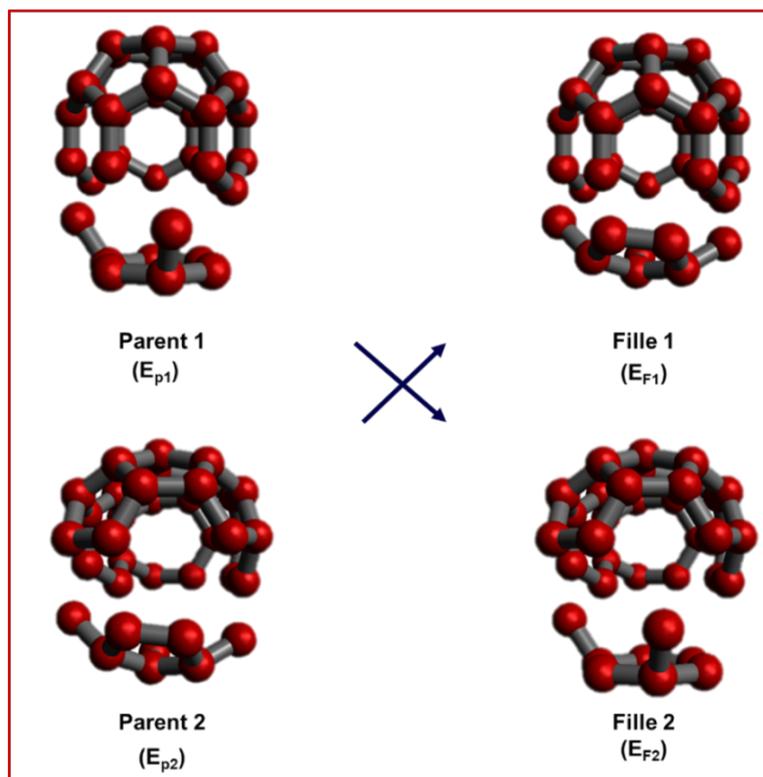


FIGURE 1.9 – Les étapes de la méthode de "Crossover" montrées dans le cas d'un fullerène.

Hobday et Smith ont utilisé un algorithme génétique afin d'étudier la structure et la stabilité des isomères pour des clusters dont la taille est comprise entre 3 et 60 atomes de carbone (Hobday and Smith, 1997). Ils ont remarqué une progression générale de la structure stable avec la taille en commençant par les chaînes linéaires aux petites tailles pour passer aux cycles monocycliques, puis les cycles polycycliques et enfin aux fullerènes. En particulier, ils ont montré que la transition prévue des structures polycycliques planaires aux fullerènes est produite à partir d'une taille de 20 atomes.

1.3.2.2 Recuit simulé ("Simulated-annealing")

La méthode de recuit simulé (en anglais simulated annealing (SA)) est une méthode d'optimisation appliquée à des nombreux systèmes (Kirkpatrick et al., 1983). Cette méthode basée sur l'algorithme de Metropolis (c.f. Figure 1.10) recourt à des méthodes statistiques pour engendrer une séquence de configurations qui tendent vers l'équilibre thermodynamique. Le cœur du processus du recuit simulé est ainsi un refroidissement lent, autorisant des temps suffisamment longs pour que le système évolue vers l'état d'équilibre. La force de cette approche est qu'elle autorise le système à augmenter son énergie afin de franchir des barrières d'énergie pour retomber dans des états d'énergies plus faibles. Partant d'une configuration arbitraire avec une énergie totale E , une nouvelle structure est générée en

déplaçant aléatoirement les atomes, conduisant à un changement de l'énergie totale ΔE . Si l'énergie a diminué, c'est-à-dire $\Delta E < 0$, la nouvelle structure est acceptée et elle sera utilisée comme un point de départ pour l'étape suivante. En revanche, si $\Delta E > 0$, la nouvelle structure ne sera pas rejetée inconditionnellement mais acceptable avec une probabilité variant en exponentiel de la variation d'énergie ΔE . Ce critère d'acceptation introduit par Metropolis permet de générer un ensemble canonique des configurations atomiques à une température T . A basse température ($T \rightarrow 0$), seules les isomères ayant l'énergie la plus faible seraient acceptés, ce qui est un choix intuitif puisque le système est ainsi poussé vers l'état fondamental. Cependant, vu le grand nombre des états métastables qui peuvent exister dans un système, ce dernier risque alors de rester bloqué dans le mauvais minimum d'énergie. D'où le rôle d'une température finie qui induit des marches montantes contrôlées permettant ainsi au système de sortir des minima locaux. À partir de cette température élevée, le système est refroidi lentement en procédant à un recuit. L'objectif final étant de parvenir d'un état métastable correspondant à un minimum local d'énergie, à l'état stable de plus basse énergie.

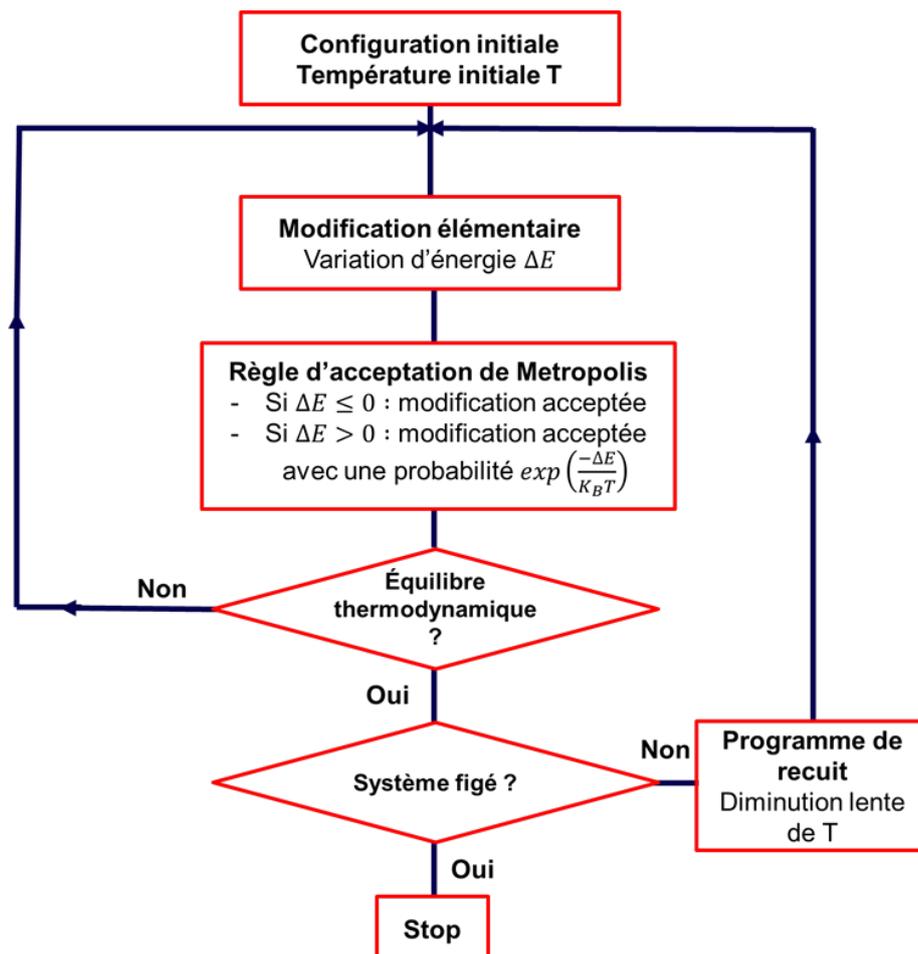


FIGURE 1.10 – Algorithme de Metropolis.

Ballone et Milani ont utilisé l'approche de recuit simulé (SA) afin d'explorer l'hypersurface

potentielle et de déterminer les structures de clusters les plus stables pour des tailles comprises entre 50 et 72 atomes (Ballone and Milani, 1990). La même technique de recuit simulé a été utilisée par Maruyama et Yamaguchi pour obtenir une structure D_{6h} parfaite à partir de fullerène imparfait pour le carbone C_{60} (Maruyama and Yamaguchi, 1998).

En combinant la méthode de recuit simulé avec un algorithme génétique, Cai et al. (Cai et al., 2004) ont étudié les structures stables de carbone allant jusqu'à $n=71$ atomes. Ils ont montré une transition de la structure stable monocyclique vers un fullerène aura lieu à partir d'une structure de 18 atomes. Ils ont également montré que la stabilité des cages obtenues est affectée par trois grandeurs : le nombre des proches voisins en contact, la courbure de la surface de la cage et le nombre des pentagones adjacents présents dans la structure.

1.3.2.3 Basin Hopping

La méthode du Basin Hopping, que l'on pourrait traduire par "saut de bassin", est une méthode d'optimisation globale stochastique qui permet d'explorer la surface de potentiel et rechercher les minima globaux proches des méthodes de statistique de Monte-Carlo (Wales and Doye, 1997; Li and Scheraga, 1987). Dans cette méthode, une perturbation aléatoire des coordonnées structurelles est appliquée au système d'une manière itérative dans le but de rechercher le minimum global. Après chaque perturbation la géométrie est relâchée, c'est-à-dire que le système est amené au minimum du bassin où il est arrivé et l'énergie des structures relâchées (i.e. celles situées dans le minimum local) est utilisée pour calculer la probabilité d'acceptation de la nouvelle structure avec le critère de Metropolis. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet au système de passer d'un bassin à un autre et donc de ne pas rester coincé dans les minima locaux en augmentant ainsi la chance d'obtention du minimum global. Pourtant, l'exploration de la surface de potentiel par la méthode de Basin Hopping peut être très exigeante en raison de la grande dimensionnalité de l'espace de configuration.

Lai et al. ont utilisé des simulations de Monte Carlo (MC) combinées avec une version modifiée de l'algorithme « Basin Hopping » (MBH) pour identifier la structure la plus stable des clusters allant jusqu'à $n=60$ (Lai et al., 2017). Ils ont identifié des formes linéaires pour les clusters inférieurs à 6 atomes, monocycliques pour $n < 14$, polycycliques de type graphène pour $14 \leq n \leq 20$, bowls pour $20 \leq n \leq 25$ et fullerènes au delà de $n=25$ atomes.

1.3.2.4 Autres méthodes

D'autres auteurs ont développé leurs propres méthodes d'optimisation différents de ceux déjà cités précédemment. Ning et ses collaborateurs (Gao et al., 2007; Wang et al., 2008; Xiu-Fang et al., 2008) ont par exemple développé une méthode d'optimisation globale basée sur une quasi-dynamique temporelle qui permet de traverser des hautes barrières d'énergies de la surface potentielle et atteindre un grand nombre de minima locaux, augmentant ainsi la probabilité d'atteindre le minimum global (Wang et al., 2008). Ils ont utilisé cette technique pour déterminer le spectre d'énergie de différentes structures des clusters C_{30} , C_{31} (Xiu-Fang et al., 2008) et C_{36} (Gao et al., 2007). Ils ont également dérivé et validé un critère d'énergie libre pour la stabilité des isomères de ces clusters. À notre connaissance, sauf dans le cas des travaux réalisés par Hobday et Smith (Hobday and Smith, 1997) et Gao et al. (Gao et al., 2007), l'objectif principal de ces études était l'identification de la structure la plus stable pour une géométrie donnée, par exemple des chaînes, des cages ou du graphène.

1.4 Résumé des objectifs généraux et méthodes

Pour décrire la croissance des poussières de carbone au sein d'un plasma, la connaissance des données de bases des clusters de taille intermédiaire (jusqu'à plusieurs dizaines d'atomes de carbone) est essentielle. Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'étude structurale des clusters carbonés sur une large gamme de taille (2-54 atomes) ainsi que la dynamique réactionnelle de collage pour deux tailles caractéristiques.

Dans ce contexte, une description à l'échelle atomique de ces systèmes est donc nécessaire et la dynamique moléculaire classique nous a semblé la méthode la plus adaptée compte tenu de la taille des édifices moléculaires considérés. La méthode, le choix du potentiel d'interaction, une discussion sur les thermostats ainsi qu'une présentation de l'outil utilisé sont regroupés dans le chapitre 2.

Pour l'étude structurale des clusters, l'étude bibliographique a montré que les différentes méthodes d'optimisation permettent d'identifier plus ou moins les mêmes structures les plus stables. Nous avons choisi d'utiliser une méthode inspirée de la méthode de recuit-simulé car cette méthode ne présuppose aucune forme préalable des structures et qu'elle permet de prendre en compte les variations thermiques rencontrées dans les plasmas. Les paramètres

utilisés sont présentés en début de chapitre 3 dont la suite est consacrée à l'abondance des isomères de clusters de carbone et à leurs propriétés thermodynamiques et structurales.

Au-delà de l'optimisation de structure, la dynamique moléculaire est utilisée pour décrire les processus cinétiques. Une approche cinétique globale est généralement utilisée permettant de simuler la cinétique sur un grand nombre d'atomes. Nous avons pris parti d'une approche d'interaction individuelle du collage afin de simuler le plus finement ce processus comme détaillé au début du chapitre 4. Bien que la dynamique moléculaire ne permette pas une prise en charge directe des charges des ions retrouvés en abondance dans le plasma, ils ont pris indirectement en compte dans la description du collage en imposant aux atomes une énergie cinétique élevée (par conversion de leur énergie potentielle). Le projectile peut donc atteindre des "températures" de plusieurs kK vers une cible à la température ambiante. Les conséquences sur la nature du collage et les valeurs de coefficient de collage sont présentées dans le chapitre 4.

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE ET OUTIL DE SIMULATION

Dans ce chapitre, nous présentons les fondements scientifiques et ingrédients méthodologiques intervenant dans la mise en œuvre de simulations de dynamique moléculaire classique.

Dans une première section, nous rappelons brièvement le principe de simulations de DM classique et discutons les algorithmes d'intégration des équations de mouvement du système à N corps au cœur des méthodes de dynamique moléculaire. Nous abordons en particulier les critères encadrant le choix de pas de temps garantissant une intégration stable et précise et de conditions aux limites permettant de préserver la physique du système étudié.

Dans la section 2.2, nous discutons les différents types d'ensembles statistiques pouvant décrire le comportement de systèmes à N corps dans des conditions usuelles (température constante, énergie constante, pression constante etc). Nous présentons ensuite brièvement les différentes techniques de thermostats permettant de mener des simulations de DM avec un contrôle de température. Nous détaillons en particulier le thermostat de Berendsen que nous avons utilisé. Nous analysons comment les valeurs adoptées pour les paramètres de ce thermostat peuvent affecter la nature de l'ensemble thermodynamique du système étudié.

Dans la section 2.3, nous abordons une discussion autour des potentiels d'ordre de liaison utilisés en DM classique. Nous introduisons ces potentiels en présentant d'abord les potentiels de paires (harmonique, Lennard-Jones et Morse) et le concept d'ordre de liaison de Pauling. Ceci nous amène dans un deuxième temps à introduire le formalisme d'ordre de liaison pro-

posé par Abell. Nous discutons ensuite la chronologie et les motivations de développements de versions de plus en plus évoluées de potentiels d'ordre de liaison s'appuyant ce formalisme. Nous détaillons en particulier le potentiel SREBO que nous utilisons dans cette thèse.

Le logiciel LAMMPS utilisé pour effectuer les simulations de DM est présenté dans la section 2.4. Nous y présentons les différentes versions du LAMMPS utilisées, les étapes essentielles de réalisation d'un script d'entrée, les différents types des fichiers de sortie et finissons par une description rapide des outils de post traitement utilisés.

Nous terminons, section 2.5, par une synthèse des choix méthodologiques effectués sur la base de l'analyse bibliographique et simulations préliminaires discutées tout au long de ce chapitre. Nous présentons enfin les objectifs principaux visés lors de ce travail de thèse.

2.1 Simulations de dynamique moléculaire classique

La méthode de Dynamique Moléculaire classique (DM-c) est une approche essentielle dans le domaine de la modélisation des processus physiques et chimiques à l'échelle atomique. Elle s'appuie sur l'intégration des équations de mouvement dérivées de la loi de Newton en supposant que toutes les interactions entre un système de N atomes sont décrites par un potentiel interatomique classique i.e. des potentiels approchés (empiriques ou semi-empiriques) ajustés sur des propriétés physiques du matériau simulé. L'intégration des équations de mouvement donne accès à l'évolution des coordonnées et vitesses des atomes, ainsi que des forces d'interaction entre ces atomes en fonction du temps. Ceci permet de suivre et d'analyser avec précision la dynamique du système pour en déduire diverses informations sur les propriétés physiques et/ou les cinétiques de processus résultant de cette dynamique.

Les équations de mouvement classiques pour un système de N atomes en interaction s'expriment comme suit :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

Où m_i , \vec{r}_i , \vec{v}_i et \vec{a}_i représentent respectivement la masse, la position, la vitesse et l'accélération d'un atome i à un temps t . \vec{F}_i représente la force d'interaction entre i et les autres

atomes et qui dérive du potentiel d'interaction entre l'atome i et les atomes j environnant $V_{ij}(r_{ij})$:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V_i(\vec{r}_1(t), \vec{r}_i(t), \dots, \vec{r}_j(t))}{\partial \vec{r}_i} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.2)$$

Où $V_i(r)$ est l'énergie potentielle d'interaction entre l'atome i et les autres atomes qui régit les propriétés physiques du système. Le choix du potentiel interatomique est une étape essentielle d'une simulation de dynamique moléculaire. Ce choix va dépendre non seulement des entités à simuler mais également des propriétés physiques que l'on désire estimer par la simulation.

Une fois les conditions initiales et le potentiel d'interaction définis, l'équation (2.2) est intégrée en utilisant un pas de temps δt suffisamment petit pour assurer la stabilité et la précision du processus d'intégration numérique. De nombreux algorithmes d'intégration ont été développés pour prédire l'évolution de tels systèmes en fonction du temps. Parmi ces algorithmes, il y a l'algorithme original de Verlet, l'algorithme de Verlet des vitesses ("Velocity Verlet algorithm") et l'algorithme de Saute-mouton ("leap-frog algorithm"). Les différences entre ces algorithmes sont discutées dans la section suivante.

2.1.1 Algorithmes d'intégration de l'équation de Newton

Le choix d'un algorithme de discrétisation est dicté par plusieurs critères dont on peut citer :

- La conservation de l'énergie totale et des moments dans le système simulé dans un ensemble micro-canonique NVE.
- La stabilité de l'algorithme sur des grands pas de temps δt .
- La compatibilité et l'adaptabilité de l'algorithme aux contraintes pouvant être imposées au système, e.g. système à température ou pression constante.
- La rapidité, la simplicité et la commodité de l'algorithme.

Les algorithmes de résolution des équations de mouvement sont basés sur des développements en séries de Taylor de la position \vec{r} , la vitesse \vec{v} et l'accélération \vec{a} de chaque atome en fonction du temps. L'évaluation de ces quantités à l'instant $t + \delta t$ est donnée par :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.3)$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt}(t + \Delta t) = \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.4)$$

$$\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}(t + \Delta t) = \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^2) \quad (2.5)$$

Où Δt est le pas du temps de la simulation et \mathcal{O} représente les ordres supérieurs du développement de Taylor.

La limitation des équations (2.3), (2.4) et (2.5) au second ordre amène à un calcul des positions à l'instant $t - \delta t$ et $t + \delta t$ comme suit :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (2.6)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (2.7)$$

La somme des équations (2.6) et (2.7) donne l'algorithme d'intégration de Verlet (Verlet, 1967) qui relie les positions à l'instant $t + \delta t$ aux positions aux instants $t - \delta t$ et t :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (2.8)$$

Dans l'algorithme de Verlet, les vitesses ne s'expriment pas explicitement, et comme l'accélération est directement donnée par le champ de potentiel, la connaissance des valeurs de vitesses n'est pas nécessaire pour décrire l'évolution dans le temps des positions des éléments constitutifs du système à l'aide de l'équation (2.8).

La détermination des valeurs de vitesses est cependant indispensable au calcul de l'énergie cinétique et l'énergie totale. Dans l'algorithme de Verlet, les vitesses se déduisent des positions par l'équation :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.9)$$

Malgré sa simplicité, l'algorithme de Verlet original souffre de plusieurs inconvénients. Premièrement il s'agit d'un schéma d'intégration à deux pas de temps i.e. il nécessite pour démarrer non seulement les positions à l'instant t_0 mais aussi les positions à l'instant précédent ($t_0 - \Delta t$). Aussi, comme montre l'équation 2.8 un petit terme de l'ordre $(\Delta t)^2$ est ajouté à la soustraction de deux grands termes de l'ordre $(\Delta t)^0$ ce qui peut impliquer une imprécision numérique lors de calcul des trajectoires et donc lors de calcul de la vitesse (équation 2.9) qui à son tour entre dans le calcul des grandeurs physiques, comme l'énergie cinétique.

Pour résoudre ce problème, des versions plus élaborées de l'algorithme de Verlet ont été utilisées. Citons notamment l'algorithme de Saute-mouton ("leap-frog algorithm") (Van Gunsteren and Berendsen, 1988) qui permet d'obtenir explicitement les positions et les vitesses à partir des quantités facilement disponibles. L'idée de base de cet algorithme est que les vitesses et les positions sont calculées de manière alternée sur un demi pas de temps comme suit :

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{d\vec{r}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{dt} + (\Delta t) \cdot \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.10)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)(\Delta t) \quad (2.11)$$

L'inconvénient de l'algorithme Saute-mouton est que les positions et les vitesses ne sont pas calculées en même instant t . Les vitesses à l'instant t sont en général estimées par simple interpolation linéaire :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{2} \quad (2.12)$$

Un autre algorithme équivalant à l'algorithme de Verlet original a été proposé par Swope et al. (Swope et al., 1982). Connu sous le nom de "Velocity Verlet algorithm", il permet de calculer la position $\vec{r}_i(t)$, la vitesse $\vec{v}_i(t)$ et l'accélération $\vec{a}_i(t)$ au même instant t . Il s'écrit :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + (\Delta t)\vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2\vec{a}_i(t) \quad (2.13)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)[\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)] \quad (2.14)$$

L'algorithme de vitesse de Verlet présente plusieurs avantages, tels que la simplicité, la commodité et la compatibilité avec d'autres algorithmes. Ceci en fait l'algorithme le plus utilisé

en DM et c'est l'algorithme que nous utiliserons lors de ce travail de thèse.

Les schémas d'intégration des algorithmes discutés ci-dessus sont explicités dans la Figure 2.1.

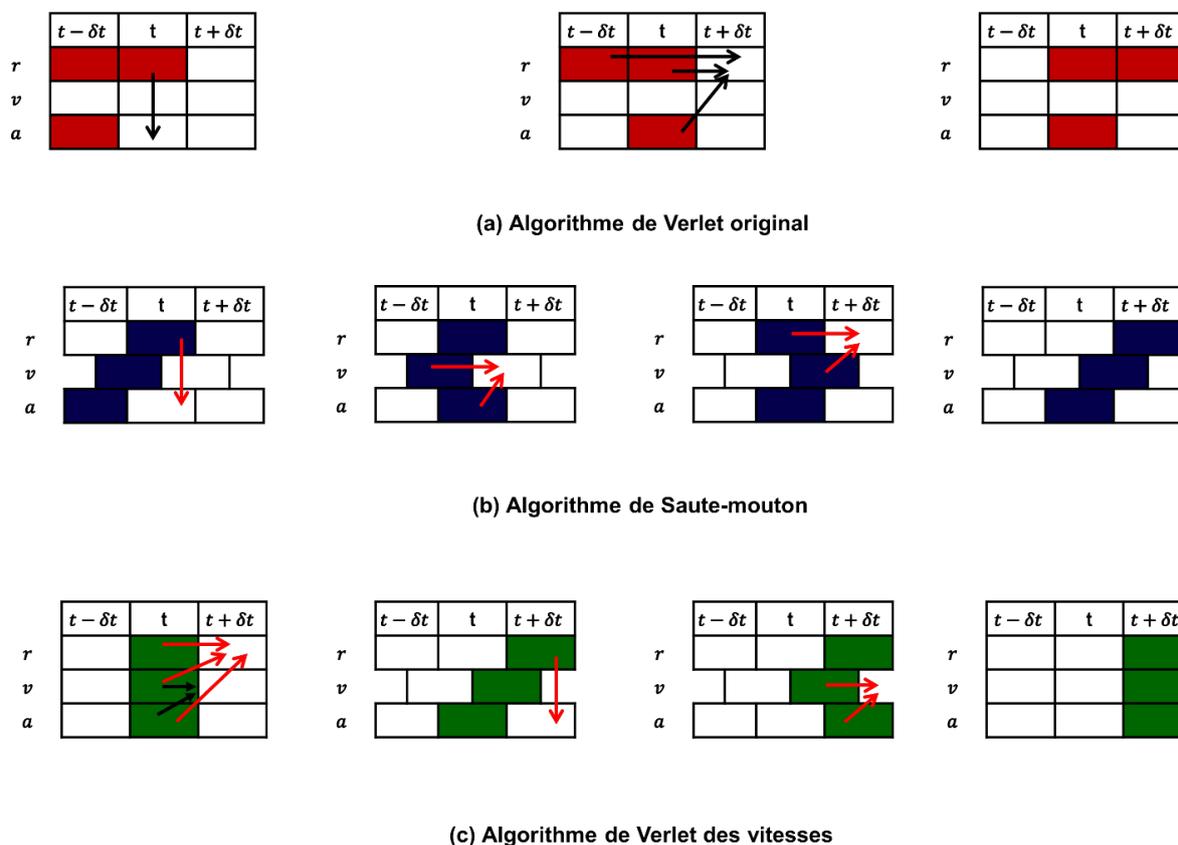


FIGURE 2.1 – Figure montrant les trois différentes formes de l'algorithme de Verlet. (a) l'algorithme de Verlet original, (b) l'algorithme de saute-mouton et (c) l'algorithme de Verlet des vitesses. Les variables r , v et a représentent respectivement la position, la vitesse et l'accélération. Dans chaque algorithme, les étapes successives d'implantation sont marquées par des flèches et les variables enregistrées sont indiquées par des cases colorées.

2.1.2 Choix du pas d'intégration Δt

Le paramètre-clé dans les différents types d'algorithmes d'intégrations est le pas de temps (Δt). Sa valeur détermine la précision et la stabilité de l'algorithme d'intégration numérique. Un pas de temps trop petit, bien qu'il permette, si les erreurs d'arrondi restent limitées, de se rapprocher de la solution exacte de l'équation de mouvement, conduit à un coût de calcul prohibitif (temps de simulation trop long), alors qu'un pas de temps trop grand, entraîne une divergence du schéma d'intégration numérique des équations de mouvement. Pour maximiser l'efficacité de l'intégration en dynamique moléculaire tous en gardant un temps de calcul

acceptable, il faut donc déterminer la limite supérieure du pas de temps permettant une intégration stable en fonction des paramètres physiques des équations. Cette limite supérieure va dépendre des échelles de temps de certaines interactions physiques impliquées dans les phénomènes étudiés, comme à titre d'exemple la dynamique des collisions et l'oscillation des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Nous détaillons et illustrons dans la suite le calcul du pas de temps pour ces deux derniers phénomènes dans le cas simple d'une interaction à deux corps.

2.1.2.1 Analyse de stabilité de l'intégration de la dynamique d'une molécule diatomique régie par un potentiel harmonique

Considérons le cas d'une molécule diatomique (c.f Figure 3.2) soumise à un potentiel harmonique de la forme :

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.15)$$

où r représente la distance interatomique entre les atomes A et B et r_e la longueur de liaison la plus stable obtenue à l'équilibre.

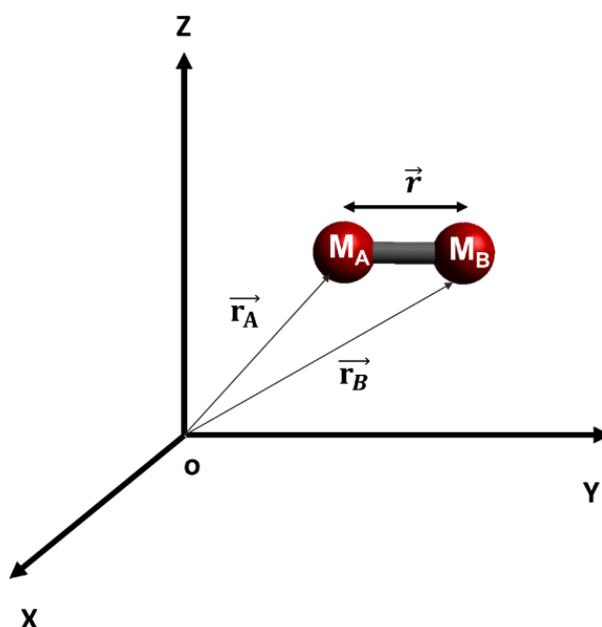


FIGURE 2.2 – Molécule formée de deux atomes A et B de masse respective m_A et m_B . r est la longueur de la liaison entre A et B. \vec{r}_A et \vec{r}_B sont les vecteurs positions des atomes A et B respectivement.

La discrétisation des équations de mouvement de A et B au deuxième ordre en temps

donne les relations suivantes :

$$r_A(t + \Delta t) = 2r_A(t) - r_A(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \alpha_A(t) \quad (2.16)$$

$$r_B(t + \Delta t) = 2r_B(t) - r_B(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \alpha_B(t) \quad (2.17)$$

Les accélérations de chaque atome à l'instant t sont déterminées à l'aide de l'équation (2.2) en fonction de la distance interatomique $r(t) = r_B(t) - r_A(t)$ entre les atomes A et B comme suit :

$$\alpha_A(t) = \frac{dv_A(t)}{dt} = \frac{F_A}{m_A} = -\frac{1}{m_A} \frac{\partial E}{\partial r_A} = \frac{k}{m_A} (r(t) - r_e) \quad (2.18)$$

$$\alpha_B(t) = \frac{dv_B(t)}{dt} = \frac{F_B}{m_B} = -\frac{1}{m_B} \frac{\partial E}{\partial r_B} = -\frac{k}{m_B} (r(t) - r_e) \quad (2.19)$$

Les équations (2.18) et (2.19) montrent que la dynamique du système est décrite en termes de distance r entre A et B. Pour cette raison, nous calculons la distance à l'instant $r(t + \Delta t)$ en retranchant l'équation (2.17) de l'équation (2.16). Nous obtenons une équation de la forme :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) - \frac{k}{\mu} (r(t) - r_e) (\Delta t)^2 \quad (2.20)$$

Où $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ est la masse réduite des deux atomes et r_e la longueur de la liaison à l'équilibre.

L'équation (2.20) donne la relation de récurrence qui exprime la distance $r_{n+1} = r(t + \Delta t)$ en $t + \Delta t$, en fonction des distances $r_n = r(t)$ et $r_{n-1} = r(t - \Delta t)$ comme suit :

$$r_{n+1} = \left(2 - \frac{k}{\mu} (\Delta t)^2\right) r_n - r_{n-1} + \left(\frac{k}{\mu} (\Delta t)^2 r_e\right) \quad (2.21)$$

En posant $y_n = r_{n-1}$, l'équation 2.21 s'écrit sous forme d'un système discret à deux dimensions comme suit :

$$\begin{cases} r_{n+1} = \left(2 - \frac{k}{\mu} (\Delta t)^2\right) r_n - y_n + \left(\frac{k}{\mu} (\Delta t)^2 r_e\right) \\ y_{n+1} = r_n \end{cases} \quad (2.22)$$

Ce système du premier ordre s'exprime sous forme $X_{n+1} = F(X_n)$, avec $F(X_n) = AX_n + B$ où X_n est un vecteur de composantes (r, y) et A et B sont des matrices 2×2 et 2×1 respectivement. Ce système se présente donc comme suit :

$$\begin{pmatrix} r \\ y \end{pmatrix}_{n+1} = \begin{pmatrix} (2 - \frac{k}{\mu}(\Delta t)^2) & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ y \end{pmatrix}_n + \begin{pmatrix} (\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 r_e) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Le système $X_{n+1} = F(X_n)$ possède un point stationnaire, encore appelé point fixe ou point d'équilibre, \bar{X} qui vérifie $F(\bar{X}) = \bar{X}$. Dans notre cas, le point fixe est $\bar{X} = (r_e, r_e)$. Deux possibilités existent lorsque l'on perturbe un système qui a atteint le point fixe. Soit le système a tendance à revenir au point fixe et on parle alors de point fixe stable. Soit le système a tendance à s'éloigner du point fixe et on parle alors de point fixe instable.

Pour étudier la stabilité du système autour du point stationnaire, on ajoute une perturbation initiale ε_0 à \bar{X} de sorte que $X_0 = \bar{X} + \varepsilon_0$ et on suit l'évolution dynamique de \bar{X} qui prend les valeurs $X_n = \bar{X} + \varepsilon_n$. La condition de stabilité autour de \bar{X} impose que la perturbation ε_n s'amortisse au cours des itérations, c'est-à-dire que $\varepsilon_n \rightarrow 0$ lorsque $n \rightarrow \infty$. Pour étudier la variation de ε_n , on remplace $X_n = \bar{X} + \varepsilon_n$ dans l'équation $X_{n+1} = F(X_n)$, ce qui implique une équation en ε_n comme suit :

$$\bar{X} + \varepsilon_{n+1} = F(\bar{X} + \varepsilon_n) \quad (2.24)$$

Par un développement limité au premier ordre de $F(\bar{X} + \varepsilon_n)$ au voisinage de \bar{X} nous obtenons l'équation linéaire suivante qui lie deux termes successifs de la suite ε_n :

$$\varepsilon_{n+1} = F'(\bar{X})\varepsilon_n + \mathcal{O}(\varepsilon_n^2) \quad (2.25)$$

Où $F'(\bar{X})$ est le jacobien de F.

En négligeant le terme $\mathcal{O}(\varepsilon_n^2)$ la solution du système (2.25) peut s'exprimer en fonction des valeurs propres, λ_1 et λ_2 , du jacobien comme : $\varepsilon_n = \lambda^n \varepsilon_0$ avec $\lambda^n = \begin{pmatrix} \lambda_1^n \\ \lambda_2^n \end{pmatrix}$. Si $|\lambda_{1,2}| < 1$, alors $|\varepsilon_n| \rightarrow 0$ lorsque $n \rightarrow \infty$ et dans ce cas on dit que le point stationnaire est linéairement stable.

Le pas de temps maximal dans ce cas est alors donné en fonction des valeurs propres, λ_1 et λ_2 , qui sont solutions de l'équation caractéristique :

$$\begin{vmatrix} 2 - \frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - \lambda & -1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Soit

$$\lambda^2 + \left(\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - 2 \right) \lambda + 1 = 0 \quad (2.26)$$

Les valeurs propres sont de même norme et valent :

$$\lambda_1 = \frac{-\left(\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - 2 \right) + i \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - 2 \right)^2 - 4}}{2}$$

$$\lambda_2 = \frac{-\left(\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - 2 \right) - i \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}(\Delta t)^2 - 2 \right)^2 - 4}}{2}$$

La condition de stabilité impose que la norme de λ_1 et λ_2 soit inférieure à 1 ([Barbarossa, 2011](#); [Jo and Kim, 2000](#)) ce qui implique un pas de temps $\Delta t < 2\sqrt{\frac{\mu}{k}}$, où μ est la masse réduite de la molécule et k la constante de force. Cette contrainte de pas de temps détermine le critère de stabilité d'intégration de l'équation de mouvement de la particule fictive de masse réduite décrivant la dynamique de deux atomes interagissant à travers un potentiel harmonique.

Dans le cas d'un système plus complexe à plusieurs corps interagissant selon d'autres formes de potentiels, e.g. un grand nombre d'atomes réagissant selon un potentiel de Morse, la détermination analytique exacte des contraintes sur le pas de temps est plus difficile et ne peut souvent se faire que numériquement. Un ordre de grandeur du pas de temps peut être alors estimée de manière approchée en approximant les potentiels d'interaction par un potentiel harmonique au voisinage de l'équilibre et en supposant que les interactions sont binaires, ce qui revient à utiliser le traitement discuté ci-dessus. Un ordre de grandeur de la limite supérieure du pas de temps correspond alors à la fréquence d'oscillation la plus importante, i.e., celle de la liaison la plus raide. Une détermination plus précise du pas de temps adéquat est obtenue en effectuant des expériences numériques autour de cette première estimation.

2.1.2.2 Critère sur le pas de temps pour l'étude de la dynamique d'interaction entre un atome et un cluster

Considérons un système formé par un cluster de carbone C_{80} initialement fixe et maintenu à 300K et un atome de carbone projectile avec une vitesse \vec{v}_p (c.f Figure 3.3). L'atome de carbone est projeté vers le cluster C_{80} et la dynamique de l'interaction atome-cluster est étudiée.

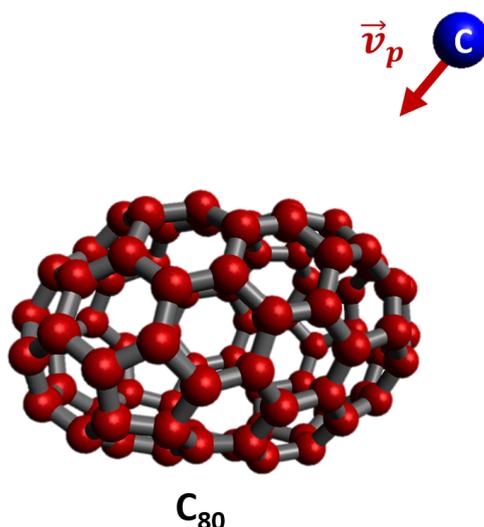


FIGURE 2.3 – Injection d'un atome de carbone (boule en bleu) qui va impacter un cluster de carbone C_{80} en forme de fullerène.

L'étude de la collision dans cet exemple nécessite non seulement un schéma d'intégration stable pour l'étude de la dynamique d'interaction atome-cluster, mais également que l'atome puisse 'ressentir' le potentiel du cluster lors de son excursion au voisinage de ce dernier. Cette dernière contrainte nécessite que la distance parcourue par l'atome-projectile pendant un pas de temps soit inférieure à la longueur caractéristique de variation du potentiel définie par :

$$L = \left| \left[\frac{1}{\Delta v} \frac{dV}{dx} \right]^{-1} \right|$$

En effet, si le pas de temps est plus grand que cette limite le projectile aura traversé en moins d'un pas de temps la zone d'influence du cluster et le schéma d'intégration ne peut rendre compte de la dynamique d'interaction lors de la collision. Nous avons donc une autre contrainte physique sur le pas de temps :

$$\Delta t_{max} < \left(\frac{L}{v_p} \right)$$

Avec L la longueur caractéristique du potentiel et v_p la vitesse du projectile.

2.1.2.3 Conclusion sur l'étude du pas de temps

En conclusion, la démarche adoptée pour le choix du pas de temps illustrée dans cette section, est dictée par des critères numériques de stabilité de l'intégration et des critères physiques en lien avec la fidélité dans la description de l'interaction, i.e., exploration de la surface de potentiel et la conservation des grandeurs fondamentales, comme l'énergie du système dans le cas des interactions cluster-cluster. Compte tenu de la complexité des systèmes étudiés, les critères de stabilité d'intégration ne peuvent être précisément établis que par des tests numériques guidés par des estimations théoriques (c.f. chapitre 4, section 4.3).

2.1.3 Conditions aux limites périodiques

D'un point de vue pratique, la dynamique moléculaire permet de simuler en des temps raisonnables des systèmes finis contenant un nombre limité d'atomes (de l'ordre de milliers d'atomes). Comparé donc à la plupart des expériences réelles, le nombre d'atomes ou particules dans un système simulé en dynamique moléculaire reste souvent trop petit. Par exemple, la simulation d'une mole de matériau contenant 6.022×10^{23} atomes, en utilisant un simple potentiel interatomique serait inenvisageable. L'obtention des propriétés d'objets macroscopiques par des simulations de dynamique moléculaire reste cependant possible en utilisant de petits systèmes finis (nano ou microscopiques) auxquels on applique des conditions aux limites périodiques. Une des problématiques qu'il faut résoudre lorsque l'on veut simuler les propriétés d'un objet macroscopique, '*infini*' dans le sens où ses frontières n'affectent pas les propriétés que l'on cherche à décrire par la simulation, en travaillant sur un système microscopique concerne le traitement des effets de bord. Ces derniers peuvent affecter les valeurs des propriétés physiques prédites par la simulation qui devient de ce fait inadaptée pour décrire les propriétés du système macroscopique. Cette problématique liée aux effets de bord peut généralement être surmontée en mettant en œuvre des conditions aux limites périodiques adéquates.

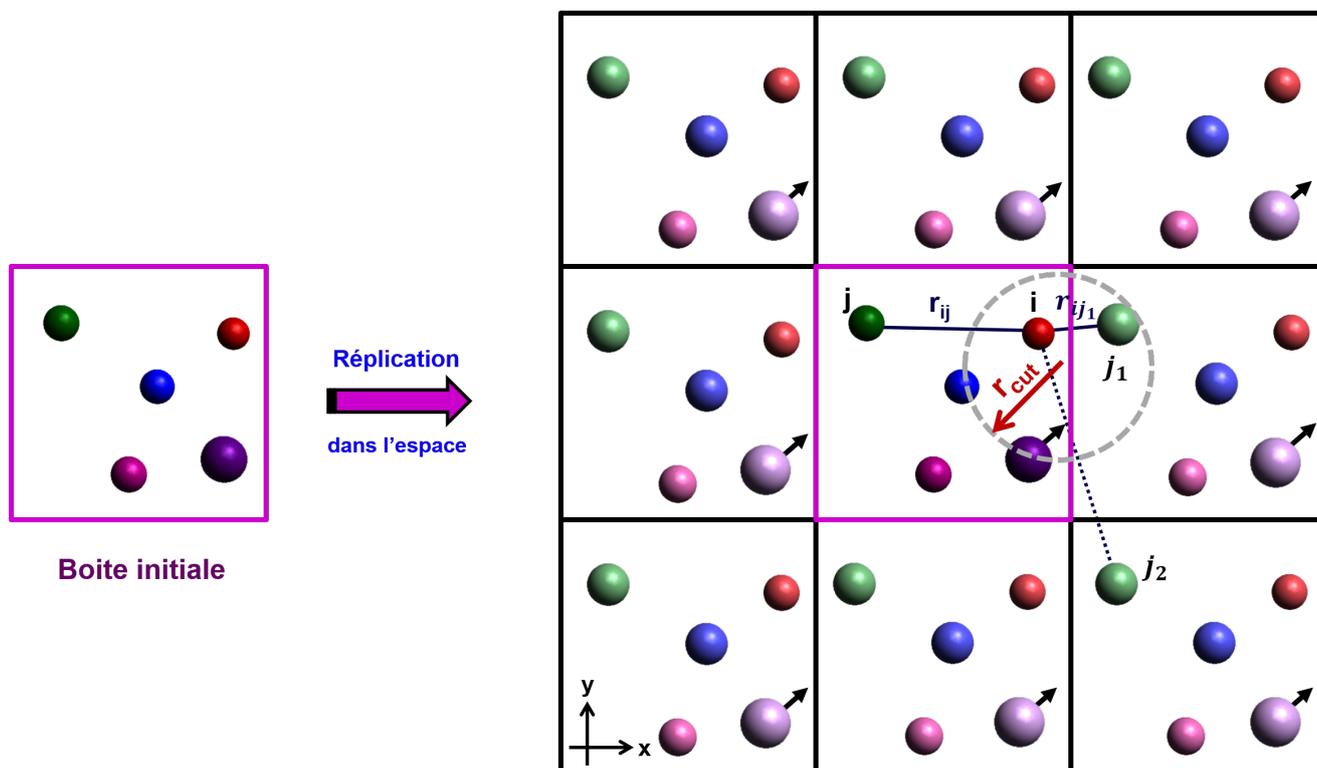


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d’une boîte de simulation en deux dimensions en utilisant les conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation (encadrée en rose) est répliquée dans l’espace. Les atomes et les molécules peuvent entrer et sortir de chaque boîte image à travers chacun des quatre bords.

La Figure 2.4 montre un système périodique dans un espace bidimensionnel. Un système d’atomes est généré dans une boîte de simulation de volume V constituant la cellule principale. La boîte de simulation est répliquée dans l’espace de manière que chaque atome quittant la boîte par une face y est réinjecté par la face opposée avec la même vitesse. Ceci garantit la conservation du nombre d’atomes et de la quantité de mouvement du système tout au long de la simulation. Les interactions entre les atomes de la boîte de simulation et les atomes des boîtes-images sont traitées de manière similaire aux interactions entre atomes dans la boîte de simulation : seuls deux atomes séparés par une distance inférieure à une limite de coupure r_{cut} sont autorisés à interagir (cf. Figure 3.4). Les conditions aux limites périodes induisent une réplication des boîtes autour de la boîte initiale (entourée en rose). Par exemple, dans ce cas, l’atome j qui est à une distance supérieure à r_{cut} de l’atome i dans la boîte de simulation interagit avec l’atome i à travers sa réplication j_1 situé dans une boîte répliquée à droite de la boîte initiale. Si r_{cut} est supérieur aux côtés de la boîte alors il faudrait plusieurs réplifications dans une direction pour prendre en compte l’ensemble des interactions. Pour limiter le nombre de réplifications de boîte dans chaque direction, nous imposerons que les longueurs de la boîte

soient largement plus grandes que r_{cut} . La valeur de r_{cut} est liée au choix du potentiel et sera détaillée dans la partie dédiée aux potentiels. Le seul inconvénient des conditions aux limites périodiques réside dans le fait qu'elles ne permettent pas la conservation du moment cinétique. Cependant, cet inconvénient n'a aucun impact sur la qualité des prédictions en lien avec les objectifs de nos travaux.

2.2 Ensembles statistiques et thermostats

Dans une simulation de DM-c, l'intégration des équations de Newton pour un système isolé implique la conservation de l'énergie totale du système E . Par conséquent, si le volume du système reste constant durant une simulation alors celle-ci décrit un ensemble micro-canonique NVE (c.f Figure 2.5 a). Cependant, il est souvent nécessaire de réaliser des simulations de DM-c dans des situations correspondant à des cas pratiques rencontrés lors d'expériences de laboratoire où il est compliqué de maintenir une énergie totale constante. Les systèmes réels évoluent en effet souvent à température, volume ou pression constante. Plusieurs adaptations des méthodes de DM-c ont donc été proposées pour pouvoir simuler une grande variété d'ensembles statistiques (c.f Figure 2.5 b,c et d). Un contrôle précis de la température est par exemple nécessaire lors du calcul de la conductivité thermique (Hu et al., 2009), étude de transition de conformations ou de phases. De telles extensions ont également été utilisées pour améliorer l'efficacité d'une recherche conformationnelle où une action maîtrisée sur la température du système (e.g. recuit simulé) permet d'explorer un domaine important de l'espace des phases, une identification plus exhaustive des minima locaux et une probabilité plus importante de trouver le minimum global.

Une étude détaillée des différents types d'ensembles thermodynamiques en focalisant sur les relations permettant de remonter aux propriétés thermodynamiques d'un système à partir des fonctions de partition caractérisant chaque ensemble est présentée dans l'annexe A. Dans cette étude, nous avons montré également le lien entre ces fonctions de partitions et les fonctions de distribution des probabilités dans l'espace des phases qui sont effectivement fournies par les simulations de DM-c.

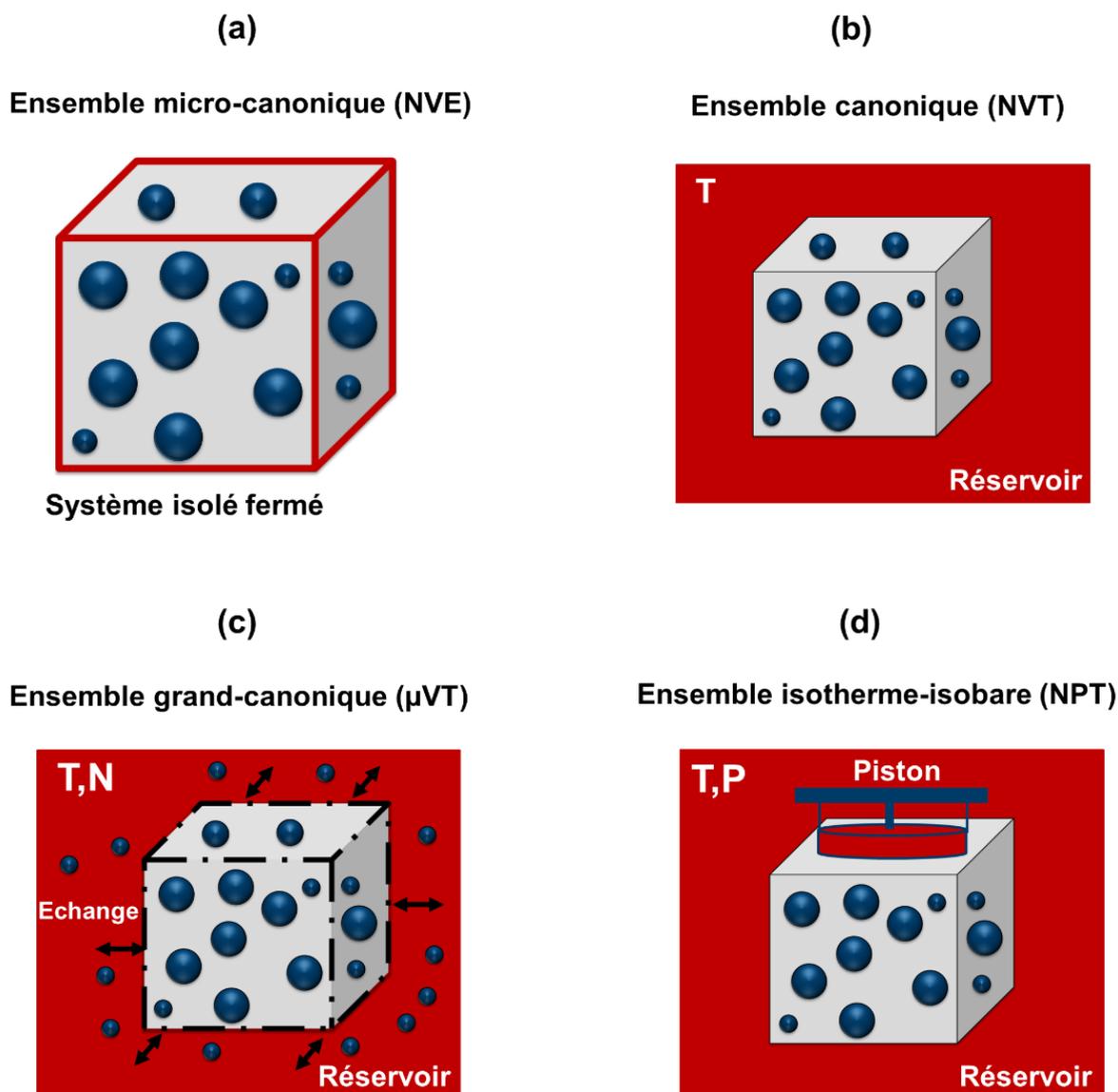


FIGURE 2.5 – Différents types d'ensembles statistiques.

2.2.1 Types de thermostats

La formation de nouvelles liaisons chimiques dues aux interactions des atomes convertit l'énergie potentielle d'interaction en une énergie cinétique. Dans le cas d'un système isolé, cela conduit à une forte augmentation de la température du système (pouvant conduire à une divergence numérique). Le contrôle de la température moyenne d'un système en dynamique moléculaire peut se faire à l'aide d'un couplage avec un réservoir extérieur de température ou un thermostat. Lorsqu'un thermostat est utilisé, l'énergie cinétique des atomes du système est modifiée de sorte à maintenir la température égale à une valeur de consigne désirée. Le système n'est plus considéré comme isolé et un échange (instantané ou non, plus ou moins fort) avec l'environnement extérieur est observé. L'échange avec l'environnement extérieur

peut être représenté comme les chocs avec les frontières de la boîte (chocs aux parois) et les chocs avec les atomes lourds du gaz (non inclus explicitement dans la boîte de simulation). Une grande variété de méthodes a été développée pour incorporer un thermostat dans une simulation de DM-c et assurer la régulation de la température moyenne du système parmi lesquels on peut citer : la méthode de renormalisation simple des vitesses (en anglais "simple velocity-rescaling"), le thermostat de Berendsen, le thermostat de Langevin et le thermostat de Nosé-Hoover. Ces méthodes utilisent différents algorithmes pour ajuster les vitesses atomiques, ce qui peut entraîner des distributions différentes des énergies cinétiques et potentielles. Le thermostat Berendsen, par exemple met à l'échelle les vitesses d'une manière homogène de sorte que le taux de changement de température soit proportionnel à la différence de températures. Le thermostat Nosé-Hoover met à l'échelle les vitesses de telle sorte que la distribution canonique des vitesses est produite pour les systèmes à l'équilibre avec un couplage de thermostat modéré alors que le thermostat de Langevin permet une mise à jour des vitesses de manière non déterministe en modifiant la direction et l'amplitude des vitesses de manière à imiter les collisions avec des atomes d'un solvant.

Le choix de thermostat est crucial et dépend des phénomènes étudiés. Pour nos études, nous avons choisi le thermostat de Berendsen principalement car il autorise des oscillations de température autour de la consigne décrivant les chocs non instantanés avec les particules lourdes du plasma et permettant d'explorer plus d'état (contrairement au thermostat de Nosé-Hoover pour lequel la température est constante et au thermostat de renormalisation simple où la température de consigne est atteinte en un pas de temps). Il est de plus adapté pour décrire des groupes d'atomes avec une vitesse similaire (contrairement au thermostat de Langevin dont l'utilité est marquée lorsque des atomes ou groupes d'atomes ont des vitesses différentes, là où les forces de friction avec le milieu environnant sont différentes). En fonction d'un seul paramètre τ du couplage, le thermostat de Berendsen permet de régler la puissance d'extraction d'énergie selon les besoins de l'étude, en approchant un ensemble canonique pour un fort couplage avec un réservoir de température et un ensemble micro-canonique pour un faible couplage. Finalement, c'est un thermostat facile à implémenter dans une simulation de dynamique moléculaire.

Avant de présenter en détail ce thermostat nous présentons une méthode de renormalisation simple des vitesses sur laquelle il s'appuie.

2.2.1.1 Renormalisation simple des vitesses

La méthode de renormalisation simple des vitesses méthode permet, comme son nom l'indique, une renormalisation des vitesses à chaque pas de temps Δt . Toutes les vitesses seront multipliées par le même facteur d'ajustement $\sqrt{\alpha}$. Ce facteur est exprimé en fonction de la valeur courante de l'énergie cinétique $E_c(t)$ calculée à chaque pas d'intégration et de l'énergie cinétique moyenne désirée $\bar{E}_0 = \frac{n}{2} N k_B T_0$ (où n est le nombre de degrés de liberté supposé égale à 2 dans ce cas), correspondante à la température désirée T_0 comme suit :

$$\alpha(t) = \frac{\bar{E}_0}{E_c(t)} \quad (2.27)$$

Afin d'étudier ce qui se passe lors d'une simulation de DM avec une renormalisation périodique des vitesses, nous considérons le système simple de la molécule diatomique déjà présenté précédemment. Pour simplification, nous considérons que le mouvement se fait dans une seule dimension x . En plus de l'énergie potentielle, $V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2$, le système possède une énergie cinétique de translation du centre de masse notée E_{CM} dans la suite et une énergie cinétique de vibration E_{vib} .

Soit ω la fréquence angulaire de vibration, l'énergie de vibration instantanée, à un instant t donné, peut être exprimée en fonction de l'énergie de vibration moyenne \bar{E}_{vib} sur une période de vibration, et de ω comme suit :

$$E_{vib}(t) = \bar{E}_{vib}(1 + \sin(\omega t)) \quad (2.28)$$

L'énergie cinétique totale instantanée du système s'exprime en fonction de l'énergie du centre de masse, E_{CM} , et de l'énergie de vibration sous la forme :

$$E_c(t) = E_{CM} + \bar{E}_{vib}(1 + \sin(\omega t)) \quad (2.29)$$

L'énergie cinétique moyenne du système \bar{E}_c est donnée à partir de l'équation (2.29) par :

$$\bar{E}_c = E_{CM} + \bar{E}_{vib} \quad (2.30)$$

Si on considère que la renormalisation de l'énergie cinétique se fait de manière aléatoire une seule fois pendant un cycle d'oscillation, l'espérance de l'énergie cinétique après renor-

malisation, i.e la valeur de l'énergie cinétique attendue après renormalisation, s'exprime alors comme suit :

$$\langle \mathbf{E}'_c(t) \rangle = \langle \mathbf{E}'_{CM} \rangle + \langle \mathbf{E}'_{vib}(t) \rangle = \langle \alpha(t) \rangle \mathbf{E}_{CM} + \langle \alpha(t) \mathbf{E}_{vib}(t) \rangle \quad (2.31)$$

La substitution de \mathbf{E}_{CM}' par \mathbf{E}_{CM} et son "déplacement" en dehors de la prise de moyenne est possible parce que le mouvement du centre de masse est uniforme pendant un cycle d'oscillation i.e. \mathbf{E}_{CM} est constant sur cette échelle de temps. L'impact de la renormalisation sur les deux formes d'énergie cinétique est étudié en calculant chaque terme de l'équation 2.31. On peut facilement montrer, cf. (Harvey et al., 1998) que l'espérance de l'énergie cinétique peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{\langle \mathbf{E}'_{CM} \rangle}{\mathbf{E}_{CM}} = \langle \alpha(t) \rangle = \frac{\bar{\mathbf{E}}_0}{\bar{\mathbf{E}}_c} \cdot (1 - c^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

Où $c = \frac{\bar{\mathbf{E}}_{vib}}{\bar{\mathbf{E}}_c}$.

Et que

$$\frac{\langle \mathbf{E}'_{vib} \rangle}{\bar{\mathbf{E}}_{vib}} = \langle \alpha(t) \mathbf{E}_{vib}(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{\bar{\mathbf{E}}_0}{\bar{\mathbf{E}}_c} \cdot \int_0^{2\pi} \frac{1 + \sin(\omega t)}{1 + c \sin(\omega t)} d(\omega t) \quad (2.33)$$

L'intégral dans l'équation (2.33) peut être calculé numériquement et on peut montrer, cf. (Harvey et al., 1998) qu'à chaque renormalisation l'énergie de translation du centre de masse augmente de manière notable alors que l'énergie cinétique de vibration diminue. Cela est dû au fait que la constante $\alpha(t)$ dépend de la valeur de l'énergie cinétique instantanée au moment de la renormalisation et que l'impact de la renormalisation diffère selon le mode d'excitation (équation (2.32) différente de l'équation (2.33)). Cela signifie que la méthode de renormalisation simple ne respecte pas le théorème d'équipartition d'énergie qui impose qu'à l'équilibre thermique, l'énergie cinétique moyenne est partagée d'une manière égale entre tous les modes d'excitation. En particulier, Harvey et Lii (Harvey et al., 1998) ont montré que même si le théorème d'équipartition est instantanément satisfait i.e la valeur instantanée de \mathbf{E}_{CM} et $\bar{\mathbf{E}}_{vib}$ sont égales, à un instant t donné (cas où $c=0.5$), l'application d'une renormalisation simple conduirait à des rapports entre les espérances et valeurs initiales pour l'énergie cinétique de centre de masse et l'énergie vibration $\frac{\langle \mathbf{E}'_{CM} \rangle}{\mathbf{E}_{CM}} = 1.15$ et $\frac{\langle \mathbf{E}'_{vib} \rangle}{\bar{\mathbf{E}}_{vib}} = 0.73$, respectivement. L'écart

entre les énergies des deux modes après la renormalisation est donc significatif. Il aura en outre tendance à s'amplifier à chaque fois qu'on répète l'opération.

Dans des systèmes plus complexes et de manière plus générale, une renormalisation répétée de la vitesse produira la diminution progressive de l'énergie cinétique associée aux mouvements à haute fréquence et une augmentation concomitante de l'énergie cinétique des mouvements à basse fréquence. On assiste en particulier à l'augmentation de l'énergie des modes de translation et de rotation globales qui présentent des fréquences nulles. Il en va de même pour les modes vibrationnels dont les périodes caractéristiques de vibrations sont longues par rapport à l'intervalle de temps entre deux renormalisations successives et qui peuvent accumuler progressivement de l'énergie cinétique. On peut donc conclure qu'un degré de liberté donné est forcément sujet à un gain ou une perte artificielle d'énergie cinétique après de nombreux pas de renormalisation.

Le fait qu'une grande partie de l'énergie cinétique du système soit convertie en mouvement du centre de masse durant la renormalisation, peut conduire à des erreurs importantes dans le calcul de l'énergie et donc fortement affecter la qualité des simulations de la dynamique des systèmes étudiés. Une des méthodes utilisées pour réduire l'impact des artefacts ainsi produits consiste à supprimer le mouvement de translation du centre de masse et de la rotation autour de celui-ci après chaque pas de renormalisation.

La discussion ci-dessus illustre, à travers l'exemple de la méthode de renormalisation simple des vitesses, que pour décrire un ensemble canonique en DM il n'est pas suffisant d'assurer une température constante durant la simulation. En plus de cette condition, il faut en effet vérifier que l'algorithme de correction utilisé permet de satisfaire toutes les caractéristiques d'un ensemble canonique parmi lesquelles on peut citer l'équipartition de l'énergie entre les modes de translation du centre de masse, de vibration et de rotation et la forme caractéristique de la fonction de distribution des probabilités dans l'espace des phases. En particulier, les impulsions discontinues dans l'espace des phases induites par la renormalisation simple des vitesses sont en grande partie responsable du non-respect du théorème d'équipartition de l'énergie.

2.2.1.2 Thermostat de Berendsen

Principe du thermostat de Berendsen

Le thermostat de Berendsen est une extension du principe de renormalisation des vitesses présentée précédemment. Berendsen et al. (Berendsen et al., 1984) y introduisent un couplage moins abrupt faisant appel à une fonction de rappel ou relaxation, caractérisée par un temps τ , avec le réservoir thermique extérieur de température fixe T_0 . Les équations de mouvement dans le cas de ce couplage faible sont données par :

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.34)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V(q)}{\partial q_i} + \eta p_i \quad (2.35)$$

Où $\eta = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$ est la constante d'amortissement qui détermine la résistance de couplage au réservoir de chaleur et τ est le paramètre de couplage (aussi appelé temps de relaxation de la température) qui régit la force de couplage au réservoir extérieur de chaleur.

La correction des vitesses à chaque pas d'intégration se fait de sorte que la variation de la température soit proportionnelle à la différence entre la température instantanée $T(t)$ et la température cible T_0 comme suit :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (2.36)$$

Le contrôle de la température du système s'effectue donc en modifiant les vitesses des atomes à l'aide d'un facteur de correction $\lambda(t)$ ($v \rightarrow \lambda v$) :

$$\lambda(t) = \sqrt{\left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]} \quad (2.37)$$

En pratique l'intégration est menée de la façon suivante : (i)- on commence par intégrer les équations de mouvement en utilisant l'algorithme de Verlet des vitesses, pour déterminer les $p_i(t)$ et la température $T(t)$ correspondante, (ii)- on utilise l'équation (2.37) pour déterminer $\lambda(t)$ et (iii)- on corrige les vitesses en les multipliant par le facteur $\lambda(t)$.

Caractéristiques de l'ensemble statistique obtenu avec un thermostat de Berendsen

Nous nous proposons dans ce petit paragraphe d'examiner l'impact de ce thermostat sur la nature de l'ensemble statistique à travers l'examen des fonctions de distribution obtenues.

Les variations de l'énergie cinétique et potentielle en fonction du temps sont données par les équations suivantes :

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i \dot{p}_i \cdot \frac{p_i}{m_i} \quad (2.38)$$

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \dot{q}_i \cdot \frac{\partial V(q)}{\partial q_i} \quad (2.39)$$

À partir de l'équation (2.34), (2.35), (2.38) et (2.39), nous pouvons montrer que la variation de l'énergie totale s'exprime comme suit :

$$\frac{dE}{dt} = 2E_c \eta \quad (2.40)$$

Le type de l'ensemble thermodynamique généré par un thermostat de Berendsen dépend de la valeur de la constante de couplage τ . En fonction de la valeur de τ , cet ensemble peut tendre vers un ensemble canonique ou micro-canonique.

Ainsi, pour une valeur importante de τ , ($\tau \rightarrow \infty$), l'énergie totale est conservée ($\frac{dE}{dt} \rightarrow 0$) et l'équation (2.35) tend vers l'équation de Newton classique qui décrit un ensemble micro-canonique. Lorsque τ est petit, un fort échange entre le système et le réservoir a lieu. Pour une valeur particulière de τ égale au pas de temps Δt , le facteur de renormalisation des vitesses $\lambda(t)$ sera égale à $\sqrt{\frac{T_0}{T(t)}}$ et le thermostat n'est autre que celui de la renormalisation simple déjà discuté précédemment.

Afin de montrer comment le choix de la valeur de τ peut déterminer la nature du système thermodynamique, nous discutons ci-dessous les formes des densités de probabilité dans l'espace des phases à l'équilibre obtenues en fonction de cette valeur. En particulier, nous comparons les distributions obtenues avec celles caractérisant les ensembles canonique et micro-canonique.

Pour déterminer la distribution des densités de probabilité à l'équilibre obtenu en utilisant un thermostat de Berdensen, nous utilisons l'équation de Liouville qui s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Gamma} (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (2.41)$$

Où $\Gamma(q, p)$ représente les coordonnées dans l'espace des phases, i.e. les positions q et les impulsions p ; $f(q, p)$ est la densité de probabilité de l'ensemble des particules à l'équilibre. En représentation Lagrangienne, l'équation 2.41 peut facilement être exprimée comme suit :

$$\frac{df(q(t), p(t))}{dt} = - \left(\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} \right) f \quad (2.42)$$

Le terme de droite de cette équation est déterminé à partir des équations de mouvement (2.34) et (2.35) comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial (\eta p_i)}{\partial p_i} = 3N\eta + \sum_i p_i \frac{\partial \eta}{\partial p_i} \quad (2.43)$$

En transposant l'équation (2.40), le premier terme du membre de droite de l'équation (2.43), $3N\eta$, s'exprime en fonction de la variation l'énergie totale et de l'énergie cinétique comme suit :

$$\eta = \frac{1}{2E_c} \frac{dE}{dt} \quad (2.44)$$

Nous supposons que le système est en équilibre avec le thermostat et nous cherchons à exprimer la constante d'amortissement η (équation (2.40)) en fonction de l'énergie cinétique à l'équilibre $E_0 = \frac{3}{2}Nk_B T_0$.

Afin d'exprimer η en fonction de l'énergie cinétique à l'équilibre $E_0 = \frac{3}{2}Nk_B T_0$ nous effectuons un développement limité de E_c autour de l'équilibre :

$$\frac{1}{2E_c} \simeq \frac{1}{2E_0} - \frac{\delta E_c}{2(E_0)^2} + \frac{(\delta E_c)^2}{2(E_0)^3} + \mathcal{O}(E_0^{-4}) \simeq \frac{1}{3Nk_B T_0} \left[1 - \frac{2\delta E_c}{3Nk_B T_0} + \frac{4(\delta E_c)^2}{(3Nk_B T_0)^2} + \mathcal{O}(N^{-3}) \right] \quad (2.45)$$

Ce qui donne :

$$\eta = \frac{1}{3Nk_B T_0} \frac{dE}{dt} - \frac{2\delta E_c}{(3Nk_B T_0)^2} \frac{dE}{dt} + \frac{4(\delta E_c)^2}{(3Nk_B T_0)^3} \frac{dE}{dt} + \mathcal{O}(N^{-3}) \quad (2.46)$$

En remplaçant cette expression de η dans l'équation (2.43), nous obtenons une expression de $\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma}$ en fonction de la température de thermostat T_0 , des fluctuations de l'énergie cinétique autour de l'équilibre et du taux de variation dans le temps de l'énergie totale du système $\frac{dE}{dt}$:

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} = \left(\frac{1}{k_B T_0} - \frac{2\delta E_c}{3N(k_B T_0)^2} + \mathcal{O}(N^{-1}) \right) \frac{dE}{dt} + \sum_i p_i \frac{\partial \eta}{\partial p_i} \quad (2.47)$$

En projetant l'équation (2.47) sur l'espace des positions, i.e., on garde les p_i constants ce qui implique $\frac{\partial \eta}{\partial p_i} = 0$ et $\frac{dE}{dt} = \frac{dV(q)}{dt}$, La fonction de distribution correspondant à un couplage faible de Berendsen satisfait l'équation :

$$\frac{df}{dt} = - \left(\frac{1}{k_B T_0} - \frac{2\delta E_c}{3N(k_B T_0)^2} + \mathcal{O}(N^{-1}) \right) \frac{dV(q)}{dt} f \quad (2.48)$$

Pour une large valeur de τ (i.e. $\tau \rightarrow \infty$), la fluctuation de l'énergie totale $\delta E = 0 \rightarrow \delta E_c = -\delta V$, et donc l'équation (2.48) devient, en négligeant le terme $\mathcal{O}(N^{-1})$:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = - \left(\frac{1}{k_B T} + \frac{2\delta V(q)}{3N(k_B T)^2} \right) \frac{dV(q)}{dt} \quad (2.49)$$

La solution de l'équation (2.49) est :

$$f(q) = \exp \left(- \left(\frac{V(q)}{k_B T} + \frac{(\delta V(q))^2}{3N(k_B T)^2} \right) \right) \quad (2.50)$$

L'équation (2.50) définit la fonction de distribution à l'équilibre correspondant à $\delta E = 0$ et donc à un ensemble micro-canonique projeté dans l'espace des positions (Nosé, 1984).

Pour une faible valeur de τ (i.e. τ de l'ordre de Δt), la fluctuation de l'énergie cinétique est nulle et l'équation (2.48) s'exprime donc sous forme :

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \frac{dV(q)}{dt} \quad (2.51)$$

La solution de l'équation (2.51) n'est autre que la fonction de distribution d'un ensemble canonique, qui est donnée par :

$$f(q) = \exp\left(-\left(\frac{V(q)}{k_B T}\right)\right) \quad (2.52)$$

Considérons maintenant le cas où τ n'est ni trop grand, ni trop petit, et calculons la vraie fonction de distribution correspondant au thermostat de Berendsen. La fluctuation de l'énergie cinétique δE_c peut être exprimée :

$$\delta E_c = -\left(1 - \frac{\delta E}{\delta V}\right) \delta V \quad (2.53)$$

Si on suppose que les fluctuations de l'énergie totale et potentielle sont imposées par le thermostat de Berendsen et qu'ils ne dépendent donc que du paramètre τ caractérisant ce thermostat nous pouvons écrire (Morishita, 2000) :

$$\delta E_c = \alpha(\tau) \delta V \quad (2.54)$$

Où $\alpha(\tau)$ est une constante à l'équilibre dépendant de τ ; cette constante représente le rapport entre les fluctuations des énergies cinétiques et potentielles. Elle est donnée par :

$$\alpha(\tau) = \sqrt{\frac{\langle (\delta E_c)^2 \rangle}{\langle (\delta V)^2 \rangle}} \quad (2.55)$$

En utilisant cette hypothèse, l'équation (2.48) s'écrit alors comme suit :

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = -\left(\frac{1}{k_B T} + \frac{2\alpha\delta V}{3N(k_B T)^2} + \mathcal{O}(N^{-1})\right) \frac{dV}{dt} \quad (2.56)$$

La solution de l'équation (2.56) se présente sous forme :

$$f(q) = \exp\left(-\left(\frac{V(q)}{k_B T} + \frac{\alpha(\delta V(q))^2}{3N(k_B T)^2}\right)\right) \quad (2.57)$$

L'équation (2.57) décrit la fonction de distribution à l'équilibre pour un système couplé à un thermostat de Berendsen. C'est une fonction intermédiaire entre une fonction de distribution canonique et micro-canonique.

Problème d'équipartition d'énergie avec le thermostat de Berendsen

Malgré son efficacité, le thermostat de Berendsen souffre comme la méthode de renormalisation simple, d'un problème d'équipartition d'énergie à l'équilibre thermique qui implique que l'énergie cinétique moyenne n'est pas partagée d'une manière égale entre tous les modes d'excitation : translation, vibration et rotation. Cela est dû au fait qu'une renormalisation répétée de la vitesse produira la diminution progressive de l'énergie cinétique associée aux mouvements à haute fréquence, et une augmentation concomitante de l'énergie cinétique des mouvements à basse fréquence. On assiste en particulier à l'augmentation de l'énergie des modes de translation et de rotation globales qui présentent des fréquences nulles (Harvey et al., 1998). Il en va de même pour les modes vibrationnels dont les périodes caractéristiques de vibrations sont longues par rapport à l'intervalle de temps entre deux renormalisations successives et qui peuvent accumuler progressivement de l'énergie cinétique. On peut donc conclure qu'un degré de liberté donné est forcément sujet à un gain ou une perte artificielle d'énergie cinétique après de nombreux pas de renormalisation.

Le fait qu'une grande partie de l'énergie cinétique du système soit convertie en mouvement du centre de masse durant la renormalisation, peut conduire à des erreurs importantes dans le calcul de l'énergie et donc fortement affecter la qualité des simulations de la dynamique des systèmes étudiés. Une des solutions utilisées pour réduire l'impact des artefacts ainsi produits consiste à supprimer le mouvement de translation du centre de masse et de la rotation autour de celui-ci après chaque pas de renormalisation.

Conclusion sur l'utilisation du thermostat de Berendsen

Comme conclusion, nous constatons que le thermostat de Berendsen est une méthode simple qui permet de réduire d'une manière homogène l'amplitude de toutes les vitesses pour conserver une température proche d'une valeur consigne T_0 . L'avantage de ce thermostat est qu'il permet en fonction du paramètre de couplage τ d'approcher un ensemble canonique (cas où τ de l'ordre de Δt) ou un ensemble micro-canonique ($\tau \rightarrow \infty$). Des valeurs intermédiaires de τ traduisent un ensemble intermédiaire entre des ensembles canoniques et micro-canoniques. Cette méthode permet donc des faibles fluctuations des énergies cinétiques et il est parfaitement adapté pour l'étude des structures qui changent peu durant la simulation et dont les vitesses des atomes qui les forment sont à peu près homogènes.

2.3 Potentiels d'interactions en dynamique moléculaire

Connaitre la dépendance entre l'énergie totale du système et les positions des atomes est primordiale avant la mise en œuvre d'une simulation numérique en dynamique moléculaire. En effet, les forces qui s'appliquent sur les particules et qui engendrent leurs mouvements dérivent d'un potentiel d'interaction. Ces potentiels d'interaction peuvent être établis à l'aide de la mécanique quantique par des calculs de structure électronique, dits calculs *ab-initio*, qui prennent en compte l'aspect quantique des interactions mises en jeu. Ces méthodes se caractérisent par un grand degré de précision. Elles requièrent cependant un coût de calcul élevé, ce qui limite leur utilisation à des systèmes de petite taille (contenant quelques dizaines d'atomes).

Dans le but d'étudier des systèmes contenant plus d'atomes, des formes de potentiels inspirées des potentiels quantiques seront utilisées. Ces potentiels sont dits potentiels empiriques ou semi-empiriques et mettent en jeu des termes d'interaction et des paramètres qui sont déterminés par ajustement des propriétés physiques simulées aux données expérimentales ou aux résultats théoriques. Ces potentiels peuvent s'écrire comme une somme de plusieurs contributions correspondant à des interactions à deux, trois..., ou N corps. Une caractéristique fondamentale des potentiels d'interaction est la transférabilité, c'est-à-dire que des ensembles d'atomes appartenant à la même famille peuvent être simulés en utilisant les mêmes jeux des paramètres ajustés par comparaison avec des propriétés physiques macroscopiques obtenus par des approches théoriques ou des mesures expérimentales. La fonction de potentiel choisie doit être capable de reproduire avec précision des quantités physiques à l'échelle moléculaire, telles que les énergies et les longueurs de liaison, ainsi que des propriétés macroscopiques comme la constante élastique, les propriétés thermodynamiques, etc. En particulier, elle doit permettre de reproduire ou prédire des propriétés physiques et chimiques autres que celles utilisées dans l'ajustement des paramètres.

Les potentiels d'interaction sont fonction des positions des entités du système simulé (des atomes généralement). Ils représentent l'énergie potentielle du système par rapport à une référence où les atomes sont infiniment éloignés les uns des autres. Il existe deux familles de potentiels interatomiques : les potentiels de paires, où l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes dépend uniquement de la position des deux atomes (i.e. l'interaction entre les atomes (i,j) est indépendante des atomes $k \neq i,j$), et les potentiels à N corps, où l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes dépend des positions de tous les atomes du

système (i.e. l'interaction entre les atomes (i,j) est influencée par les atomes $k \neq i,j$ qui forment l'environnement).

2.3.1 Potentiels de paires

Le potentiel de paire le plus simple est le potentiel de Lennard-Jones . C'est un potentiel à deux corps qui permet de modéliser les interactions entre une paire d'atomes neutres ou de molécules. La forme la plus connue du potentiel de Lennard-Jones qui décrit les interactions entre deux atomes i et j est donnée par (Jones, 1924) :

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.58)$$

Où ε_{ij} est la profondeur de puit de potentiel, σ_{ij} est le diamètre atomique, c'est-à-dire la distance finie à laquelle le potentiel interatomique est nul et r_{ij} est la distance interatomique entre l'atome i et j. L'allure du potentiel de Lennard-Jones est présenté sur la Figure 2.6.

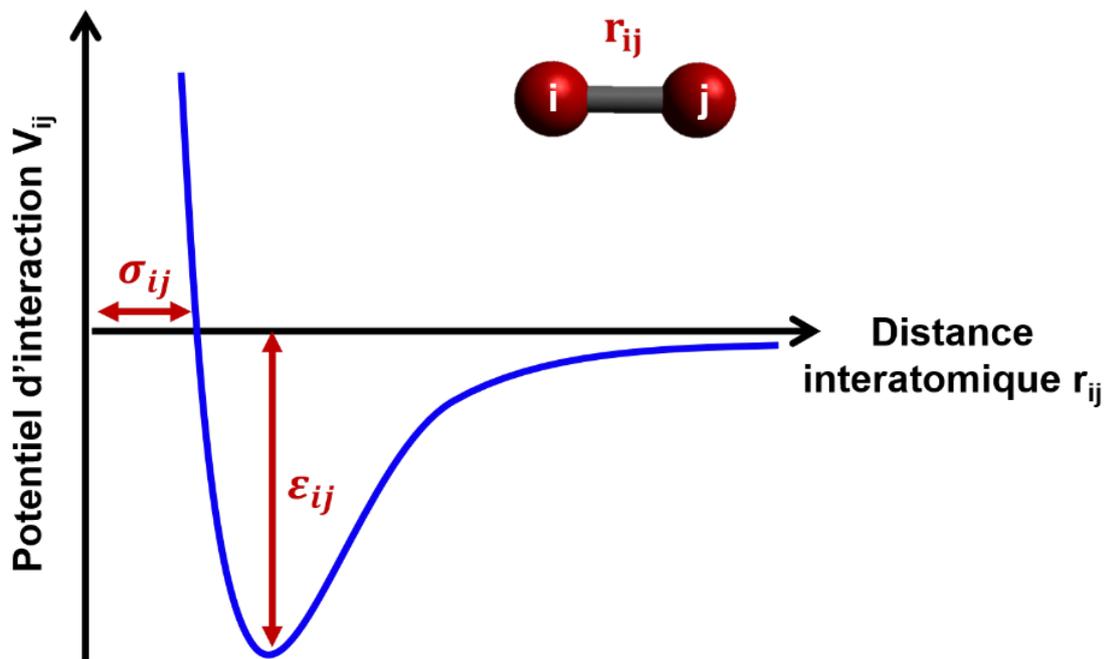


FIGURE 2.6 – Figure montrant l'allure générale du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance interatomique r .

La composante attractive est modélisée par une contribution en $\frac{1}{r_{ij}^6}$. Ce terme dominant à longue distance décrit les forces de Van der Waals entre les particules. La composante répulsive est modélisée par un terme en $\frac{1}{r_{ij}^{12}}$. Ce terme dominant à courte distance est lié au principe de Pauli qui implique une augmentation brusque de l'énergie du système quand les

nuages électroniques entourant les atomes commencent à se chevaucher. L'égalité entre les forces attractive et répulsive implique l'atteinte de l'état d'équilibre. Les minima d'énergie qui caractérisent les potentiels de L-J sont en général plus faibles que les énergies thermiques usuelles (Bird et al., 2006). Il en résulte que, dans les conditions usuelles, les fluctuations thermiques ne permettent pas au système de rester à l'état d'équilibre. Ceci n'est pas le cas à basse température où on peut stabiliser les édifices moléculaires liés par le potentiel de L-J, e.g. dimère de gaz rare.

Un autre type des potentiels de paires est le potentiel de Morse. Ce potentiel est utilisé pour décrire les interactions entre les atomes au sein des molécules diatomiques (Morse, 1929). Il joue un rôle important dans la description des modes de vibration des molécules diatomiques, ce qui justifie son utilisation répandue en physique moléculaire. Il était largement utilisé dans les études de mécanique quantique, alors que son emploi en mécanique et physique classiques est beaucoup plus limité. En particulier, certains travaux ont étudié les trajectoires d'une particule subissant des vibrations unidimensionnelles soumise à un potentiel de Morse (DeMarcus, 1978). Une étude classique et quantique du potentiel de Morse est détaillée dans l'annexe B.

Bien qu'il permette une bonne description d'un système à deux corps, un potentiel de paire reste un potentiel à deux corps, i.e. il ne peut pas être utilisé dans le cas de systèmes moléculaires plus complexes (systèmes à plusieurs corps), où l'interaction totale entre deux atomes peut être affectée par la présence d'un ou plusieurs autres atomes. Donc, afin de tenir compte de la géométrie atomique environnante d'un atome dans un système, le calcul de l'énergie potentielle doit inclure en plus du terme à deux corps (dépendant uniquement de la distance entre deux atomes Figure 2.7a) des termes dépendants de plusieurs corps. Ces termes prennent en compte des caractéristiques physiques et géométriques supplémentaires pour assurer une description plus réaliste des systèmes atomiques. On peut citer à titre d'exemple la variation des angles de liaison (i.e. l'angle formé entre deux liaisons i-j et j-k par exemple, comme le montre la Figure 2.7b), les rotations autour des liaisons simples (c.f Figure 2.7c) et la torsion autour d'une liaison rigide (c.f Figure 2.7d).

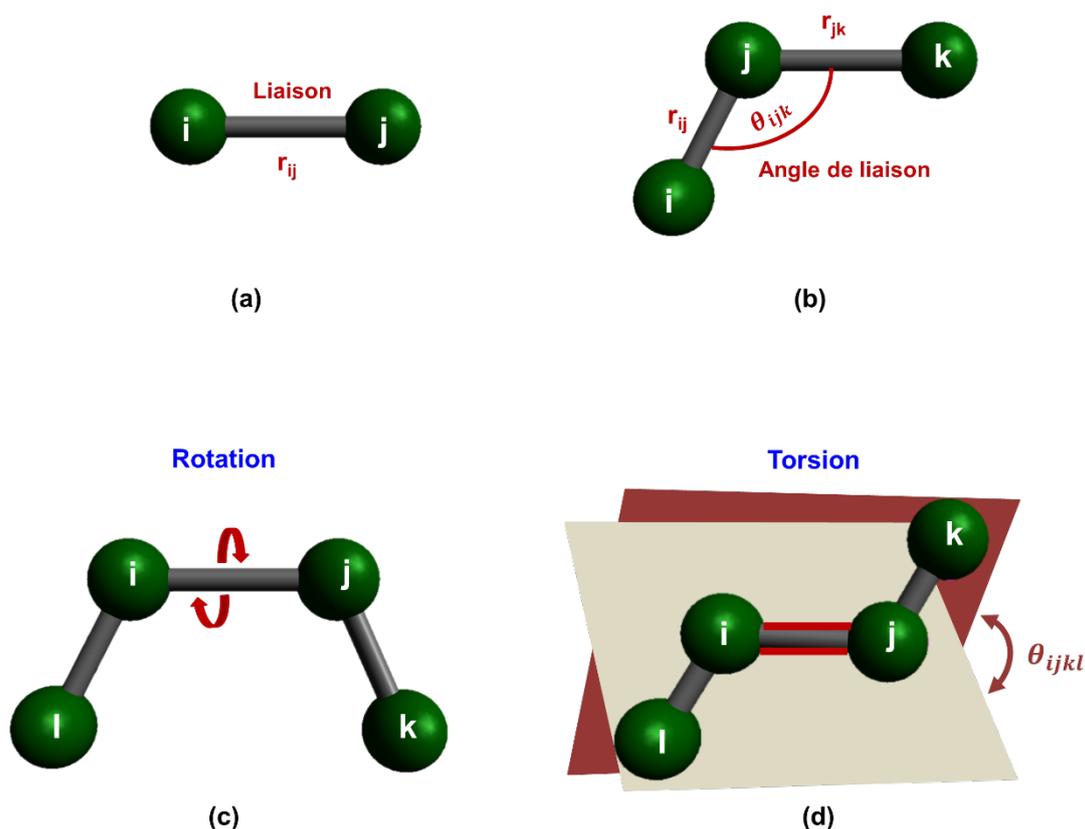


FIGURE 2.7 – Types des forces existants dans un système formé respectivement de deux, trois et quatre atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

2.3.2 Potentiels d'ordre de liaison

2.3.2.1 Concept d'ordre de liaison

La formation d'une liaison covalente entre deux atomes dépend de leur densité électronique et de leur capacité à partager des électrons. La disponibilité des paires d'électrons qui peuvent être partagées détermine le nombre de liaisons qui peuvent être formées. Le nombre de liaisons formées par des paires d'électrons libres entre deux atomes définit donc ce que nous appelons «ordre de liaison». La relation la plus ancienne et la plus connue permettant de fournir une mesure quantitative de l'ordre des liaisons est celle proposée par Pauling (Lendvay, 2000; Pauling, 1947; Pauling et al., 1935). Cette relation qui exprime l'ordre de liaison en fonction de la distance interatomique fait intervenir deux paramètres et s'écrit :

$$n = \exp \left[\frac{r_0 - r}{a} \right] \quad (2.59)$$

Où r représente la longueur d'une liaison, r_0 est la longueur à l'équilibre de la liaison simple et $a \propto 0.3$ est une constante d'ajustement qui caractérise la paire d'atome impliquée dans la

liaison et qui vaut 0.373 pour une liaison C-C et 0.256 pour une liaison C-H (Lendvay, 2000). Dans la formulation de Pauling, l'ordre de liaison vaut par définition 1 pour la liaison simple. Il augmente, respectivement diminue, d'une façon exponentielle à mesure que la longueur de liaison r , diminue, respectivement augmente, par rapport à la longueur à l'équilibre d'une liaison simple r_0 . La variation de l'ordre de liaison n en fonction de la longueur de liaison r dans le cas d'une liaison carbon-carbon est donnée dans la Figure 2.8, sachant qu'une simple liaison C-C est de 1.538 Å de longueur.

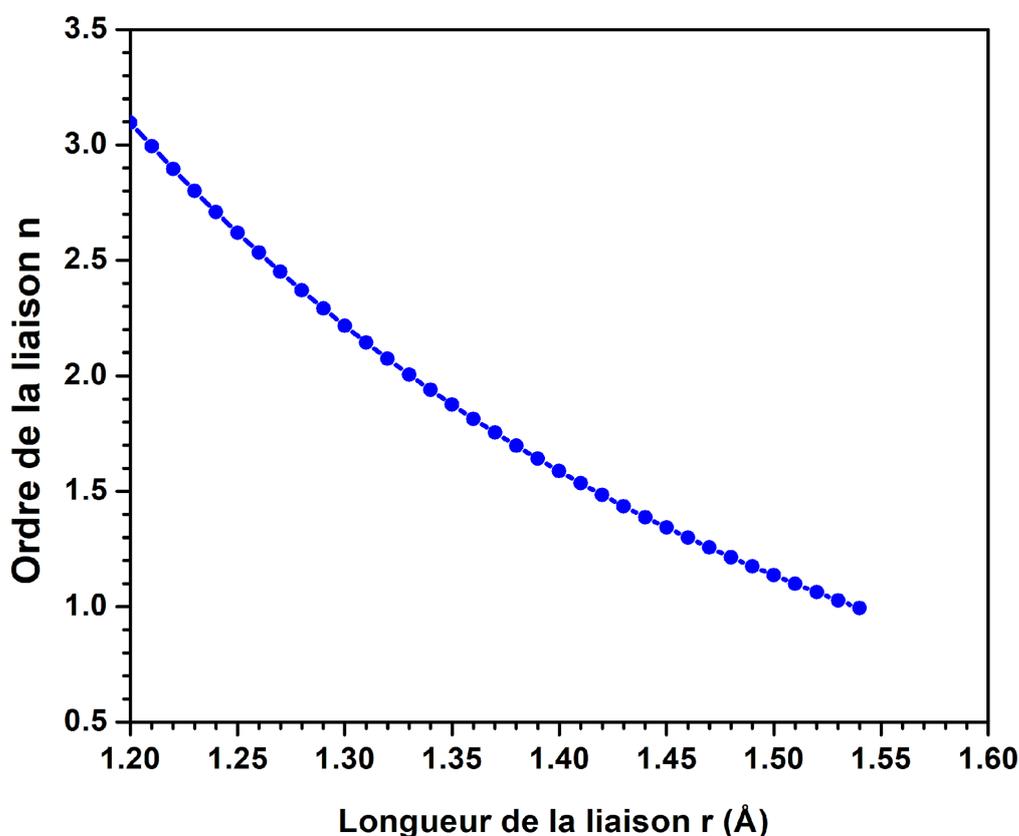


FIGURE 2.8 – Variation de l'ordre de liaison de Pauling en fonction de la longueur de liaison pour une liaison carbone-carbone.

Le principe de corrélation entre l'ordre et la longueur de liaison interatomique de Pauling a constitué la base du développement des potentiels empiriques de type ordre de liaison (Abell, 1985; Tersoff, 1986, 1988; Brenner, 1990; Van Duin et al., 2001; Stuart et al., 2000). Ce type de potentiels, comme leur nom l'indique, se caractérisent par l'ajout d'une fonctionnelle d'ordre de liaison à plusieurs corps au potentiel interatomique à deux corps. Ceci permet de prendre en compte une variété d'effets chimiques qui affectent la force des interactions mises en jeu dans la liaison covalente. Progressivement, ce terme d'ordre de liaison a été proposé

pour prendre en considération à la fois la coordination, les angles de liaison et les effets de conjugaison qui contribuent ensemble à la détermination de la force d'interaction dans un système covalent. Nous pouvons donc dire que le concept d'ordre de liaison a permis le passage d'une description quantique à une description classique de la liaison covalente. Cela a rendu possible le traitement de la réactivité de systèmes moléculaires par des approches de dynamique moléculaire classique, ce qui a en particulier ouvert de réelles perspectives dans le cas des systèmes à grand nombre d'atomes qui sont difficilement abordables par les approches et outils de chimie quantique. Dans la suite, nous donnons une présentation historique des différents potentiels d'ordre de liaison.

2.3.2.2 Bref historique du développement des potentiels d'ordre de liaison

L'histoire des potentiels d'ordre de liaisons a débuté par les travaux d'Abell qui a développé dès 1985 une expression des énergies de liaison dans les solides en utilisant une fonction d'ordre de liaisons (Abell, 1985). Dans le formalisme d'Abell, l'énergie potentielle d'un système de particules est calculée comme la somme des énergies des liaisons mises en jeu par chaque particule (interaction de paires de type Morse à courte distance avec un seul voisin), multipliée par le nombre de voisins. Les potentiels de paires sont divisés en deux parties, une partie répulsive $V^R(r_{ij})$ et une partie attractive $V^A(r_{ij})$ pondérée par le terme d'ordre de liaison B_{ij} (équation (2.60)).

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} [V^R(r_{ij}) - B_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (2.60)$$

Le terme d'ordre de liaison relatif à une interaction entre deux atomes dépend du nombre de proches voisins de ces deux atomes i.e. les atomes situés à une distance inférieure à la longueur de la liaison covalente qu'ils sont susceptibles d'établir avec l'un de ces deux atomes. En première approximation, Abell montre que ce terme est $\propto Z^{-\frac{1}{2}}$ où Z est le nombre de proches voisins d'un atome donné (Abell, 1985).

Ce formalisme d'ordre de liaison introduit par Abell a été d'abord utilisé par Tersoff pour étudier la structure et les énergies des systèmes covalents complexes dans le silicium (Tersoff, 1986). Comme proposé précédemment par Abell, l'énergie de liaison entre deux atomes dans un système atomique à plusieurs corps est décrite par des interactions de paires mais ces forces de paires sont influencées par l'environnement atomique local, i.e. un atome avec de nombreux voisins forme des liaisons plus faibles qu'un atome avec peu de voisins. En

pratique, cet environnement local est déterminé par le nombre de coordinations des atomes participants et les angles de liaisons formées avec leurs voisins. Progressivement, Tersoff a amélioré son modèle pour qu'il s'adapte à d'autres éléments de la même colonne du tableau de Mendeleïev. Il a ainsi déterminé les différences d'énergies entre les phases cristallines connues, et également pour des mélanges de type Si-Ge (Tersoff, 1988, 1989).

Brenner en 1990 (Brenner, 1990) a ajouté au potentiel de Tersoff des termes d'interaction permettant de décrire des structures avec des radicaux libres et des doubles-liaisons conjuguées, dans le but de modéliser le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du diamant. Le potentiel REBO ainsi obtenu a été ensuite étendue pour étudier une large gamme des propriétés énergétiques, élastiques et vibrationnelles de systèmes carbonés et quelques systèmes hydrocarbonés. Malgré les améliorations faites par Brenner, le potentiel REBO présente quelques inconvénients. Ainsi, la forme du potentiel, obtenue par un ajustement simultané des distances d'équilibre, des énergies et des constants de force correspondant à toutes les liaisons de carbone C-C, est très restrictive. Pour résoudre ce problème, une nouvelle paramétrisation du potentiel REBO a été faite par Brenner et ses collaborateurs (Brenner et al., 2002). Cette extension du potentiel nommée "Second Generation REBO potential" (SREBO) est utilisée dans ce travail de thèse et elle sera présentée en détail dans la suite.

En parallèle, Stuart et al. (Stuart et al., 2000) ont proposé une modification du potentiel SREBO de Brenner en ajoutant des termes des interactions non-liées pour réaliser un traitement adaptatif des interactions intermoléculaires. Ainsi, des termes de torsions et à long portée décrivant les interactions de Vander-Waals ont-ils été ajoutés au potentiel initial. Cette extension du potentiel est nommée "Adaptif Intermolecular REBO potential" (AIREBO) .

En 2001, et dans le but d'améliorer la description de la formation et la rupture de la liaison en prenant en compte le calcul de la structure électronique, Van Duin et al. (Van Duin et al., 2001) ont développé un potentiel empirique réactif basé sur le principe de Pauling reliant l'ordre des liaisons à leur longueur. Ce potentiel fournit une description complète au niveau atomique des réactions chimiques et des processus énergétiques des matériaux. Lors d'un suivi dynamique avec le potentiel ReaxFF l'ordre de la liaison est instantanément calculé à chaque pas de temps. ReaxFF est maintenant appliqué avec succès à un grand nombre de systèmes chimiques bien qu'il ait été à l'origine développé uniquement pour étudier les hydrocarbures. En 2016, ce potentiel a été étendu pour introduire une description explicite

d'un électron dans la simulation de DM (Islam et al., 2016).

Comme présenté précédemment, le développement des nouveaux potentiels d'ordre de liaison a impliqué l'ajout des nouveaux termes de plus en plus complexes et qui nécessitent un grand nombre des paramètres. Ces paramètres dépendent à la fois des matériaux simulés et des applications visés. Certains de ces potentiels sont développés initialement pour étudier les interactions entre des atomes de nature bien déterminée e.g. le potentiel SREBO qui est utilisé pour décrire les interactions carbone-carbone et carbone-hydrogène. L'application de ces potentiels pour simuler des systèmes plus complexes contenant d'autres types des éléments nécessite le développement d'un nouveau jeu de paramètres qui nécessite un temps long de détermination et validation. Dans ce travail de thèse, le but n'est pas de développer un nouveau potentiel mais plutôt d'utiliser un potentiel qui été déjà développé, bien paramétré et valider pour étudier les interactions entre les atomes de carbone. Comme c'est le cas du potentiel SREBO, qui été utilisé par plusieurs auteurs pour étudier les structures carbonés ayant l'énergie le plus basse (Cai et al., 2004; Hobday and Smith, 1997; Lai et al., 2017) ainsi que, les structures des fullerènes (Cai et al., 2005) et quelques propriétés structurales du graphène (Shakouri et al., 2011). Aussi, il était employé pour étudier l'impact d'un fullerène qui tape la surface d'un graphène (Hosseini-Hashemi et al., 2018), et la collision d'une particule C_{20} sur un substrat en diamant à terminaison hydrogène (Hu and Sinnott, 2004).

La suite présente le potentiel de Tersoff (premier des potentiels d'ordre de liaison) afin de se familiariser avec les termes de ce type de potentiel et le potentiel SREBO que nous avons utilisé dans cette thèse.

2.3.2.3 Potentiel de Tersoff

Le potentiel de Tersoff a été proposé en 1986 avec l'intention de développer un potentiel qui prend en considération directement le nombre de coordinations de chaque atome dans un système (Tersoff, 1986). Il est basé sur le formalisme décrivant l'interaction intramoléculaire proposé par Abell (Abell, 1985) et s'écrit comme un potentiel de pair de Morse avec une fonctionnelle a trois corps, qui comprend une contribution angulaire de la force interatomique. Ce potentiel a été mis à jour plusieurs fois par Tersoff lui-même (Tersoff, 1988, 1989). L'énergie de liaison chimique dans toutes les versions de Tersoff est écrite comme une somme sur les paires d'atomes d'une énergie potentielle V_{ij} et s'exprime sous la forme suivante :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_c(r_{ij}) [f_r(r_{ij}) - B_{ij} f_a(r_{ij})] \quad (2.61)$$

Où $f_r(r_{ij})$ et $f_a(r_{ij})$ représentent respectivement les interactions répulsive et attractive, qui dépendent uniquement de la distance interatomique r_{ij} . $f_c(r_{ij})$ est une fonction de coupure utilisée pour limiter la plage des interactions au proche voisins. B_{ij} est le terme d'ordre de liaison qui pondère l'interaction attractive et qui décrit la liaison i-j entre deux atomes i et j, en prenant en considération le voisinage proche de cette liaison.

Les expressions de la fonction répulsive $f_r(r_{ij})$ et attractive $f_a(r_{ij})$ sont communes pour tous les potentiels de Tersoff (Tersoff, 1986, 1988, 1989) et se présentent sous forme des potentiels de Morse comme suit :

$$f_r(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) \quad (2.62)$$

$$f_a(r_{ij}) = B \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \quad (2.63)$$

Où A, B, λ_1 et λ_2 sont des paramètres du potentiel qui diffère d'une version à l'autre.

Le travail fait par Tersoff entre 1986 et 1988 se focalise sur l'amélioration du terme d'ordre de liaison B_{ij} . Dans la première version du potentiel de Tersoff (Tersoff, 1986), le terme d'ordre de liaison B_{ij} (équation 2.64) est une fonction décroissante du nombre de liaisons influant la liaison i-j, de la force de ces liaisons ainsi que des cosinus des angles entre la liaison i-j et ces liaisons.

$$B_{ij} = B_0 \exp\left(\frac{-Z_{ij}}{b}\right) \quad (2.64)$$

$$Z_{ij} = \sum_{k \neq i,j} \left[\frac{w(r_{ik})}{w(r_{ij})} \right]^n \times [c + \exp(-d \cos \theta_{ijk})]^{-1} \quad (2.65)$$

$$w(r) = f_c(r) \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.66)$$

Cela veut dire que, plus le nombre des voisins qui gênent la liaison i-j est important, plus le terme B_{ij} est faible, et donc l'attraction entre l'atome i et j est moindre. En revanche, si

l'atome i et j ne sont reliés à aucun voisin alors le terme B_{ij} est maximum et l'attraction entre les atomes i et j est forte (voir Figure 2.9).

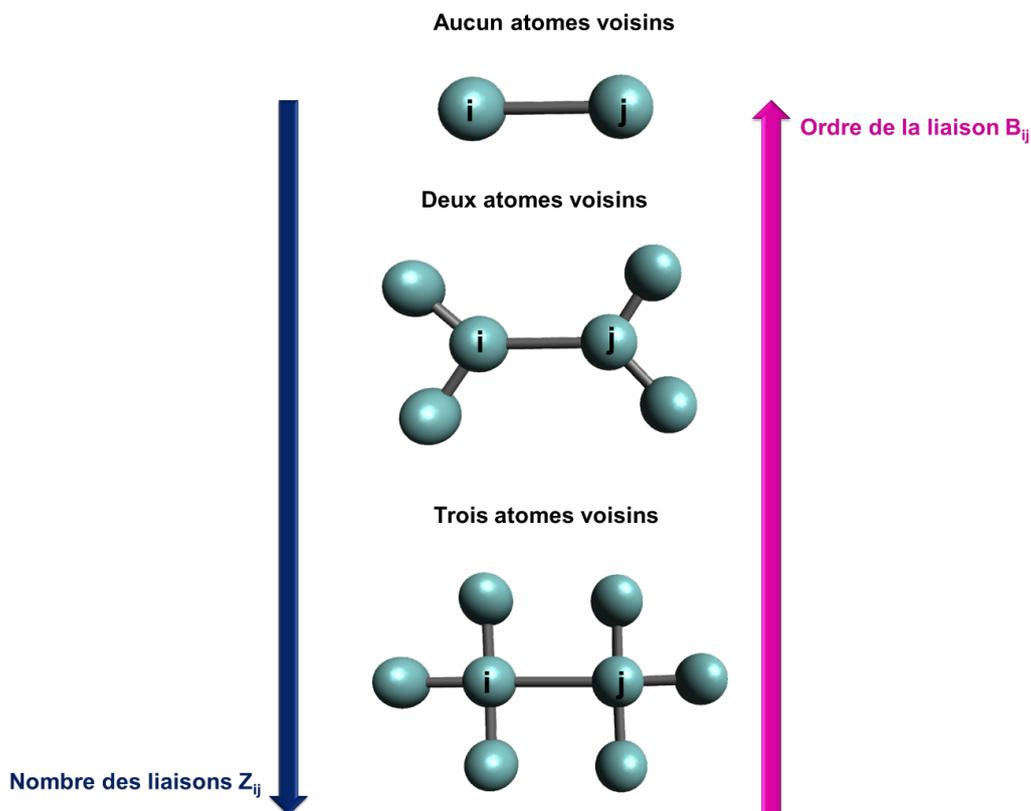


FIGURE 2.9 – Figure illustrant la variation du terme d'ordre de liaison B_{ij} en fonction du nombre des liaisons qui gênent la liaison $i-j$. Plus le nombre des liaisons voisines augmente, plus le terme d'ordre de liaison diminue.

Un des problèmes majeurs du potentiel de Tersoff 1986 réside dans la forme de terme Z_{ij} (c.f équation (2.65)) qui intervient dans l'expression du terme d'ordre de liaison B_{ij} . Ce terme diverge pour une grande valeur de la distance r_{ij} entre les atomes i et j . Ce problème a été discuté par Dodson (Dodson, 1987) qui à son tour a modifié le terme Z_{ij} de sorte à garantir la convergence à long distance. En se basant sur les corrections de Dodson, Tersoff a à son tour modifié son potentiel en changeant la forme du terme d'ordre de liaison ainsi que les bases de données utilisées pour ajuster les paramètres du potentiel. L'idée de Tersoff était de modifier le terme B_{ij} de manière à reproduire l'existence d'un minimum d'énergie à une coordination intermédiaire. Pour que cela soit réalisable, il est nécessaire que B_{ij} croît plus rapidement que $z^{-\frac{1}{2}}$ lorsque la coordination décroît pour et tende vers une limite finie à faible coordination. Une forme qui permet de satisfaire ces contraintes est la suivante :

$$B_{ij} = \left(1 + \beta^n \xi_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.67)$$

$$\xi_{ij}^n = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right) \quad (2.68)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos\theta)^2]} \quad (2.69)$$

La version de Tersoff 1988 a été adaptée pour étudier des systèmes covalents homo-atomiques du silicium et du carbone alors que la version de 1989 (Tersoff, 1989) a été appliquée sur des systèmes covalents hétéro-atomiques (C, Si et Ge).

L'annexe C présente une application directe du potentiel de Tersoff et qui permet d'appréhender le concept d'ordre de liaison.

2.3.2.4 Potentiel SREBO

Dans le potentiel de Tersoff, les fonctions de paires sont décrites par un potentiel de type Morse. Cependant, ce type des fonctions sont incapables de décrire simultanément les énergies de liaisons, les distances interatomiques et les constantes de force pour les liaisons carbone-carbone. Par ailleurs, à très courte distance (i.e lorsque la distance interatomique tend vers zéro), ces fonctions de Morse ne divergent pas, ce qui limite la possibilité de modéliser des processus impliquant des collisions atomiques à haute énergie.

Dans cette deuxième génération du potentiel de Brenner (SREBO), les formes des fonctions répulsive et attractive sont modifiées afin de permettre au potentiel SREBO de décrire les propriétés de liaison avec une précision relativement élevée sur une large gamme d'hybridations atomiques. Ces fonctions notées respectivement $f_r(r_{ij})$ et $f_a(r_{ij})$ prennent la forme exponentielle de Born-Mayer, et sont données par les relations suivantes :

$$f_r(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{-\alpha r_{ij}} \quad (2.70)$$

$$f_a(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r_{ij}} \quad (2.71)$$

La fonction électrostatique tronquée en $\frac{1}{r}$ ajouté au terme répulsif garantie que ce terme tend vers l'infini lorsque la distance interatomique tend vers zéro. En outre, la fonction attractive choisie présente une flexibilité suffisante pour s'adapter simultanément à différents paramètres

caractéristiques de liaison qui ne pouvaient pas être simultanément ajustées avec les potentiels impliquant uniquement des fonctions attractive et répulsive de type Morse utilisées précédemment par Tersoff, e.g. longueurs de liaison, énergies et constantes des forces. Ces termes de Born-Mayer ont été ajustés en utilisant les longueurs de liaisons, les énergies et les constantes de forces de diverses structures connues, comme les chaînes linéaires de carbone (alcynes), les structures de graphite et le diamant.

Comme dans le cas des potentiels discutés précédemment, une fonction de coupure $f_c(r_{ij})$ est utilisée pour que les interactions ne soient effectives qu'avec les plus proches voisins dans le calcul de l'énergie potentielle. La forme de $f_c(r_{ij})$ est similaire à celle utilisée par Tersoff 1989 (Tersoff, 1989).

Le terme d'ordre de liaison B_{ij} est très différent de celui utilisé dans le potentiel de Tersoff et de la première génération du potentiel de Brenner (Brenner, 1990). Dans SREBO, ce terme est formé de plusieurs sous-termes qui rendent compte de la coordination locale, des angles de liaison, du caractère radicalaire, de la conjugaison, et de l'angle dièdre pour les doubles liaisons carbone-carbone C-C. Il s'exprime comme suit :

$$\overline{B}_{ij} = \frac{1}{2} \left[B_{ij}^{\sigma-\pi} + B_{ji}^{\sigma-\pi} \right] + B_{ij}^{\pi} \quad (2.72)$$

Les valeurs des fonctions $B_{ij}^{\sigma-\pi}$ et $B_{ji}^{\sigma-\pi}$ reflètent les degrés de recouvrements entre les orbitales σ et π . Elles dépendent des coordinations locales et des angles de liaison entre les liaisons i-j et i-k. Ce terme est donné par l'équation suivante :

$$B_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_c^{ik}(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.73)$$

La fonction P_{ij} représente une fonction de spline bicubique à deux variables envisagées comme des « corrections » de la fonction d'ordre analytique des liaisons à l'état solide qui sont nécessaires pour modéliser avec précision les énergies des liaisons moléculaires. La fonction $G(\cos(\theta_{ijk}))$ module la contribution apportée par les plus proches voisins à l'ordre de liaison en fonction du cosinus de l'angle formé par les liaisons i-j et i-k. N_i^C et N_i^H sont respectivement le nombre d'atomes de carbone et hydrogène voisins de l'atome i. Ils sont donnés par :

$$N_i^C = \sum_{k(\neq i,j)}^{\text{atome de carbone}} f_c^{ik}(r_{ik}) \quad (2.74)$$

$$N_i^H = \sum_{l(\neq i,j)}^{\text{atomes d'hydrogène}} f_c^{il}(r_{il}) \quad (2.75)$$

Le terme B_{ij}^π s'écrit comme une somme de deux termes π_{ij}^{RC} et b_{ij}^{DH} .

$$B_{ij}^\pi = \pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (2.76)$$

$$\pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \quad (2.77)$$

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[\sum_{k(\neq i,j)} \sum_{j(\neq i,j)} (1 - (\cos\theta_{ijkl})^2) f_c^{ik}(r_{ik}) f_c^{jl}(r_{jl}) \right] \quad (2.78)$$

Le terme π_{ij}^{RC} représente l'influence de la présence d'un radical et des effets de conjugaisons de liaisons π sur les énergies des liaisons. Ce terme est nécessaire pour décrire correctement les structures radicalaires telles que les lacunes dans le diamant, et pour tenir compte des effets non locaux de conjugaison tels que ceux qui régissent les différentes propriétés des liaisons carbone-carbone dans le graphite et le benzène par exemple (Figure 2.10). $F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$ et $T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$ sont des fonctions de spline cubiques à trois variables. Les valeurs discrètes de la fonction définie par l'équation (2.77) sont choisies pour s'adapter aux énergies des structures statiques et des splines tricubiques sont utilisées pour interpoler entre ces valeurs.

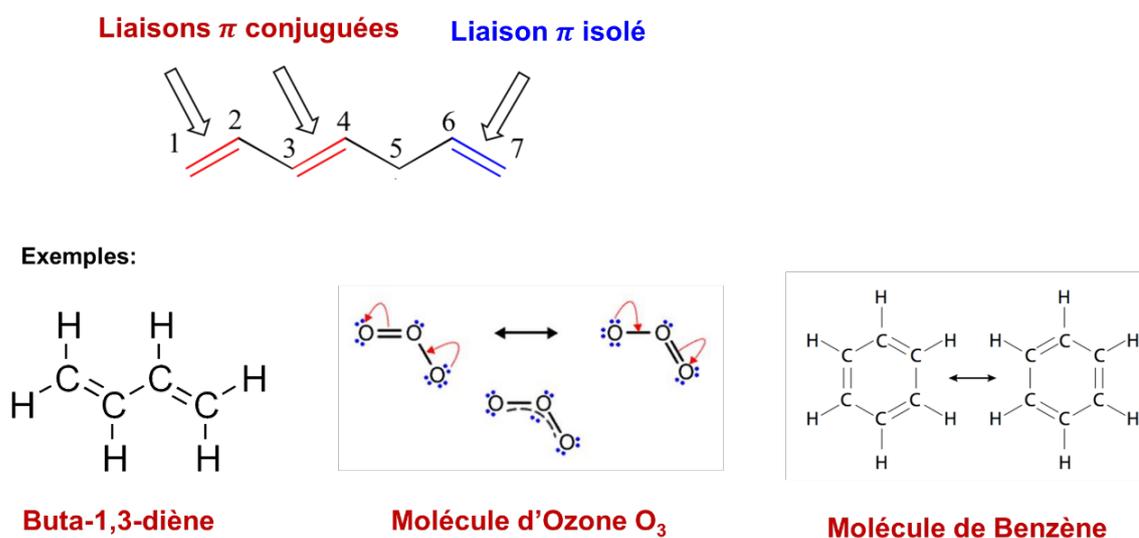


FIGURE 2.10 – Exemples des liaisons covalentes conjuguées.

Le terme b_{ij}^{DH} est un terme de liaison dièdre (c.f. Figure 2.11), ce terme non inclus dans le modèle de Tersoff, permet de décrire les forces de rotation ou torsion des plans dièdre (ij,ik) et (ij,il) autour de l'axe de la liaison ij.

Plus de détails sur ces fonctions se trouvent dans la référence (Brenner et al., 2002). Les paramètres du potentiel SREBO spécifiques pour décrire les liaisons C–C sont donnés dans le Tableau 3.3.5.1.

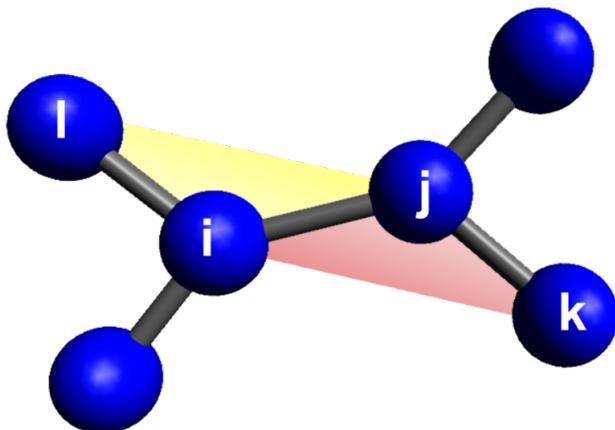


FIGURE 2.11 – L'angle dièdre entre les deux plans (\vec{i}_j, \vec{i}_k) et (\vec{i}_j, \vec{i}_l) détermine l'énergie de torsion de la chaîne $C_l-C_i-C_j-C_k$ qui relie l'atome k à son troisième plus proche voisin.

$B_1 = 12388.79197798 \text{ eV}$	$\beta_1 = 4.7204523127 \text{ \AA}^{-1}$	$Q = 0.3134602960833 \text{ \AA}$
$B_2 = 17.56740646509 \text{ eV}$	$\beta_2 = 1.4332132499 \text{ \AA}^{-1}$	$A = 10953.544162170 \text{ eV}$
$B_3 = 30.71493208065 \text{ eV}$	$\beta_3 = 1.3826912506 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha = 4.7465390606595 \text{ \AA}^{-1}$
$D_{min} = 1.7 \text{ \AA}$	$D_{max} = 2.0 \text{ \AA}$	

Tableau 2.1 – Tableau montrant les paramètres du potentiel SREBO pour les liaisons C–C (Brenner et al., 2002).

2.4 Simulateur de dynamique moléculaire : LAMMPS

Les simulations dans cette thèse ont été réalisées en utilisant le logiciel open source LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1995). C'est un logiciel gratuit écrit en langage C++, développé depuis les années 1990 par les chercheurs des laboratoires Sandia National pour les simulations de dynamique moléculaire classique

et il a été rendu public pour la première fois en 2004. Il est fondé sur une intégration des équations newtoniennes du mouvement pour l'ensemble des atomes, des molécules ou des particules macroscopiques qui interagissent entre elles via des forces dérivant des potentiels à courte ou longue portée. Il est donc utilisé pour simuler des systèmes atomiques, biologiques, métalliques, polymères et granulaire avec un nombre de particules allant jusqu'à plusieurs milliards.

Ce programme peut être exécuté sur des machines de bureau ne possédant qu'un seul processeur, mais aussi en parallèle, notamment sur des supercalculateurs, lorsque la simulation le nécessite. Pour le fonctionnement en parallèle LAMMPS utilise la librairie MPI (*Message Passing Interface*) qui est un standard de communication qui permet d'exécuter un code avec plusieurs cœurs dès le lancement du programme. Pour le faire, le domaine global de la simulation est divisé en sous domaines locaux sur plusieurs cœurs. Chacun des cœurs travaille sur son propre sous domaine en parallèle avec les autres. Cela signifie qu'aucun cœur n'a accès aux données calculés par le cœur voisins, mais en revanche ces cœurs peuvent se communiquer entre eux et stockent les différentes données concernant les atomes aux frontières leurs sous-domaines afin d'assurer une intégration correcte des équations du mouvement.

Dans LAMMPS, le lancement d'une simulation se fait à travers un script d'entrée dans lequel sont définis les différents paramètres utilisés dans la simulation (e.g. système d'unités, dimension et taille de la boîte de simulation, pas de temps, conditions initiales des positions et des vitesses, les potentiels utilisés, etc). Sont également définis les propriétés et les paramètres à exporter à différents pas de temps dans les fichiers de sorties (par défaut, « log.lammps » et « dump »). Ces fichiers de sorties regroupent les propriétés thermodynamiques, structurales et énergétiques du système étudié. Malgré sa large bibliothèque qui intègre un grand nombre des commandes, les utilisateurs du LAMMPS peuvent développer leurs propres commandes selon leurs objectifs et besoins. Ce logiciel développé depuis longtemps continue à être maintenu et amélioré par Steve Plimpton et ses collaborateurs dans le but d'augmenter son efficacité pour étudier une diversité de systèmes.

Dans la suite, nous présentons premièrement les différentes versions du LAMMPS utilisés dans ce travail de thèse, puis nous décrivons la structure d'un script d'entrée dans LAMMPS, en détaillant les différentes étapes importantes. Nous montrons ensuite les différents types de

sorties obtenus à la fin de la simulation de DM avec LAMMPS.

2.4.1 Versions du LAMMPS

Depuis la première version en 2004, LAMMPS a été considérablement amélioré et de nouvelles fonctionnalités ont été ajoutées et plusieurs bugs ont été fixés. Aujourd'hui, plus de trentaine des versions stables du LAMMPS ont été publiées. Nous avons utilisé trois versions du LAMMPS : 16 Mar 2018, 22 Aug 2018 et 3 Mar 2020. Entre la version de 16 Mar 2018 et 3 Mar 2020, quatre versions stables ont été publiées. À chaque mise à jour du LAMMPS, nous avons effectué des tests de vérifications pour être sûr que les changements effectués ne modifient pas nos résultats. En particulier, nous sommes focalisés sur les changements qui ont lieu au niveau du potentiel REBO. Nous avons remarqué que pour la version du 3 Mar 2020, le fichier des paramètres du potentiel REBO a été modifié pour prendre en compte plus précisément les paramètres tels que cités dans les travaux de ?. La différence entre le nouvel et l'ancien fichier des paramètres se voit au niveau des valeurs des splines ajustées qui sont légèrement différentes entre ces deux versions. Malgré cette légère différence, ces deux fichiers donnent dans la majorité des cas les mêmes forces, mêmes énergies et moyennes statistiques comme mentionné dans la documentation du LAMMPS. Pour confirmer, nous avons réalisé des simulations de collage d'atomes sur des clusters. Les valeurs des énergies obtenues en utilisant l'ancien et le nouveau jeux de paramètres sont être exactement les mêmes.

À noter que pour les versions du LAMMPS qui précèdent la version du 15 May 2019, les potentiels SREBO et AIREBO partagent le même fichier des paramètres « CH.airebo ». Ces deux potentiels ne sont pas pour autant identiques parce que le potentiel AIREBO contient deux termes (le terme de liaison à longue portée décrit par le potentiel de Lennard-Jones et le terme de torsion) qui sont négligés dans le potentiel SREBO. À partir de la version du 15 May 2019, le potentiel SREBO utilise son propre fichier des paramètres nommé « CH.rebo ».

2.4.2 Structure d'un script dans LAMMPS

Un script d'entrée de LAMMPS se compose d'une succession de commandes prédéfinies et se décompose en plusieurs parties :

1. Initiation

Cette étape consiste à définir les paramètres initiaux de la simulation comme le type d'unité, le style d'atomes, les conditions aux limites périodiques. Le choix de chaque

paramètre dépend de la nature des systèmes étudiés, des objectifs de l'utilisateur et parfois imposé par le choix du potentiel interatomique utilisé. Dans notre travail de thèse, nous sommes focalisés à l'étude des systèmes atomiques, ce qui permet de justifier notre choix du style d'atomes "Charge" qui permet de simuler un système des atomes qui peuvent être chargés ou neutres. Pour incorporer dans le script, nous utilisons la commande suivante : "atom_style charge". Nous avons choisi d'utiliser le type d'unité "metal", introduit par la commande : "units metal" et qui permet d'obtenir les quantités avec des unités montrées dans le tableau suivant :

Quantités	Unités
Masse	Gramme/mole (g/mole)
Distance	Angströms (Å)
Temps	Picoseconde (ps)
Énergie	Électronvolt (eV)
Vitesse	(Å/ps)
Force	(eV/ Å)

Tableau 2.2 – Unité "metal" dans lammps.

Nous avons utilisé les conditions aux limites périodiques ("boundary p p p") dans toutes les directions dans le cas des simulations dédiées à l'étude de l'abondance et les formes stables des clusters carbonés des tailles bien déterminés afin d'éviter la perte des atomes durant la simulation. Dans le cas des simulations dédiées à l'étude de la probabilité de collage d'un projectile sur un cluster cible, nous avons désactivé les conditions aux limites périodiques ("boundary f f f") dans le but d'éviter le collage d'un projectile qui serait sorti de la boîte de simulation à partir de l'un de ces faces, dans ce cas nous garantissons l'obtention une bonne probabilité de collage.

2. Définition de la boîte de simulation

Dans cette étape, nous définissons premièrement la forme et la taille de la boîte de simulation en utilisant les commandes suivantes : "create_box", "lattice", "region".

Après la définition de la boîte de simulation, une étape importante est la définition de l'état initial du système étudié i.e. l'ensemble des coordonnées et des vitesses initiales de tous les atomes constituant le système. Plusieurs choix existent dans LAMMPS pour définir et générer des atomes. Le premier choix est de générer directement les atomes ou les particules dans le script LAMMPS via la commande : "create_atom" qui nous permet à la fois de définir un atome ou une molécule unique dans une position précise, créer des atomes dans un réseau en remplissant une région définie par un volume géométrique donné ou tout simplement générer d'une manière aléatoire un ensemble des atomes dans la boîte de simulation ou dans une région. Cette méthode a été utilisée dans notre étude de l'abondance et des formes stables pour générer initialement, aléatoirement, un ensemble des atomes dans la boîte de simulation

Un autre choix pour définir l'état initial du système est de lire les coordonnées et les vitesses soit à partir d'un fichier créé à l'extérieur du programme, soit à l'aide d'une simulation précédente en utilisant les commandes "read_data" et "read_restart" respectivement. Pour préparer l'état initial d'un système formé d'un cluster cible et de projectiles, nous avons choisi des clusters cibles initialement dans un état d'énergie potentielle minimale obtenu par nos simulations. Les positions et les vitesses des atomes projectiles sont lues d'après un fichier des coordonnées initialement préparé en utilisant un code Matlab (permettant de s'assurer d'un flux maxwellien). Un script bash génère autant de simulations différentes que d'atomes projectiles. À chaque atome ou groupe d'atome, nous pouvons associer une identité « id » spécifique pour les distinguer lors de la simulation.

3. Définir le potentiel d'interaction et la liste des voisins

Après définition de la topologie des atomes et de la boîte de simulation, une étape principale du script d'entrée dans LAMMPS est de spécifier le potentiel d'interaction. Plusieurs types de potentiels existent dans la librairie de LAMMPS et qui sont appelés via la commande "pair_style". Les paramètres de chaque potentiel sont disponibles en ligne sous forme des fichiers et sont importés et lu dans LAMMPS via la commande "pair_coeff", en spécifiant N arguments supplémentaires après le nom de fichier dans la commande "pair_coeff". Pour les potentiels d'ordre de liaison, une fonction de coupure caractérisée par un rayon de coupure (r_{cut}) limite les interactions entre les atomes voisins i.e. les interactions auront lieu entre les atomes distant de moins ou égale à r_{cut} . Dans LAMMPS la liste des voisins est établie en utilisant la commande « neighbor », qui

permet de définir les paramètres qui affectent la création de la liste des voisins ainsi que le type d'algorithme utilisé pour l'établir. Cette commande permet aussi de définir une distance supplémentaire (nommée « skin » dans LAMMPS) qui s'ajoute à la distance de coupure pour définir la liste des voisins. La valeur par défaut du « skin » dépend du choix des unités dans l'étape précédente, e.g. pour l'unité « metal » la valeur de « skin » égale à 2 Å. La mise à jour de la liste de voisins peut se faire chaque M steps en utilisant la commande " neigh_modify".

4. Réalisation et procédure de simulation

Un certain nombre de paramètres sont ensuite à spécifier. La première chose à fixer dans cette étape est le choix de l'ensemble thermodynamique (commande "fix nve" pour un ensemble micro-canonique par exemple). Nous pouvons ensuite y définir des nouvelles variables nécessaires pour exécuter et à exporter (comme à titre d'exemple les positions et les vitesses de centre de masse d'un cluster ou d'un atome, la température d'un groupe d'atomes, les énergies potentielles et cinétiques d'un groupe d'atomes, etc). Aussi, comme dans nos calculs, un thermostat peut être défini pour contrôler la température du système. Dans notre cas, nous avons choisi un thermostat de Berendsen. Ce choix nous a mené à supprimer le mouvement de translation du centre de masse ainsi que le mouvement de rotation autour de celui-ci à chaque pas de normalisation des vitesses. Cela est faisable dans LAMMPS en utilisant la commande "fix momentum" qui permet de mettre à zéro le moment linéaire et/ou angulaire d'un groupe d'atomes chaque M steps en retirant la vitesse du centre de masse du groupe et/ou la composante de rotation de chaque atome respectivement. Notons que cela n'affecte pas les vitesses relatives de chaque atome.

Un autre paramètre important à définir dans cette étape est également le pas de temps ainsi que le nombre d'itérations nécessaires (fixé en utilisant la commande « run »).

2.4.3 Fichiers de sorties dans LAMMPS

Quatre types de sortie sont disponibles dans LAMMPS : les données thermodynamiques stockées dans le fichier « log.lammps », les propriétés structurales et dynamiques stockés dans les fichiers « dump », les quantités spécifiés par l'utilisateur dans des variables et qui sont enregistrés dans des fichiers d'extensions « .dat », et les fichiers de redémarrage.

1. Les fichiers de type « log.lammps »

Ces types des fichiers regroupent tous les propriétés thermodynamiques du système comme entre autres l'énergie cinétique, l'énergie potentielle, l'énergie totale du système, la température qui est calculée en divisant l'énergie cinétique par le nombre de degrés de liberté multiplié par la constante de Boltzmann. Ces propriétés sont stockées périodiquement après un temps d'export " $t_{exp} = N_{exp} \times \Delta t$ ", où N_{exp} est le nombre des pas d'export et Δt est le pas de temps. Le nombre des pas d'export est introduit par l'utilisateur en utilisant la commande "thermo N_{exp} ". En plus des propriétés thermodynamiques, nous trouvons à la fin du fichier « log.lammps » toutes les informations techniques concernant les statistiques de la mémoire et les temps d'exécution CPU.

2. Les fichiers de type « dump »

Ces fichiers de sorties contiennent les propriétés structurales et dynamiques de tous les atomes dans le système e.g. les types des atomes, les positions, les vitesses, les identités des atomes « id », la charge des atomes, la masse de chaque atome, les forces, ainsi que d'autres propriétés physiques par atomes calculés en utilisant les commandes « fix », « variable » et « compute » comme les énergies cinétiques et potentielles par atome, le nombre de coordinations de chaque atome, etc. Comme les fichiers « log.lammps », ces fichiers sont fréquemment enregistrés durant la simulation après certain pas d'export qui peut être identique ou non au pas d'export des fichiers « log.lammps ». Ces fichiers peuvent être lus par des programmes extérieurs (e.g. Ovito) pour visualiser l'état du système durant la simulation.

3. Les fichiers de type « .dat »

Durant la simulation l'utilisateur peut calculer plusieurs propriétés physiques du système en utilisant les commandes « variable » et « compute » qui seront stockés dans des fichiers data séparables en utilisant la commande « fix print ». Parmi ces propriétés, nous pouvons citer par exemple la position et la vitesse du centre de masse d'un atome ou d'un cluster, la distance entre les centres de masse de deux clusters, énergie cinétique de translation du centre de masse, la température d'un atome, etc.

4. Les fichiers de redémarrage « restart »

Ces fichiers sont au format binaire et contiennent l'état de la simulation (position, vitesse) à instant donné. Ils sont très utiles pour redémarrer une simulation par exemple à la fin d'une phase de chauffe ou pour simuler plusieurs lancers différents d'atomes sur une même structure initialement optimisée.

2.4.4 Post traitement des résultats de LAMMPS

Pour analyser ces fichiers et remonter aux résultats, des étapes de post-traitement sont souvent nécessaires. Les outils de post traitement dans LAMMPS sont limités ce qui poussent les utilisateurs à développer leurs propres codes pour extraire ou convertir les données en un format d'entrée pour d'autres logiciels de visualisation. Dans ce travail, plusieurs scripts de post traitement ont été écrits en OCTAVE (Eaton et al., 1997) ou en shell UNIX. De plus deux logiciels de visualisation ont été utilisés dans cette thèse : OVITO (Stukowski, 2010) et Avogadro (Hanwell et al., 2012) et qui sont des logiciels gratuits et disponibles en ligne. OVITO permet de lire directement les fichiers « dump » et donc de traduire les coordonnées atomiques d'un système en une représentation graphique de l'état du système durant la simulation ce qui nous permet de suivre facilement la variation de la structure dans le temps ainsi que la détermination de la forme finale de la structure obtenue. Nous pouvons y suivre la variation des énergies de chaque atome dans le système en utilisant des barres de couleurs. Plusieurs propriétés structurales sont directement accessibles dans OVITO, par exemple, la fonction de distribution radiale, des histogrammes montrant la variation des longueurs de liaisons dans une structure, etc. Avogadro est un logiciel de visualisation des molécules en trois dimensions et permet de construire rapidement une molécule ou structure et d'en ressortir les positions des atomes sous forme d'un fichier d'entrée (à utiliser comme état initial dans LAMMPS). Les fichiers « dump » ne sont pas directement lu dans Avogadro, une conversion des fichiers « dump » en un fichier d'extension « .xyz » est nécessaire. Une méthode de le faire c'est de coder une simple script en OCTAVE qui permet de lire un fichier « dump » et d'extraire les coordonnées, les vitesses ainsi que d'autres propriétés importantes des atomes et puis les stockés dans un fichier de type « .xyz ». Un avantage d'Avogadro par rapport à OVITO, c'est qu'il permet de distinguer les défauts présents dans la structure en donnant à chaque type de défaut une couleur différent de l'autre, ce qui facilite la visualisation des défauts structuraux surtout dans les structures planes.

La majorité des post traitements sont faits en utilisant le logiciel OVITO, mais pour des raisons esthétiques, les images des structures finales présentes dans les chapitres qui suivent sont réalisées avec le logiciel Avogadro.

2.5 Conclusion

Les aspects fondamentaux et méthodologiques de la dynamique moléculaire ont été discutés dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous avons présenté les idées de base de la dynamique moléculaire en détaillant les différents algorithmes d'intégration de l'équation de mouvement de Newton. Nous avons discuté deux critères de choix de pas d'intégration ainsi que l'importance d'utilisation des conditions aux limites périodiques.

Dans la suite, nous avons discuté les différents types d'ensembles thermodynamiques accessibles par dynamique moléculaire. Cette discussion nous a mené à introduire la notion de thermostat utilisé pour asservir la température. Le choix d'un type de thermostat est fixé par la nature de l'application et l'ensemble à simuler. Pour étudier la stabilité structurale des clusters de carbone soumis à des rampes de température, nous avons décidé de travailler dans un ensemble intermédiaire entre l'ensemble canonique et micro-canonique et qui est accessible via le thermostat de Berendsen. Ce choix est justifié car il faut autoriser des oscillations de température permettant au système de naviguer entre les états afin de trouver l'état d'énergie le plus minimale à l'équilibre.

La comparaison des avantages et inconvénients des différents potentiels nous a conduits, compte tenu des objets étudiés (clusters de carbones) à adopter le potentiel SREBO qui offre une bonne description des interactions mises en jeu dans ces systèmes pour un temps de simulation raisonnable.

Dans la dernière partie, nous avons présenté le code numérique LAMMPS utilisé pour réaliser les calculs, en détaillant les différentes étapes d'un script d'entrée pour lancer une simulation ainsi que les formes des fichiers de sorties obtenus à la fin de la simulation.

Dans ce travail de thèse, nous utiliserons la DM pour répondre à deux objectifs scientifiques :

1. La détermination de l'abondance statistique de différents classes d'isomères sous différentes conditions de température et la recherche des isomères les plus stables.
2. L'étude de la dynamique des interactions atome-cluster pour remonter aux données de base pour la cinétique réactionnelle (e.g. section efficace de collage, probabilité de

réaction, etc). Les études liées à ces deux objectifs font l'objet des deux prochains chapitres.

ABONDANCE STATISTIQUE ET STRUCTURE STABLE DES CLUSTERS CARBONÉS C_n

La connaissance de l'abondance des différents isomères pour chaque taille de cluster dans des conditions de non-équilibre est un paramètre important pour la compréhension de la formation des nanoparticules et de la corrélation entre les caractéristiques structurelles et fonctionnelles de ces nanoparticules. C'est l'objectif que nous abordons dans ce chapitre, à travers des simulations de dynamique moléculaire dont les grands principes ont été présentés dans le chapitre 2, où nous nous intéressons à l'abondance statistique des différents isomères pour des tailles de clusters de carbone intermédiaires (c'est-à-dire, nombre de carbones compris entre 10 et 54 atomes) dans des conditions de non-équilibre caractérisées par des cycles de température impliquant une forte phase de chauffage, une phase de température constante et une phase de refroidissement.

Le chapitre comprend trois grandes parties :

La première partie, section 3.1, correspond à une description détaillée du modèle et de la méthode de condensation-recuit combinés CRC (de l'anglais Combined Condensation Annealing method CCA) en précisant le rôle de chaque phase dans ce cycle de température.

La deuxième partie, section 3.2, présente les choix des paramètres de simulation. L'objectif de cette partie est l'étude de la sensibilité et la validation des paramètres utilisés pour réaliser les simulations de dynamique moléculaires dans LAMMPS et plus précisément les paramètres

des cycles de condensation et de recuit : la température de recuit, la vitesse de recuit ainsi que les durées de chaque phase thermique.

La troisième partie, section 3.3, est consacrée aux résultats obtenus et leur validation par des comparaisons avec la littérature. Nous commençons la partie par analyser les différentes structures carbonées obtenues durant les cycles CRC ainsi que l'abondance des différents isomères pour quatre tailles de clusters différentes. Nous présentons ensuite l'impact de la température de recuit sur l'abondance de ces isomères. Enfin, nous discutons les différentes formes stables obtenues pour une large gamme de taille des clusters ($n=2-54$ atomes de carbone).

3.1 Modèle et méthode de simulation

Dans cette partie, une description de la méthode de CRC est présentée en premier temps. Ensuite, les différents types des isomères qui peuvent être obtenus par cette méthode ainsi que le rôle de chaque phase dans cette méthode sont illustrés par des exemples. Enfin, le modèle de simulation de dynamique moléculaire adopté par nos simulations dans LAMMPS est présenté.

3.1.1 Méthode de condensation et de recuit combinés CRC

La méthode de condensation-recuit combinés CRC est une méthode d'optimisation basée sur des cycles combinés de condensation et de recuit. Cette méthode de dynamique moléculaire utilisée dans cette thèse est une combinaison entre celle utilisée pour étudier la condensation des atomes de carbone libre dans les références (Gao et al., 2007; Xiu-Fang et al., 2008; Yamaguchi and Maruyama, 1998) et celle de recuit simulé utilisée dans (Ballone and Milani, 1990; Maruyama and Yamaguchi, 1998) pour étudier la transformation d'un cluster de carbone imparfait en un cluster parfait.

Dans cette méthode, un nombre donné d'atomes de carbone libres à basse température T_{min} sont initialement positionnés aléatoirement dans une boîte de simulation. Ces atomes, qui subissent une condensation rapide, sont soumis d'abord (i) à un échauffement jusqu'à une température T_{max} pendant un temps τ_h et avec une vitesse de chauffe R_H , puis (ii) à une phase de régime de température constante RTC à cette température d'une durée τ_{RTC} pendant laquelle la structure carbonée obtenue à la fin de la phase de chauffage se relaxe

encore et (iii) finalement à une phase de refroidissement d'une durée τ_c et une vitesse de refroidissement R_c pendant laquelle la température de la structure carbonée diminue de nouveau jusqu'à T_{min} . Une variation typique de temps et de la température utilisée dans les présentes simulations CRC est représentée sur la Figure 3.1. Au cours de ce cycle de CRC, la dynamique du système d'atomes est suivie par des équations de Newton classiques comme présenté dans le chapitre 2.

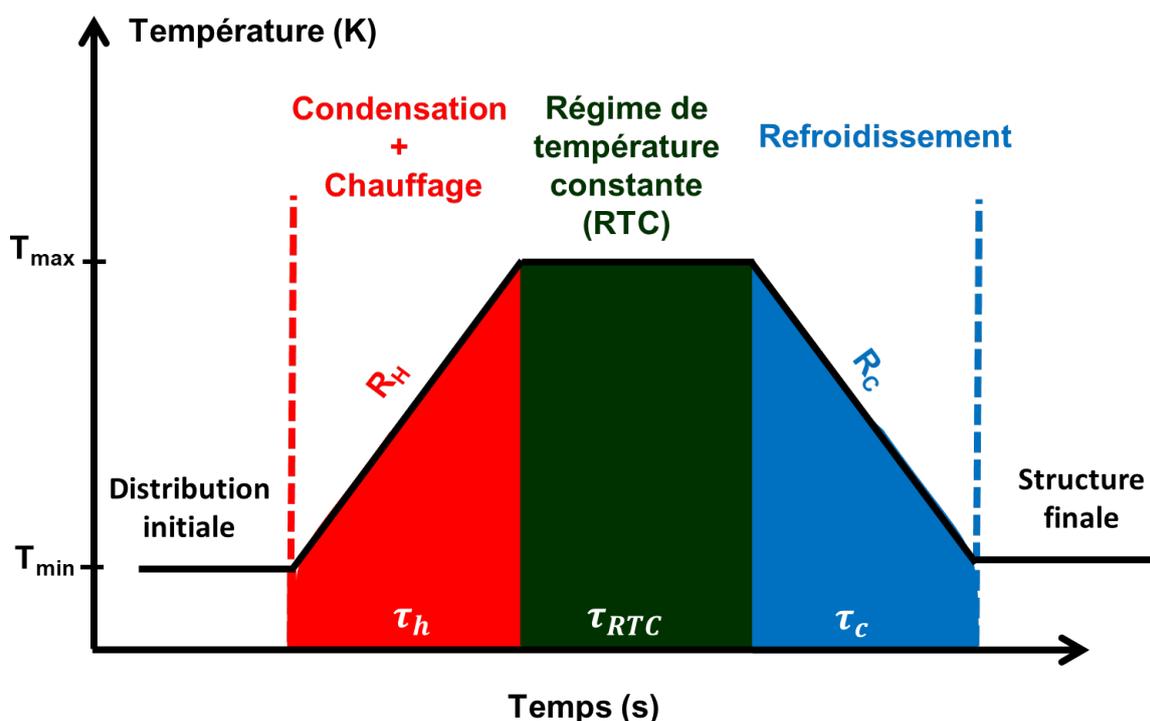


FIGURE 3.1 – Diagramme représentatif des trois étapes essentielles de la méthode de condensation-recuit combinés (CRC).

3.1.2 Groupes structuraux des clusters carbonés

Dans cette section, nous définissons les différents groupes structuraux des isomères de carbone pris en compte dans ce travail de thèse.

Une grande variété d'isomères de carbone peut être obtenue à la fin de la simulation CRC, notamment pour les clusters de grande taille. Les isomères typiques des systèmes de petite taille (i.e. les systèmes contenant moins que 20 atomes de carbone) sont présentés sur la Figure 3.2 et retrouvés dans la littérature (Jones, 1999; Jones and Seifert, 1997). La structure linéaire représente un enchainement linéaire des atomes de carbone liés par des liaisons covalentes (cf. Figure 3.2 (a)). D'autres isomères en forme de chaînes cycliques : monocycles,

bicycles, tricycles et tetra-cycles existent aussi dans les cas des petits systèmes (cf. Figure 3.2 (b, c, d, e)).

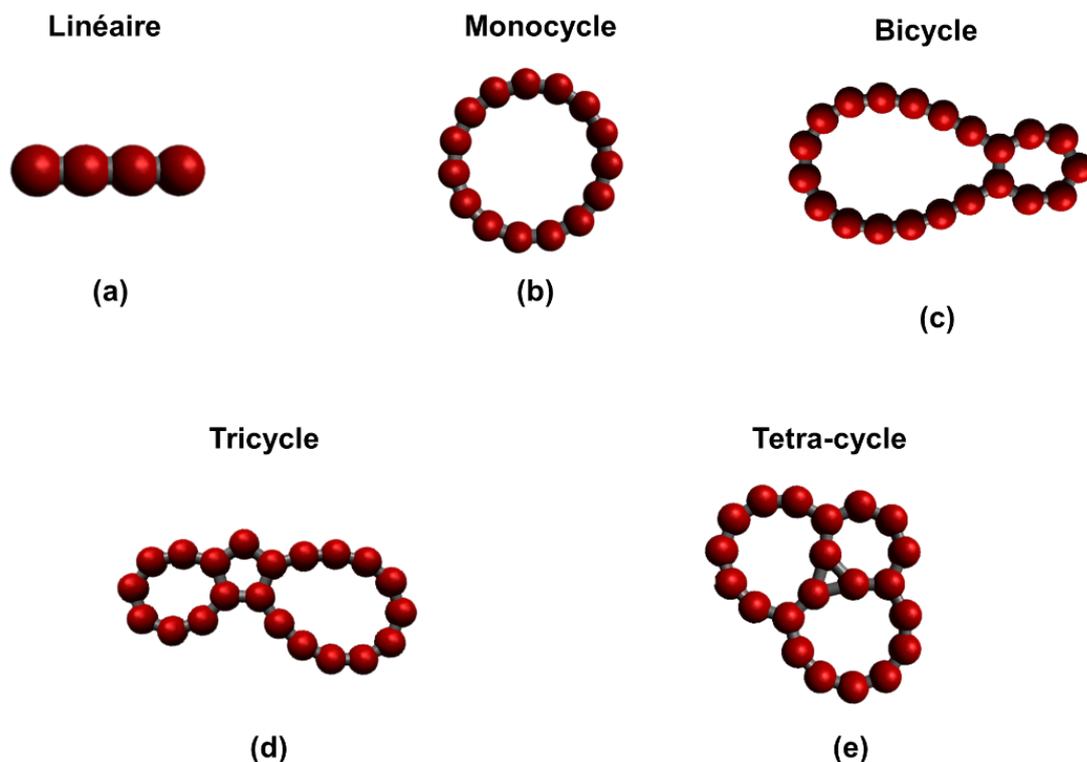


FIGURE 3.2 – Les formes typiques des isomères obtenues pour les petites tailles de clusters.

L'augmentation de la taille du système implique une augmentation importante du nombre d'isomères. Gao et al. (Gao et al., 2007) ont montré en réalisant un recuit simulé par dynamique moléculaire que le spectre d'isomères du carbone C_{36} contient 411 isomères parmi lesquels la cage D_{6h} est la plus stable, c'est-à-dire l'isomère qui possède l'énergie potentielle minimale à $T=0$ K. Avec la même méthode de DM, Xiu-Fang et al. (Xiu-Fang et al., 2008) ont identifié 272 isomères pour le carbone C_{30} et 297 isomères pour C_{31} . Notons que dans ces deux travaux les isomères sont réparties sur cinq grands groupes : cage fermée (fullerène-like), cage ouverte, plan de graphène, bowl et forme irrégulière. À l'intérieur de chaque groupe, des sous-groupes différenciant les isomères appartenant au même groupe initial sont présentés. La classification en sous-groupes est basée sur une faible variation en énergie (de l'ordre de 10^{-3} ou 10^{-4} eV/atomes) et une faible différence en structure qui se traduit par l'existence ou l'absence de défauts dans la structure (différents nombres des hexagones, pentagones et heptagones dans une structure en cage, ou différentes formes et/ou différents positions des défauts dans une feuille de graphène). Dans des situations pratiques d'élaboration ou de traitement des nanostructures carbonées, les températures sont importantes (1000 - 3000K) et

les structures présentant de si faible différence d'énergie devraient coexister.

Notez cependant qu'une telle information très détaillée n'est pas nécessaire lorsqu'on s'intéresse aux effets physiques ou aux paramètres où les petites différences structurales entre les isomères appartenant à la même classe ne jouent aucun rôle. C'est notamment le cas lorsqu'on s'intéresse à la cinétique de la coagulation par exemple. Deux isomères d'un cluster présentant des structures très proches montreraient probablement des cinétiques très similaires. En revanche, les processus de coagulation opposés de C ou C₂ avec deux clusters de même taille mais appartenant à des classes différentes, par exemple, du type 2D-graphène et de type cage, montreraient probablement des cinétiques assez différentes.

Dans notre étude statistique, nous nous intéressons à l'abondance des isomères appartenant à des groupes structuraux bien définis sans détailler les abondances des isomères engendrés au sein du même groupe et cela afin de rendre possible le traitement d'une large gamme de taille de clusters. Pour les systèmes de grande taille, nous différencions donc six groupes structuraux : 2D-Graphène (plan), 2D-polycycliques, 3D-polycycliques, bowl, cages ouvertes et cages fermées (fullerènes). Les structures typiques appartenant à ces groupes sont illustrées sur la Figure 3.3.

Les clusters 2D du type graphène sont essentiellement constitués de cycles hexagonaux coplanaires avec des défauts constitués de 1 à 3 cycles à 5 et/ou 7 carbones, i.e., pentagone et/ou d'heptagones, généralement situés au bord du cluster (cf. Figure 3.3 (a)). Les groupes 2D polycycliques comprennent tous les clusters constitués de cycles coplanaires qui sont différents du 2D graphène comme clusters (cf. Figure 3.3 (b)). Les clusters 3D polycycliques sont constitués de cycles non-planaires (cf. Figure 3.3 (c)). Le groupe de bowls comprend des clusters en forme de calottes sphériques (cf. Figure 3.3 (d)). Les groupes à cage fermée comprennent des clusters de cages qui contiennent essentiellement de l'hexagone et du pentagone, avec éventuellement peu de défauts (cf. Figure 3.3 (f)), et sont généralement appelés fullerènes classiques ou non classiques en fonction du nombre de pentagones et hexagones qu'ils contiennent. Les fullerènes classiques sont définis comme des cages de carbone fermées C_n contenant 12 pentagones et $(\frac{n}{2}-10)$ hexagones (Gan et al., 2009) et comme présenté en détails dans le chapitre 1. Les fullerènes non classiques sont définis comme des cages contenant un nombre de pentagones différent de 12 et/ou un ou plusieurs défauts tels que des heptagones ou des carrés (Gan et al., 2009; Xiu-Fang et al., 2008; Tang

et al., 2011).

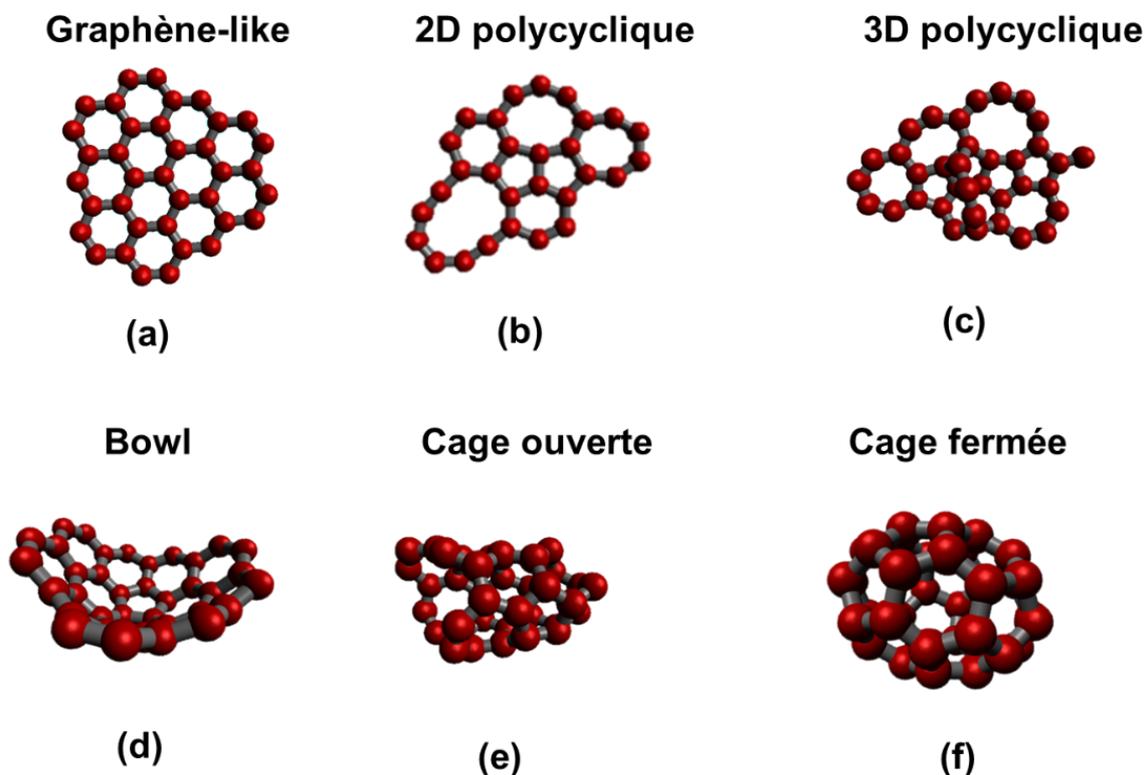


FIGURE 3.3 – Les six groupes structuraux pris en compte dans notre étude statistique.

Il convient de mentionner que la classification adoptée dans ce travail implique que le grand nombre de fullerènes classiques et non classiques qui existent pour les clusters de grande taille, tels que ceux rapportés dans la référence (Tang et al., 2011) ont été regroupés sous la même classe d'isomères, c'est-à-dire, groupe des cages fermées. De même, les nombreux isomères 2D de type graphène tels que ceux rapportés dans la référence (Kosimov et al., 2010) ont été regroupés dans la classe 2D du type graphène. Une telle description simplifiée en six classes permet de limiter le nombre de lancers initiaux différents puisque nous cherchons l'occurrence statistique de seulement six états.

3.1.3 Comportement du système pendant le cycle CRC

Dans cette section, nous décrivons l'évolution et le comportement d'un système formé de 36 atomes de carbone pendant un cycle de condensation-recuit combinés en présentant le rôle de chaque phase du cycle.

Deux illustrations typiques de l'évolution de 36 atomes de carbone libres en cluster sous forme 2D-graphène et cage de fullerène sont données dans la Figure 3.4 (a) et la Figure 3.4 (b), respectivement. Certaines des caractéristiques visibles sur ces deux figures ont été observées dans toutes les simulations réalisées dans ce travail, soit environ 1500 simulations.

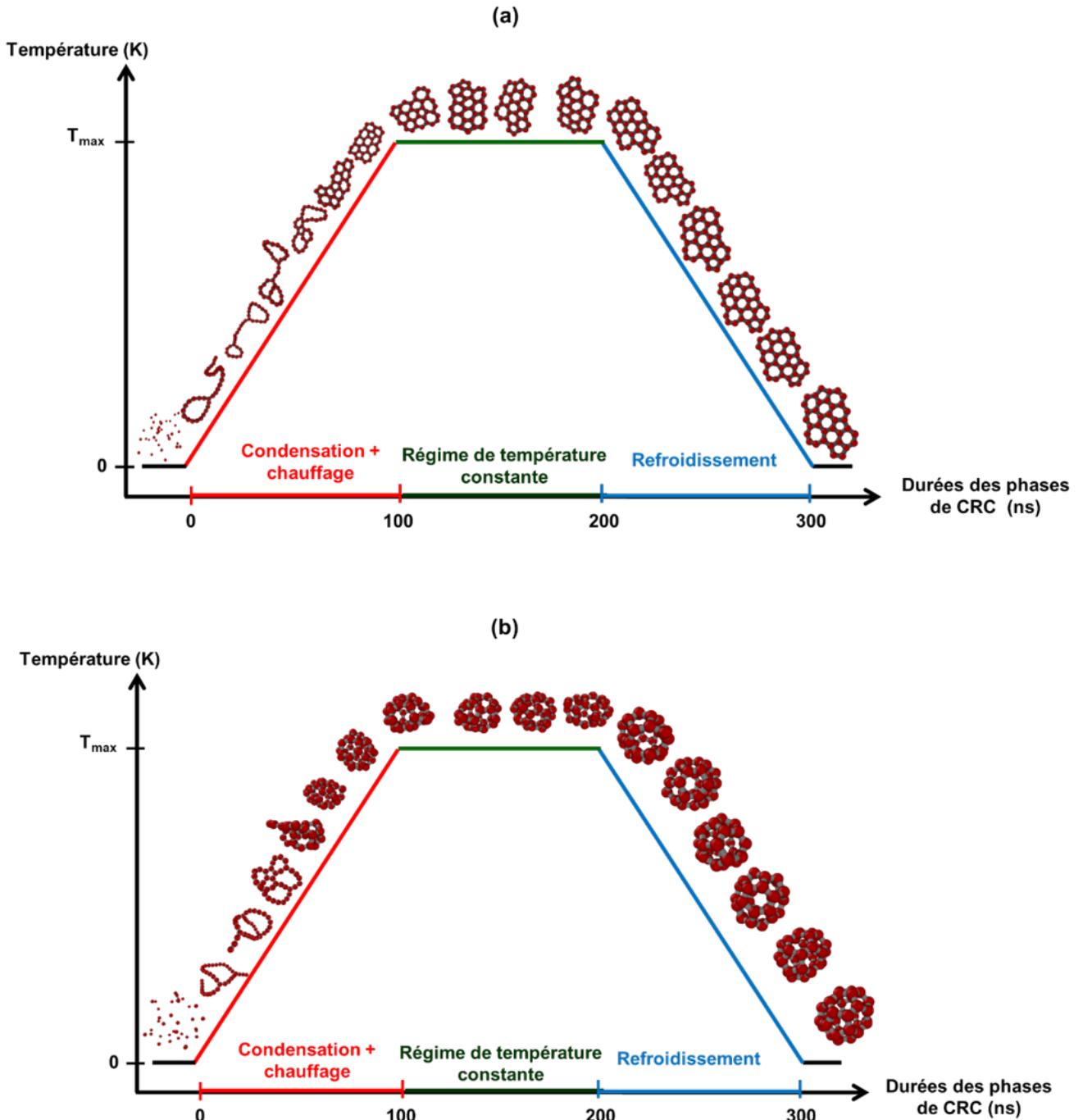


FIGURE 3.4 – Illustration de deux simulations CRC typiques effectuées sur deux distributions spatiales aléatoires de 36 atomes de carbone libres et qui se terminent par la formation d'un cluster 2D en forme de graphène (a) et en cage fermée (b). Les simulations sont effectuées pour $T_{max} = 3000$ K, des durées de chauffage et de refroidissement de 100 ns et une phase RTC de 100 ns.

En effet, nous avons systématiquement observé que le début du processus de condensation se traduit toujours par la formation des clusters polycycliques 2D ou 3D comme montré sur la Figure 3.5 qui décrit l'évolution d'un système avec 36 atomes durant la phase de condensation. A $t = 0$, les 36 atomes de carbone sont placés d'une manière aléatoire dans la boîte de simulation de sorte que la majorité des atomes ne sont pas liés (Figure 3.5 (a)). Après 3 ns, des petits clusters linéaires commencent à se former (C_2 , C_3 et C_4) (Figure 3.5 (b)). Les interactions entre les atomes de carbone résultent des forces d'attraction introduites par le potentiel interatomique. Ces petits clusters interagissent entre eux pour former des chaînes linéaires de taille plus grandes (Figure 3.5 (c)). A $t = 10$ ns, un cluster linéaire formé de 36 atomes apparaît dans la boîte de simulation (Figure 3.5 (d)), ce cluster passe par des états transitoires plus stables et mène à la formation d'un cluster 3D polycyclique (ou parfois 2D polycyclique) à la fin de cette phase de condensation (Figure 3.5 (h)).

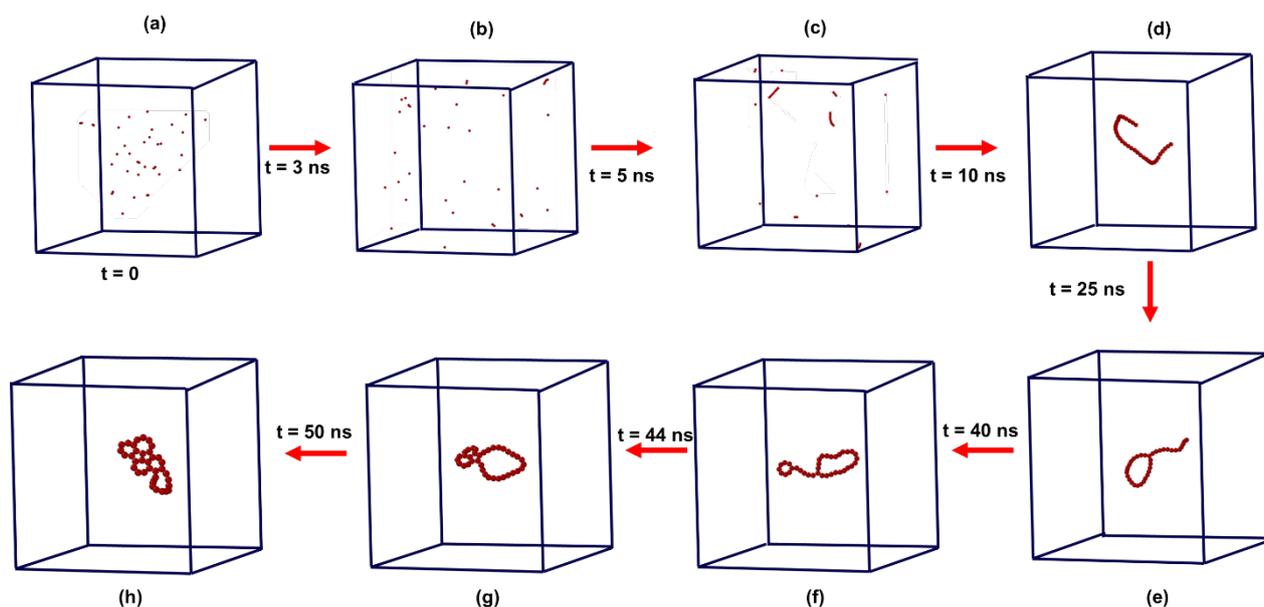


FIGURE 3.5 – Évolution d'un système formé de 36 atomes de carbones pendant la phase de condensation rapide (au début du chauffage).

En augmentant la température jusqu'à T_{max} , le système peut franchir des barrières d'énergie de plus en plus élevées lui donnant ainsi la possibilité d'explorer une région importante de la surface de potentiel et visiter un grand nombre de minima locaux. La structure obtenue à la fin de la phase de condensation et de chauffage appartient à l'un des groupes des isomères des clusters carbonés présentés dans la section précédente. La nature de cette structure dépend à la fois de la température maximale T_{max} et de la vitesse de chauffe R_H choisie, comme sera montré dans la suite de ce chapitre.

Avant de refroidir le système, une phase à température constante RTC est nécessaire pour que la structure puisse relaxer à T_{max} . En réalité, à l'exception de petites modifications au niveau des longueurs de liaisons, on n'observe pas de changement majeur dans la nature de la structure qui évolue légèrement autour d'un état quasi stationnaire durant la phase RTC. Le groupe structural qui résulte d'une simulation donnée est donc toujours obtenu avant la fin de la phase RTC qui dure dans notre cas pendant 100 ns.

Finalement, le système est refroidi à T_{min} (dans notre étude à 0 K) pour assurer l'obtention de la structure ayant l'énergie minimale. Durant cette phase aussi pas de changement au niveau des groupes structuraux obtenus, mais malgré ça ce refroidissement est très efficace et aboutit à une stabilisation supplémentaire du cluster à l'intérieur du même groupe fonctionnel.

L'impact des paramètres d'une simulation CRC sur la forme obtenue et l'abondance de chaque forme est discuté dans les sections suivantes.

3.1.4 Modèle de dynamique moléculaire pour cycles CRC

L'abondance statistique des différents isomères d'un cluster de carbone C_n donné est déterminée en effectuant des simulations CRC qui commencent avec N atomes de carbone qui sont positionnés aléatoirement dans l'espace à une température de 0,1 mK. Ces atomes sont ensuite soumis au processus de condensation-recuit combinés formé de trois phases décrites précédemment.

L'algorithme de Verlet de vitesse est utilisé pour intégrer les équations de mouvement de Newton pour les N atomes de carbone à l'intérieur de la boîte de simulation avec des conditions aux limites périodiques (c.f. Figure 3.6).

Pour une taille de cluster donnée, la taille de la boîte de simulation détermine implicitement la densité initiale du gaz de carbone et peut influencer les résultats de la simulation. Une valeur de base $(100 \text{ \AA})^3$, du même ordre que celles utilisées dans la littérature pour la condensation des agrégats de carbone (Gao et al., 2007; Lichtenegger and von der Linden, 2009; Yamaguchi and Maruyama, 1998), a été utilisée pour la taille de la boîte de simulation. Cette valeur de la taille de la boîte de simulation permet également une génération simple de gaz d'atomes de carbone libres. L'utilisation d'une boîte plus petite entraîne souvent des gaz de carbone initiaux avec des atomes de carbone déjà liés. Les boîtes de simulation plus grandes nécessitent un

temps de simulation plus long. Dans tous les cas, la sensibilité de la simulation à la taille de la boîte de simulation a été analysée en comparant avec des résultats obtenus en utilisant une boîte de simulation plus grande.

Le pas de temps d'intégration a été fixé à 0,1 fs. Cette valeur assure des trajectoires dynamiques stables et permet de capturer le processus de liaison chimique et de conserver l'énergie totale en une seule itération dans l'ensemble micro-canonique NVE. Comme nous nous intéressons principalement à l'abondance statistique indépendamment de l'environnement, la température du système est ajustée à l'aide du thermostat Berendsen avec un temps de relaxation thermique de 1 fs comme suggéré en référence (Ojwang' et al., 2008). Le choix de ce thermostat explique la nécessité d'avoir une température initiale faible (0,1 mK) afin de pouvoir réaliser le réajustement des vitesses par un simple facteur multiplicatif.

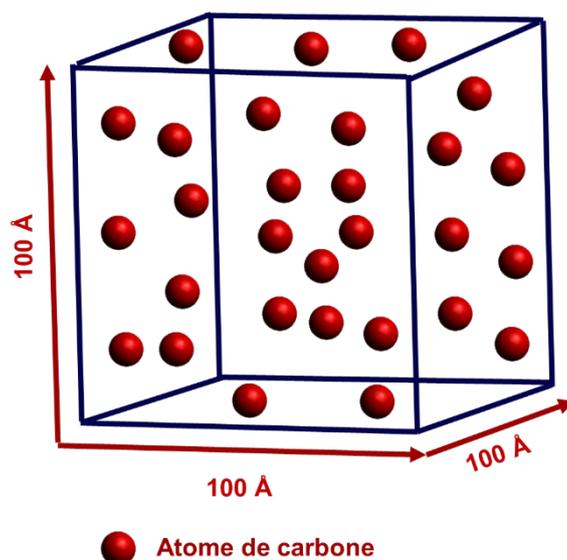


FIGURE 3.6 – Configuration initiale du système formé de N atomes de carbone à une température de 0,1 mK.

3.2 Mise en place de la méthodologie de simulation

La procédure de simulation définie dans la section 1.1 utilise plusieurs paramètres dont les valeurs peuvent affecter de manière notable les résultats de la simulation. Dans cette partie, nous discutons la méthodologie de mise en place de cette approche pour déterminer à la fois les abondances des isomères et les formes les plus stables des clusters carbonés.

Le premier point que nous avons étudié afin de configurer notre méthodologie est lié au nombre des trajectoires nécessaires pour atteindre une abondance statistiquement significative des six groupes des clusters. Une fois le nombre de trajectoires choisi, nous avons étudié comment l'abondance statistique déterminée est affectée par les durées des phases de chauffage, RTC et de refroidissement du cycle CRC.

3.2.1 Nombre des lancers adaptés

Dans cette section, nous évaluons le nombre de lancers aléatoires initiaux de CRC nécessaire pour obtenir une abondance statistique significative des groupes d'isomères.

Une première série de simulations a été réalisée en utilisant 100 lancers aléatoires i.e. en effectuant 100 simulations de CRC avec des distributions initiales différentes, avec 21, 29 et 36 atomes et 80 trajectoires avec 50 atomes de carbone. Les atomes libres sont soumis à un cycle CRC avec une température maximale de 3000 K et une durée totale de 300 ns. Nous avons en particulier suivi l'abondance statistique moyenne et l'écart type correspondant en fonction du nombre de simulations pour ces quatre tailles de cluster. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 3.7 dans le cas de C_{21} (a), C_{29} (b), C_{36} (c) et C_{50} (d). Nous montrons également dans le Tableau 3.1 la moyenne des abondances calculées en faisant la moyenne des résultats obtenus entre la 75^e et la 100^e simulations, ainsi que les écarts types par rapport à ce moyen. Nous voyons clairement à partir de la figure 3.7 qu'une valeur d'abondance statistiquement représentative est obtenue après seulement 25 à 30 simulations dans le cas du cluster C_{21} et après 50 simulations pour les trois autres. Le Tableau 3.1 montre que l'écart type calculé pour les 25 dernières simulations est d'environ entre 0,5% et 0,7%, ce qui confirme encore la validité de notre représentation statistique. Par conséquent, pour étudier l'abondance statistique des clusters, nous avons décidé de nous limiter pour chaque taille de cluster entre 50 et 100 simulations de CRC.

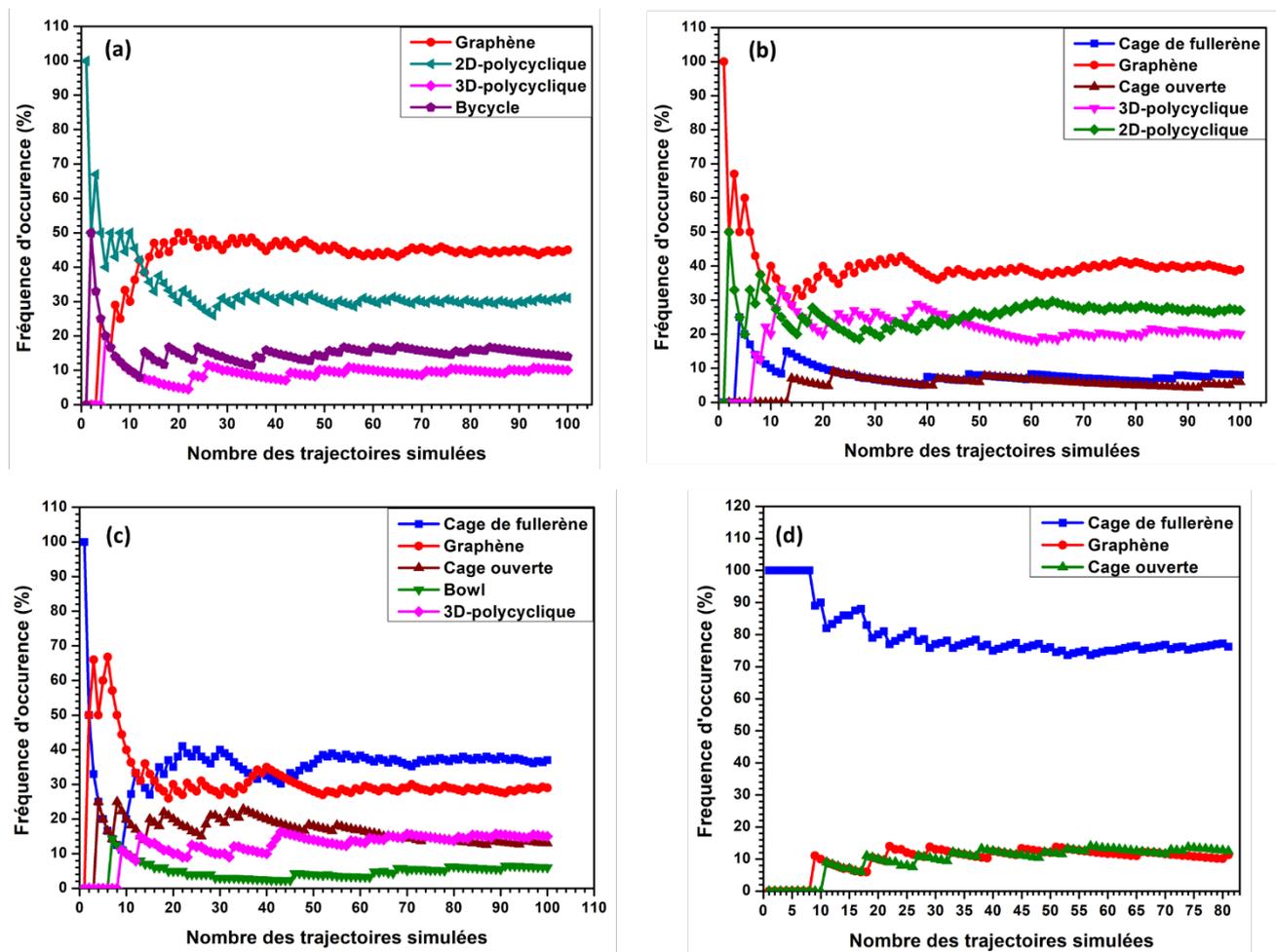


FIGURE 3.7 – Évolution des abondances moyennes des différentes classes d'isomères en fonction du nombre de trajectoires simulées pour C_{21} (a), C_{29} (b), C_{36} (c) et C_{50} (d). Des valeurs statistiquement représentatives sont obtenues après seulement 25-30 simulations pour C_{21} , 50 simulations pour C_{29} , C_{36} et C_{50} .

	C_{21}		C_{29}		C_{36}		C_{50}	
	Moyenne (%)	Ecart type (%)						
Fullerène	-	-	8	0.7	37	0.5	76	0.6
Graphène	45	0.4	39	0.7	29	0.5	11	0.6
Cage ouverte	-	-	6	0.4	13	0.5	13	0.5
Bowl	-	-	-	-	6	0.4	-	-
3D polycyclique	10	0.4	20	0.6	15	0.5	-	-
2D polycyclique	30	0.5	27	0.5	-	-	-	-
Bicycle	15	0.7	-	-	-	-	-	-

Tableau 3.1 – Valeurs moyennes et écart-type des abondances statistiques pour C_{21} , C_{29} , C_{36} et C_{50} obtenues en faisant la moyenne des résultats obtenus entre les 75th et 100th simulations.

3.2.2 Durée de la phase RTC (régime à température constante)

Le premier paramètre caractéristique de la transformation CRC est la durée de la phase RTC. Dans cette section, nous étudions l'impact de la durée de la phase RTC sur l'abondance et la stabilité des clusters de carbone.

Bien que nos simulations durent plus de 200 ns, une fraction de cette durée est consacrée aux processus de chauffage et de refroidissement et une question importante se pose quant à la durée à consacrer à la phase RTC .

L'utilisation d'une courte durée de la phase RTC permettrait de réduire le temps de calcul mais à condition que l'abondance statistique estimée des six groupes structuraux ne soit pas affectée. En revanche, une longue durée de la phase RTC nécessite un temps de simulation long mais elle permettrait d'explorer un domaine beaucoup plus large de la surface d'énergie potentielle à la température de recuit, ce qui permet d'atteindre un plus grand nombre de configurations localement stables.

Certaines études ont évalué l'importance d'une longue phase de relaxation pour assurer la stabilité du système. Maruyama et Yamaguchi ([Maruyama and Yamaguchi, 1998](#)) ont montré que l'obtention d'une cage de fullerène parfaite et stable nécessite un temps de relaxation de l'ordre de 100 ns. Gao et al. ([Gao et al., 2007](#)) ont montré que l'équilibre cinétique d'un microsysteme est atteint à environ 100 ns d'évolution à une température donnée. D'autres études, comme celle de Xu et al. ([Xu et al., 1993](#)) ont réalisé un recuit simulé très court de 50 ps pour déterminer les configurations stables des clusters carbonés.

Dans notre étude, afin d'examiner l'effet de la durée de la phase RTC sur les calculs des abondances statistiques et sur la stabilité des clusters obtenus, nous avons réalisé des simulations CRC avec deux durées de phase RTC : 100 ps et 100 ns pour des températures de recuit à durée de chauffe constante de 2000 K, 3000 K et 4000 K.

Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8 pour le cluster C_{36} . Il apparaît tout d'abord que les deux durées de phase RTC donnent des résultats similaires dans de nombreux cas. Par exemple, pour les deux durées de phase RTC, les cages fermées et les graphènes représentent respectivement 35 à 40% et 30% des clusters pour une température de recuit de

3000 K.

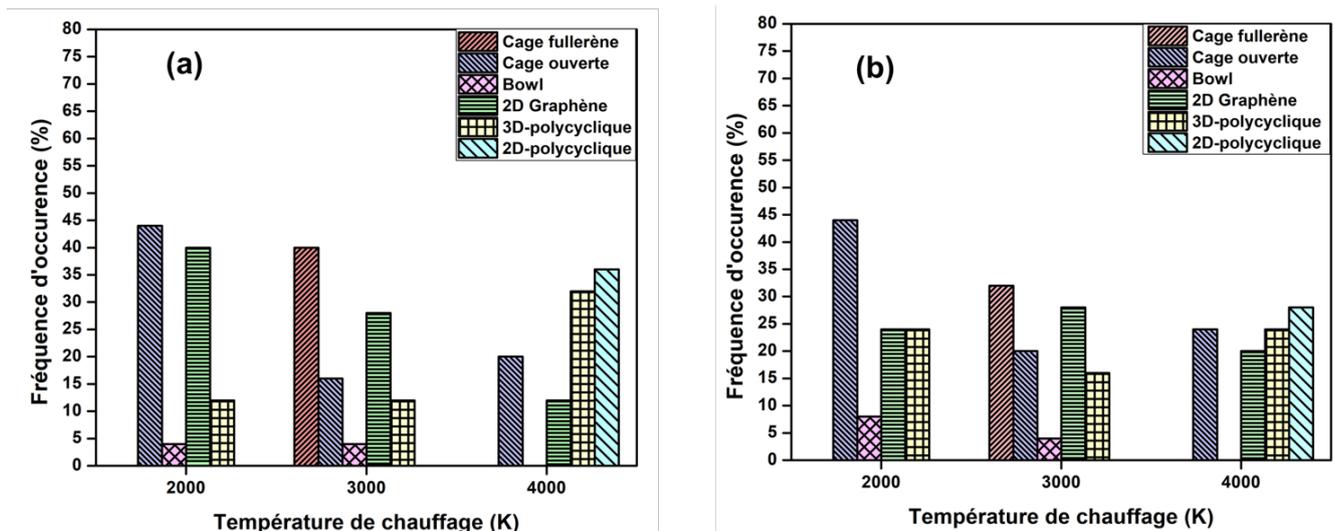


FIGURE 3.8 – Abondance statistique des six groupes structuraux déterminée en utilisant des durées de phase RTC de 100 ns (a) et 100 ps (b) pour des valeurs de température maximales de 2000 K, 3000 K et 4000 K.

Les deux durées de phase RTC donnent 45% d'abondance pour le groupe dominant qui est celui des cages ouvertes, une très petite occurrence pour les isomères de type bowl et aucun isomère cage fermée à 2000 K. Une plus grande abondance des clusters de type graphène et une plus petite abondance du groupe 3D-polycyclique sont cependant obtenues quand une durée de phase RTC plus longue est utilisée. Notez cependant que les abondances totales des deux groupes obtenues pour les deux valeurs de phase RTC sont similaires, ce qui montre qu'à 2000 K, l'effet principal d'une durée de phase RTC accrue est une transformation supplémentaire des structures 3D-polycycliques en graphènes.

La sensibilité de l'abondance prédite à la durée de la phase RTC est beaucoup plus prononcée à 4000 K. Il apparaît en effet qu'une phase RTC plus longue à 4000 K tend à favoriser significativement la formation des clusters de type 2D et 3D polycycliques, tout en réduisant l'abondance des graphènes et des cages fermées et ouvertes.

L'ensemble de ces résultats montrent qu'une durée de phase RTC d'au moins 100 ns est nécessaire pour l'estimation des abondances statistiques sur une large gamme de températures.

La Figure 3.9 présente les détails des spectres d'énergie des isomères au sein des différents groupes structuraux obtenus pour des durées de phase RTC de 100 ns (a) et 100 ps (b)

à 3000 K. Il apparaît que bien que les deux ensembles de simulation donnent des résultats très similaires pour l'abondance statistique des différents groupes structuraux, l'énergie des isomères les plus stables obtenus avec les deux durées de phase RTC est significativement différente pour certains groupes structuraux.

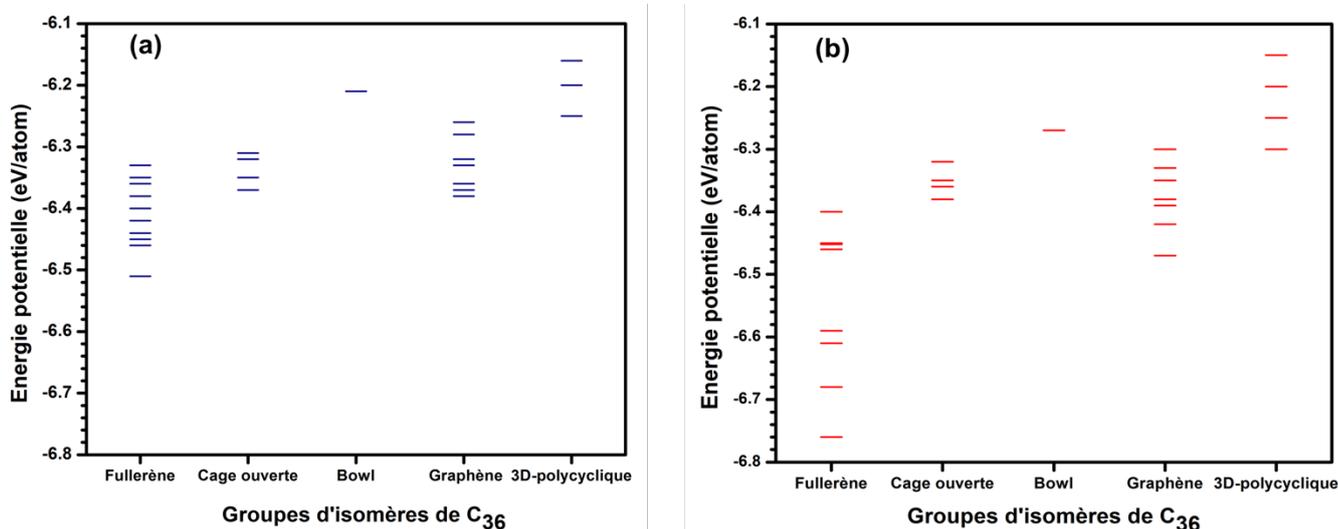


FIGURE 3.9 – Spectre d'énergie des clusters obtenus pour les différents groupes structuraux pour une CRC cycle réalisée à une température maximale de 3000 K et des durées de phase RTC de 100 ns (a) et 100 ps (b).

La simulation réalisée avec une durée de phase RTC de 100 ps donne en effet systématiquement une structure plus stable à l'intérieur de chaque groupe structural. En se basant sur les travaux de Gao et al. (Gao et al., 2007), ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une phase RTC de longue durée à 3000K implique une composante entropique significative de l'énergie libre de Helmotz, stabilisant ainsi la structure avec une énergie potentielle plus élevée, i.e. la structure la plus probable est celle avec l'énergie libre la plus faible qui n'est pas nécessairement celle qui montre l'énergie potentielle la plus basse.

Dans tous les cas cette comparaison montre que, pour une température de 3000 K, l'abondance statistique des différents groupes structuraux n'est pas affectée lorsque la phase RTC passe de 100 ns à 100 ps. Elle montre également qu'une phase RTC courte aurait tendance à limiter l'impact de la composante entropique dans l'énergie libre, favorisant ainsi la formation d'une configuration à faible énergie potentielle. En d'autres termes, la simulation tend à montrer que de longue durée de phase RTC favoriseraient la formation d'états de minimum d'énergie libre par rapport aux états de minimum d'énergie potentielle. En particulier,

des états à faible entropie, hautement symétriques et à faible énergie potentielle seraient plus probablement obtenus en utilisant des simulations de phase RTC courtes.

3.2.3 Durée de la phase de chauffage

Dans cette section, nous démontrons l'impact de la durée de la phase de chauffage ou en d'autres termes l'impact de la vitesse de chauffage (ou rampe thermique) sur l'abondance statistique des groupes structuraux dans le cas de carbone C_{36} .

Dans un premier temps, nous avons utilisé une durée de chauffage de 100 ns, c'est-à-dire une vitesse de chauffage de $3 \times 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$, pour la première phase du cycle CRC où la condensation et le chauffage ont lieu. Il en résulterait, avec une phase RTC de 100 ns, une durée totale de 200 ns, avant que le cluster ne soit soumis à la phase de refroidissement. Nous avons observé dans toutes nos simulations que le groupe structural final des clusters obtenus à la fin de la phase de chauffage reste inchangeable durant la phase de relaxation de 100 ns même s'ils peuvent subir un léger changement structural et une stabilisation. Ce qui est en accord avec les conclusions des références ([Gao et al., 2007](#); [Maruyama and Yamaguchi, 1998](#)), qui indiquent qu'un temps de relaxation supérieur à 100 ns est nécessaire pour l'équilibre cinétique. Ce résultat montre qu'avec une durée RTC de 100 ns, une phase de chauffage de durée supérieure à 100 ns n'est pas nécessaire. Notons que la simulation des phases de chauffe plus longues nécessite un temps de calcul plus important.

Afin de voir s'il est possible de réduire le temps de simulation et d'étudier l'effet des valeurs de temps de chauffe adoptées sur les abondances prédites, nous avons réalisé des simulations avec des temps de chauffe plus courts, soit 10 ns et 1 ns (cf. [Figure 3.10](#)). Il apparaît que pour un temps de montée très court, c'est-à-dire 1 ns (vitesse de chauffage de $3 \times 10^{12} \text{ K.s}^{-1}$), la condensation n'est jamais complète et se traduit par une quantité significative de petits fragments. Pour un temps de chauffage de 10 ns, c'est-à-dire une vitesse de chauffe de $3 \times 10^{11} \text{ K.s}^{-1}$, la condensation a bien eu lieu, mais le recuit ne permet pas une relaxation complète et aboutit à une grande fraction de clusters de type graphène moins stables que les fullerènes. Il apparaît que la méthode CRC avec un temps de chauffage de 100 ns a tendance à entraîner une grande abondance du groupe le plus stable, c'est-à-dire le groupe en cage fermée, et que pour toutes les simulations effectuées avec cette valeur du temps de chauffage, la structure finale appartenant à un groupe est atteinte avant la fin de la phase RTC.

Nous adoptons donc une valeur de 100 ns pour la durée de chauffage et donc une vitesse de chauffe de $3 \times 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$ dans la suite de l'étude.

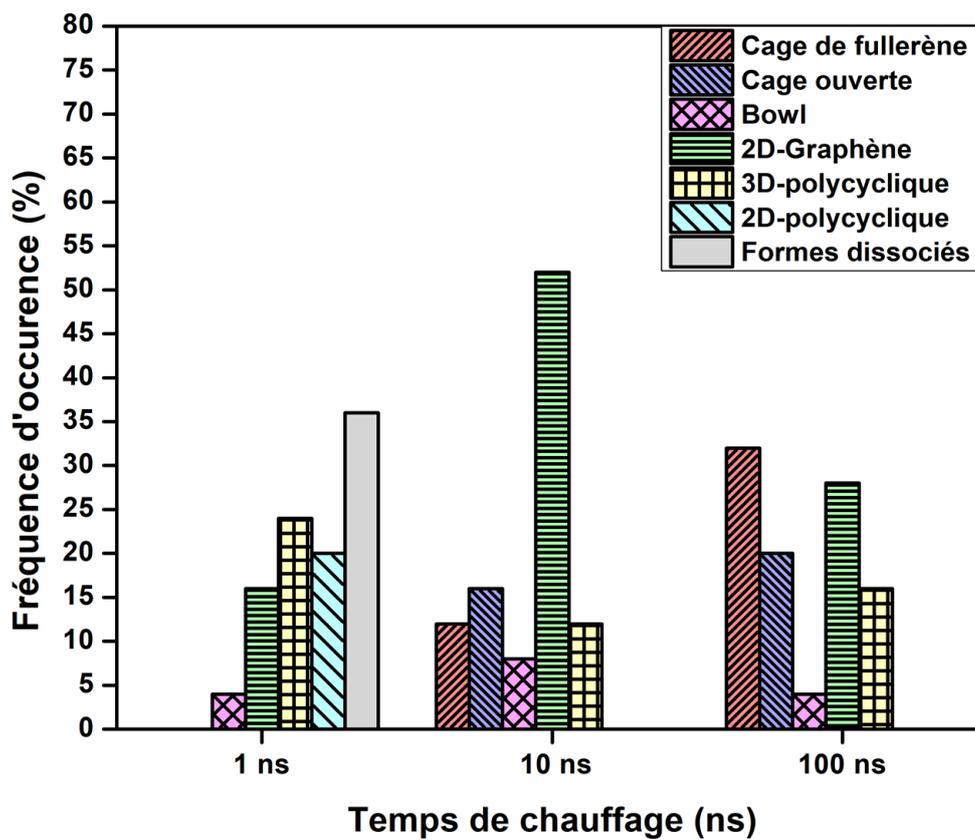


FIGURE 3.10 – Effet du temps de chauffage sur l'abondance statistique des différents groupes structuraux pour les clusters de carbone C_{36} , et évolution de la configuration des clusters pendant le cycle CRC pour différents temps de chauffage à une température maximale de 3000 K.

3.2.4 Durée de la phase de refroidissement

Dans cette section, l'impact de la durée de la phase de refroidissement (c'est-à-dire la vitesse ou rampe de refroidissement) sur les abondances statistiques d'une part et sur la stabilité du système d'autre part est étudié.

Comme mentionné précédemment, lorsqu'on utilise une valeur de 100 ns pour les temps de chauffage et de RTC, durant les cycles de condensation et de recuit combinés (CRC), le groupe structural du cluster est défini à la fin de la phase RTC. Par exemple, la Figure 3.11 montre que des durées de phase de refroidissement de 10 ns et 100 ns donnent la même abondance statistique pour les groupes structuraux dominants, c'est-à-dire 35% pour le groupe cage fermée, 30% pour le groupe des graphènes, 20% pour le groupe des cages ouvertes. Les mêmes valeurs d'abondance sont également obtenues pour le bowl qui représente le groupe

structural mineur. La seule différence est observée sur les groupes polycycliques 2D et 3D. Les deux durées de phase de refroidissement donnent la même valeur pour l'abondance totale des groupes polycycliques 2D et 3D. Cependant, des durées de phase de refroidissement plus longues favorise la conversion des isomères 2D polycycliques en 3D polycycliques, et donc en une plus grande abondance 3D polycyclique et une plus petite abondance 2D polycyclique.

Ces résultats montrent qu'une durée de phase de refroidissement de 10 ns serait suffisante pour déterminer l'abondance statistique des grands groupes structuraux. En réalité, même une durée de 1 ns de la phase de refroidissement se traduit par une abondance statistique qui n'est pas très différente de celles obtenues pour 10 et 100 ns pour une température de phase RTC de 3000 K. Les fractions d'isomères du type cage ouverte et bowl ne sont en effet que légèrement plus grandes pour une durée de refroidissement aussi courte. Les abondances de tous les isomères de type cage (ouvert et fermé), du type graphène et de tous les isomères polycycliques (3D et 2D) sont d'ailleurs presque identiques à celles obtenues pour 10 ns et 100 ns.

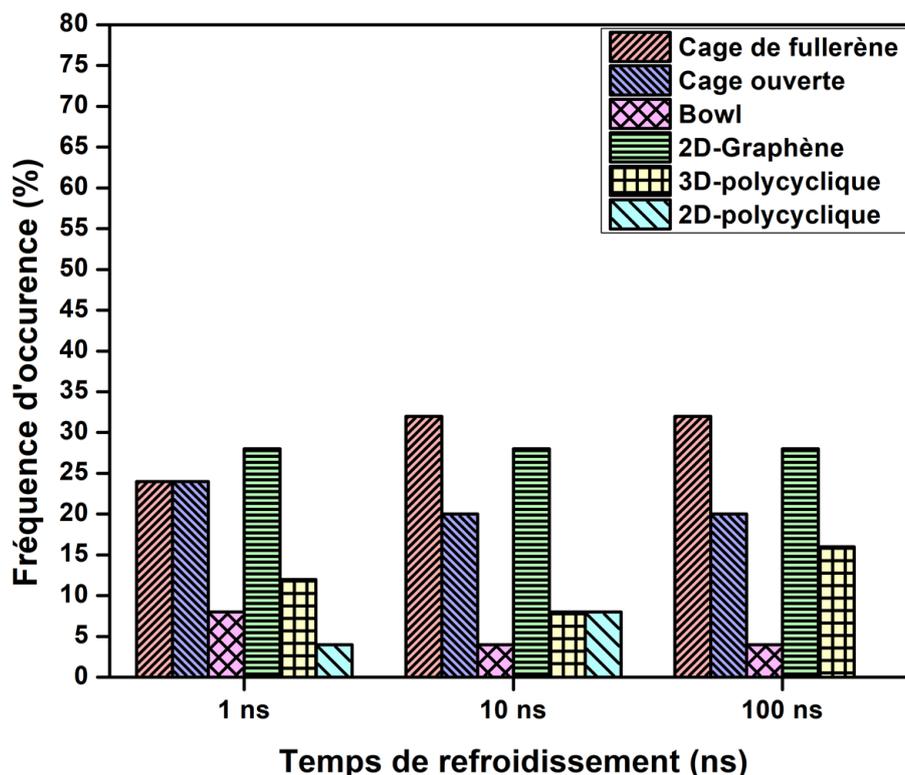


FIGURE 3.11 – Abondances statistiques des groupes structuraux pour trois valeurs différentes de la durée de la phase de refroidissement. Spectres énergétiques des structures obtenus avec un temps de refroidissement de 1, 10 et 100 ns. La température de la phase RTC est de 3000 K.

Malgré le faible impact de la durée de refroidissement sur l'abondance statistique des

groupes structuraux, l'utilisation d'une durée de phase de refroidissement long de 100 ns permet d'explorer une plus grande région de la surface potentielle, permettant ainsi d'atteindre des isomères plus stables à l'intérieur d'un groupe structural donné.

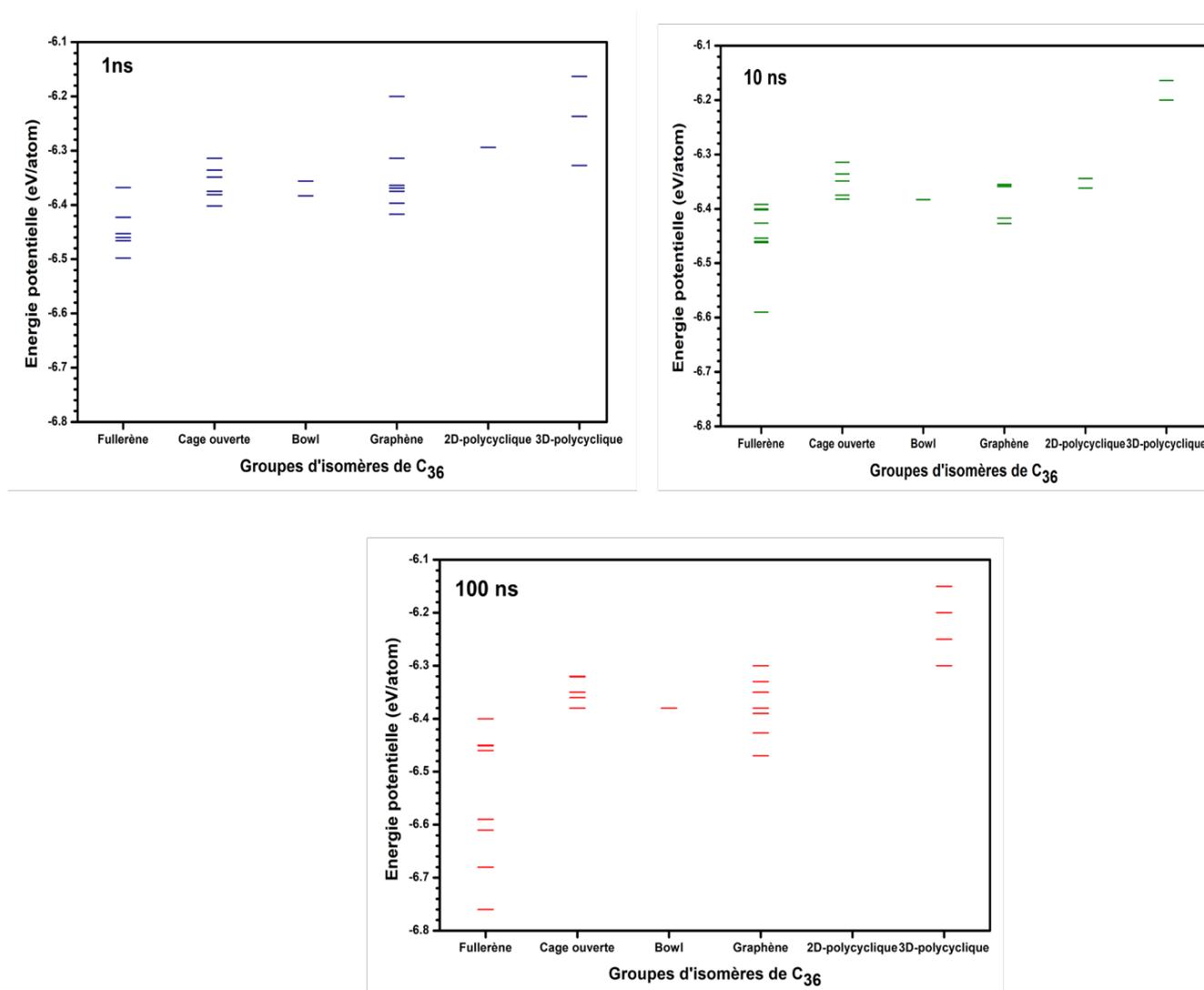


FIGURE 3.12 – Spectres d'énergie des isomères obtenus pour les différents groupes structuraux à partir de simulations CRC-DM avec une durée de la phase de refroidissement de 1 ns, 10 ns et 100 ns.

La Figure 3.12 montre le spectre d'énergie des isomères appartenant aux différents groupes structuraux obtenus pour trois durées de refroidissements différentes (1 ns, 10 ns et 100 ns). Il apparaît que les simulations CRC conduites avec une durée de phase de refroidissement de 100 ns donnent généralement des isomères plus stables pour tous les groupes structuraux. Par exemple, l'énergie des isomères en forme de cages obtenue pour une durée de phase de refroidissement de 100 ns est d'environ -6,8 eV/atomes, tandis que les isomères en forme de cage obtenue pendant 1 ns et 10 ns de temps de refroidissement sont beaucoup moins stables avec des valeurs d'énergie de -6,5 eV/atomes et -6,58 eV/atomes

respectivement. Il convient de mentionner à ce stade que la valeur énergétique des isomères en forme de cage les plus stables trouvés avec une phase RTC de courte durée et une phase de refroidissement de 100 ns est comparable à celle rapportée par Gao et al. (Gao et al., 2007). Cette valeur énergétique correspond à la structure du fullerène D_{6h} telle que rapportée par Gao et al. (Gao et al., 2007).

Il apparaît donc que bien que les abondances d'isomères obtenus ne soient pas sensibles à la durée de la phase de refroidissement, un temps de refroidissement plus long permet d'explorer un domaine beaucoup plus large de la surface potentielle, augmentant ainsi les chances de détecter l'isomère le plus stable dans une classe de cluster donnée. Nous avons donc choisi d'utiliser des simulations CRC avec une durée de refroidissement de 100 ns.

3.2.5 Effet de la taille de la boîte de simulation

La taille de la boîte de simulation utilisée est l'un des paramètres majeurs de la simulation CRC-DM. Cette taille détermine la densité initiale du gaz de carbones et peut affecter les résultats de la simulation. Notre premier choix de boîte de simulation $(100 \text{ \AA})^3$ est motivé par le fait que la plupart des travaux publiés sur la simulation de la condensation de clusters de carbone ont été réalisés avec le même ordre de taille de la boîte de simulation (Gao et al., 2007; Lichtenegger and von der Linden, 2009; Yamaguchi and Maruyama, 1998). Il convient de mentionner ici que quelle que soit la taille de la boîte de simulation, la simulation avec les conditions aux limites périodiques utilisées ici correspond à une transformation thermodynamique où les atomes de carbone interagissent les uns avec les autres jusqu'à se retrouver en un seul cluster. La taille de la boîte de simulation doit essentiellement déterminer le temps nécessaire à une telle condensation. Afin d'étudier l'effet de la taille de la boîte de simulation sur les résultats de la simulation, nous avons effectué des simulations avec une boîte de simulation plus grande, soit un volume de $(200 \text{ \AA})^3$.

Dans la Figure 3.13, nous montrons l'évolution des abondances statistiques moyennes des isomères de fullerène et de graphène obtenues avec les boîtes de taille $(100 \text{ \AA})^3$ et $(200 \text{ \AA})^3$ pour le cluster C_{36} . Nous pouvons voir que les deux tailles de boîte de simulation donnent presque les mêmes résultats pour les deux isomères. Plus précisément, l'abondance moyenne de graphène calculée pour les 25 dernières simulations est de 30% avec un écart-type de 2,3% et 28% avec un écart-type de 1,7% pour les boîtes $(100 \text{ \AA})^3$ et $(200 \text{ \AA})^3$, respectivement. De même, l'abondance moyenne du fullerène calculée pour les 25 dernières simulations est

de 34% avec un écart-type de 2,8% et 32% avec un écart-type de 1,3% pour les boîtes $(100 \text{ \AA})^3$ et $(200 \text{ \AA})^3$, respectivement.

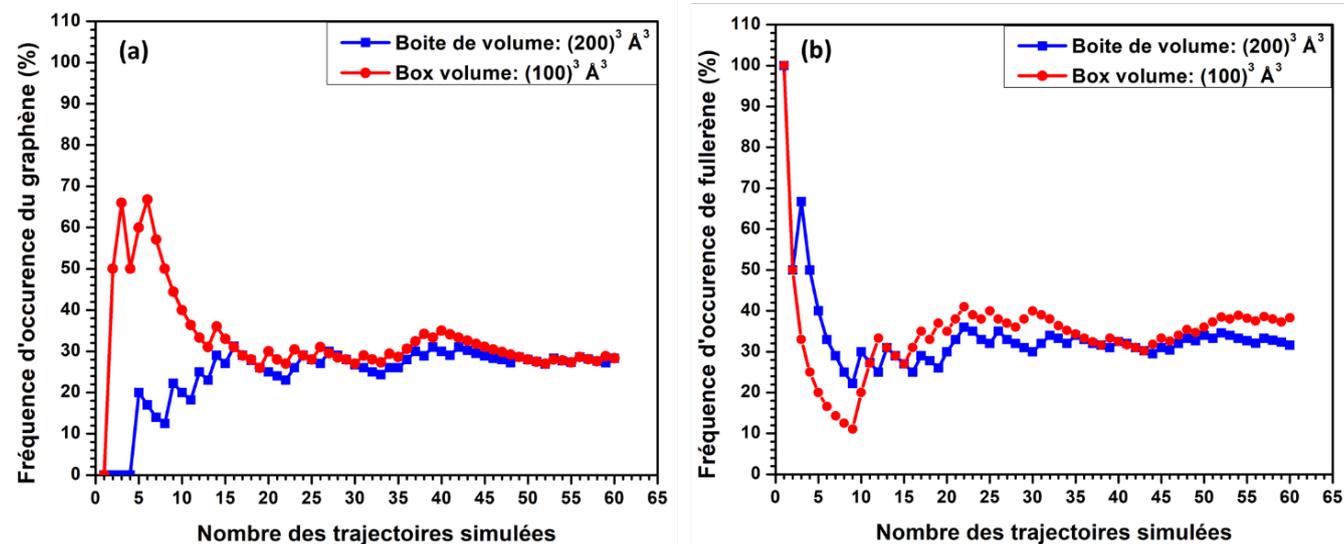


FIGURE 3.13 – Évolution des abondances statistiques moyennes des isomères de type graphène (a) et fullerène (b) du carbone C₃₆ en fonction du nombre de simulations pour des boîtes de simulations de taille $(100 \text{ \AA})^3$ et $(200 \text{ \AA})^3$.

En s'appuyant sur ces résultats, nous avons décidé d'utiliser une boîte de simulation de $(100 \text{ \AA})^3$ qui nous permet d'obtenir des abondances moyennes significatives avec des temps de calcul plus courts.

3.2.6 Paramètres de simulation adaptés

Les meilleurs paramètres fixés pour la détermination de l'abondance des groupes structuraux par des simulations CRC sont donc une durée de phase RTC de 100 ns et un temps de chauffage de 100 ns. Bien que ce ne soit pas nécessaire, nous choisissons d'utiliser un temps de refroidissement de 100 ns, ce qui conduit à des simulations CRC-DM de 100 ns / 100 ns / 100 ns. De plus, nous avons également effectué une simulation avec une durée de phase RTC plus courte, soit 100 ps, car il est apparu que cela permettait d'atteindre des structures d'énergie inférieures. Dans tous les cas, les clusters d'énergie minimum obtenus avec une phase RTC de 100 ps seront comparés à ceux publiés par d'autres auteurs afin d'analyser la capacité de la méthode CRC 100 ns / 0,1 ns / 100 ns à atteindre les structures de cluster les plus stables.

3.3 Analyse de la structure des clusters obtenue par les simulations CRC

Dans cette partie, nous présentons d'abord les géométries de cluster typiques en fonction de la taille de cluster obtenue à l'aide de simulations CRC 100 ns / 100 ps / 100 ns. Ensuite, nous donnons l'abondance des différents groupes structuraux pour 4 tailles de cluster : C_{22} , C_{29} , C_{36} et C_{50} , obtenue à partir de simulations CRC 100 ns / 100 ns / 100 ns. Nous terminons en comparant l'énergie des structures les plus stables obtenues à partir des simulations CRC et d'autres approches publiées dans la littérature.

3.3.1 Géométries typiques obtenues à partir de simulations CRC pour des clusters C_n ($2 \leq n \leq 54$)

Pour un jeu de paramètres de cycle CRC donné, l'utilisation d'une structure initiale aléatoire permet l'obtention des structures finales différentes dont certaines sont statistiquement majeures et d'autres sont mineures. Dans cette section, les différentes structures typiques obtenues pour chaque taille de cluster sont présentées.

Sur la Figure 3.14, nous présentons un diagramme énergétique montrant les structures obtenues par des simulations CRC pour différentes tailles de cluster. Des structures linéaires sont observées pour des tailles de cluster dans la gamme $n = 3-10$. Des structures monocycliques sont obtenues sur un domaine de taille plus grand $n = 6-18$. Des structures 2D bicycliques sont observées pour des tailles de cluster comprises entre $n = 10-23$. Des structures tricycliques sont obtenues pour une taille de cluster comprise entre $n = 15$ et $n = 22$. Des structures polycycliques 2D et 3D sont obtenues pour une taille de cluster dans les plages $n = 16-35$ et $n = 20-40$, respectivement. Des structures 2D de type graphène avec des défauts de bord pentagonaux et / ou heptagonaux typiques sont observées pour une taille de cluster supérieure à $n = 20$. Les cages ouvertes sont observées pour des tailles de cluster supérieures à $n = 25$, tandis que les cages fermées ne sont obtenues que pour $n \geq 30$.

Le nombre d'isomères varie considérablement en fonction de la taille du cluster. Il n'y a qu'une seule structure linéaire pour les petits clusters avec $n \leq 5$, tandis que deux isomères sont obtenus pour les clusters dans les gammes $n = 6-9$ (linéaire et monocycle) et $n = 11-13$ (monocycle et bicycle). Trois isomères sont obtenus pour une taille de cluster $n = 10$ et $n = 15$

(monocycle, bicycle et tricycle), et $n \geq 40$ (cage ouverte, cage fermée et 2D graphène). Plus de 3 et jusqu'à 5 isomères sont obtenus pour les clusters de taille intermédiaire $n = 16-39$. Les clusters de grande taille ($n \geq 39$) apparaissent sous trois formes : 2D graphène, cage ouverte et cage de fullerène fermée.

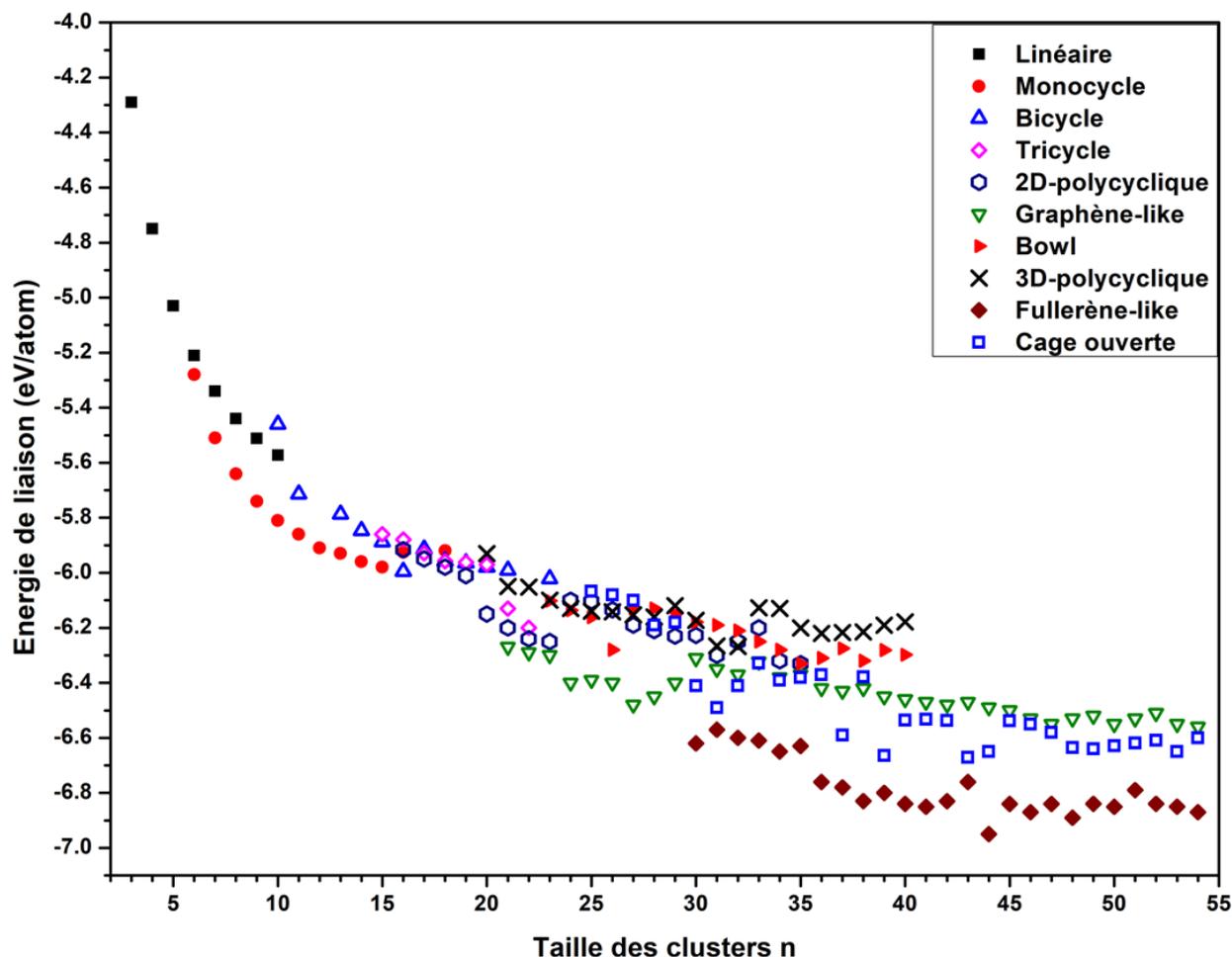


FIGURE 3.14 – Évolution des énergies de liaison des différents isomères obtenus pour chaque taille de cluster allant de 2 jusqu'à 55 atomes.

3.3.2 Abondance des groupes structuraux pour les clusters C_{21} , C_{29} , C_{36} et C_{50}

L'abondance des groupes structuraux a été déterminée comme décrit dans la section 3.1 pour une température de recuit de 3000 K (sauf dans le cas du C_{50} pour lequel nous avons obtenu des résultats statistiquement significatifs après seulement 80 simulations). Dans cette section, nous présentons les abondances statistiques pour quatre tailles de clusters différentes : C_{21} , C_{29} , C_{36} et C_{50} . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.15.

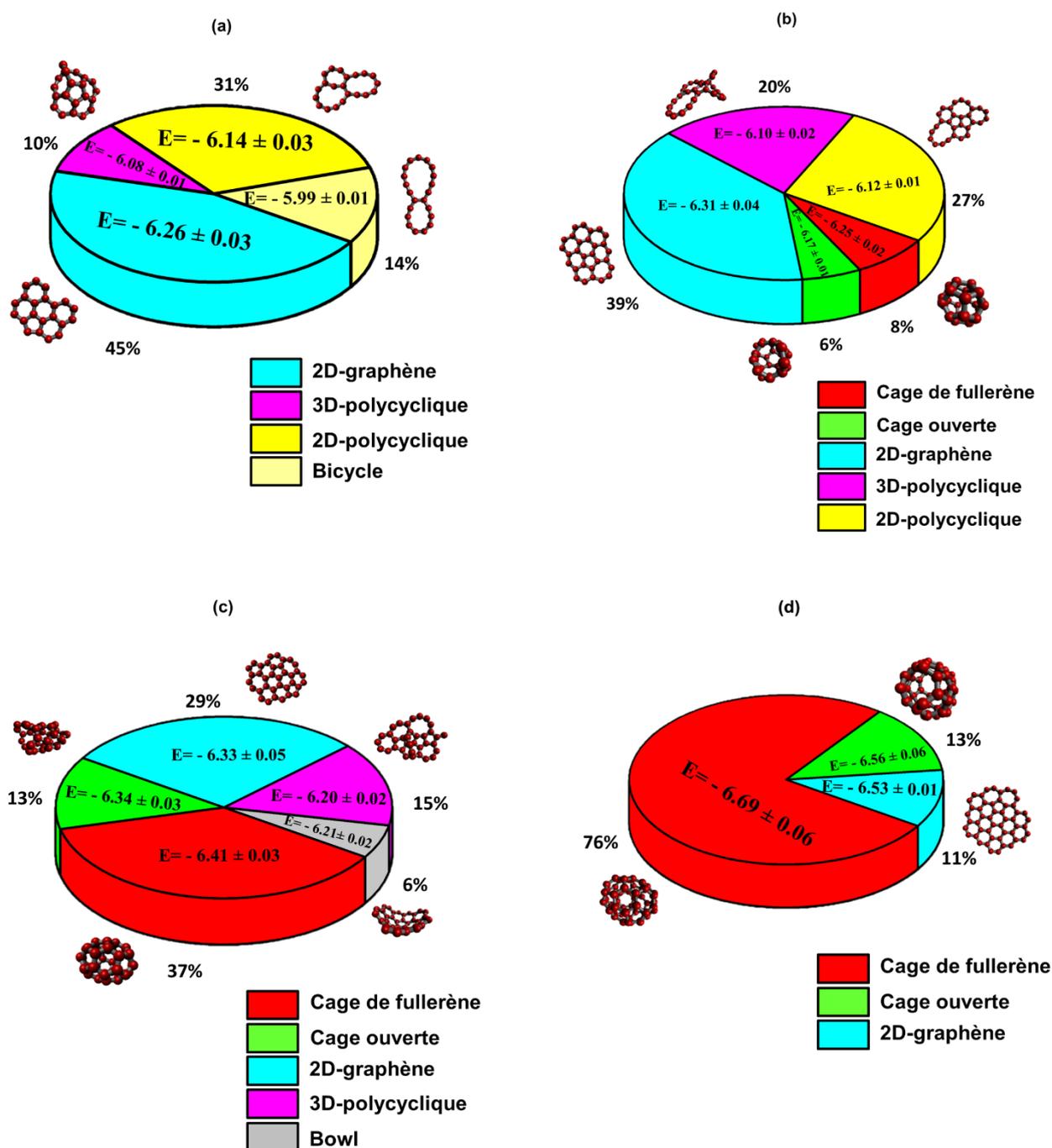


FIGURE 3.15 – Abondance statistique des six groupes structuraux pour C_{21} (a), C_{29} (b), C_{36} (c) et C_{50} (d) à une température de recuit de 3000 K, temps de chauffage et de refroidissement de 100 ns (soit $3 \times 10^{10} \text{ Ks}^{-1}$ vitesse de chauffage et de refroidissement) et une phase RTC de 100 ns.

Le cluster C_{21} est dominé par le groupe du type 2D graphène (45%) et les structures 2D polycycliques (45%), parmi lesquelles 14% sont des clusters bicycliques. Aucune structure à cages ouverte ou fermée n'a été obtenue pour ce cluster. Avec 39% d'abondance, la structure 2D graphène est toujours dominante dans le cas de cluster C_{29} qui montre également des fractions significatives des structures 2D polycycliques (27%) et 3D polycycliques (20%). Une petite fraction d'isomères de type cage fermée (8%) et ouverte (6%) a également été observée

dans ce cas. Comme pour le cluster C_{36} , le groupe en cage fermée et les isomères du type 2D graphène sont dominants avec une abondance de 37% et 29% respectivement. Les cages ouvertes et les groupes structuraux 3D polycycliques montrent également des abondances significatives, c'est-à-dire 13% et 15% respectivement. Les grands clusters tels que C_{50} sont essentiellement dominés par des structures en forme de cage, principalement des cages fermées qui représentent 76% de la population. Le reste des clusters, 11%, montre une structure du type 2D graphène.

Les structures 2D polycycliques et 2D graphène dominent non seulement les clusters C_{21} et C_{29} , mais tous les clusters dans la gamme de taille 17-29. Les fractions de ces isomères ont tendance à diminuer avec la taille du cluster. Néanmoins, des structures du type 2D graphène sont toujours obtenues pour le carbone C_{50} . Bien qu'elles soient observées pour des clusters de petite et moyenne taille, les structures 3D polycycliques ne sont significatives que pour le cluster C_{29} . Ils ne sont pas observés pour le grand cluster C_{50} . Les abondances de structures en cages ouvertes et fermées augmentent avec la taille de cluster. La structure du bowl a été obtenue pour le carbone C_{36} . Son abondance reste cependant très faible à la température considérée.

3.3.3 Effet de la température de recuit à durée de chauffe constante sur l'abondance des groupes structuraux

Dans cette section, nous avons étudié la variation de l'abondance des différents groupes structuraux en fonction de la température maximale de recuit tout en gardant une durée de chauffe constante de 100 ns. La valeur de la vitesse de chauffe varie donc linéairement avec la variation de la température maximale. La Figure 3.16 montre les abondances à 2000 K, 3000 K et 4000 K pour les clusters C_{36} et C_{29} .

Pour une température de recuit de 2000 K, le cluster C_{36} est dominé par des groupes structuraux à cage ouverte et de type graphène, dont l'abondance totale est d'environ 85%. Lorsque la température de recuit est augmentée à 3000 K, les abondances des différents groupes changent fortement et le cluster C_{36} devient dominé par le groupe structurel des cages fermées qui représente 40% de la distribution totale. L'abondance des isomères en cage ouverte est beaucoup plus faible, 15% au lieu de 42% à 2000 K, tandis que la fraction des isomères du type graphène reste significative, soit 28%, bien que significativement inférieure à

la valeur obtenue pour 2000 K (40%). Une nouvelle augmentation de la température de recuit à 4000 K conduit à une distribution structurale dominée par les isomères polycycliques 2D et 3D qui représentent plus de 75% de la population. Bien que beaucoup plus petite qu'à basse température, la fraction des isomères à cage ouverte et graphène reste significative avec des valeurs de 20% et 10%, respectivement.

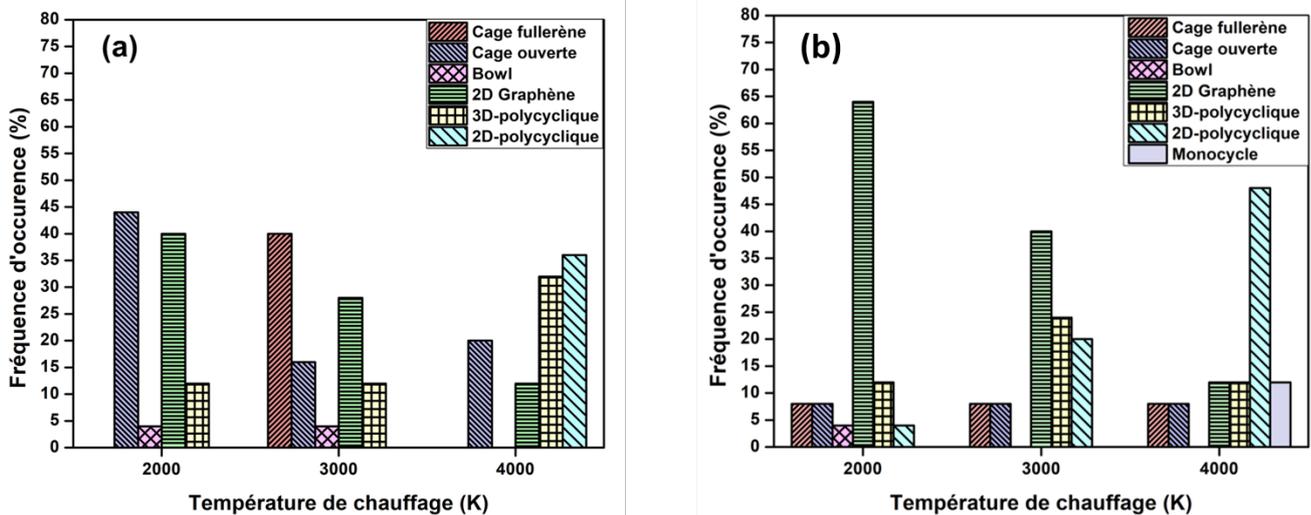


FIGURE 3.16 – Évolution des abondances statistiques avec la température de recuit pour une durée de chauffe constante pour C_{36} (a) et C_{29} (b) en utilisant des temps de chauffage et de refroidissement de 100 ns (soit une vitesse de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 10^{10} Ks^{-1}) et une phase RTC de 100 ns.

Il apparaît donc que l'abondance statistique des différentes formes structurales de C_{36} peut changer radicalement avec la température de recuit. Les basses températures de recuit, c'est-à-dire autour de 2000 K, favorisent les isomères du type graphène et cages ouvertes. L'abondance des isomères en cage fermée est significative à température intermédiaire ; c'est-à-dire environ 3000 K. Une température de recuit très élevée favorise la formation d'isomères polycycliques. Il convient de mentionner que l'abondance des isomères de type graphène et cage ouverte de C_{36} reste significative, près de 10%, sur l'ensemble du domaine de température étudié.

Pour une température de recuit de 2000 K, le cluster C_{29} est dominé par les isomères du type graphène, à plus de 60%, les autres structures affichant des abondances inférieures à 10%. L'augmentation de la température conduit à une forte diminution de la fraction de graphène et à une augmentation des isomères 3D-polycycliques puis 2D-polycycliques qui dominant la composition à 4000 K. Notons également qu'une petite fraction des structures en cage fermée est obtenue sur toute la plage étudiée de température de recuit et une petite

fraction, soit 10%, d'isomères monocycles a été obtenue à 4000 K.

3.3.4 Effet de la température de chauffe à vitesse de chauffe constante sur l'abondance des groupes structuraux

Dans cette section, nous avons étudié la variation de l'abondance des différents groupes structuraux en fonction de la température de chauffage tout en gardant une vitesse de chauffe constante $30 \times 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$. La durée de chauffe varie donc linéairement avec la température de recuit. La Figure 3.17 montre les abondances à 2000 K, 3000 K pour le cluster C_{36} .

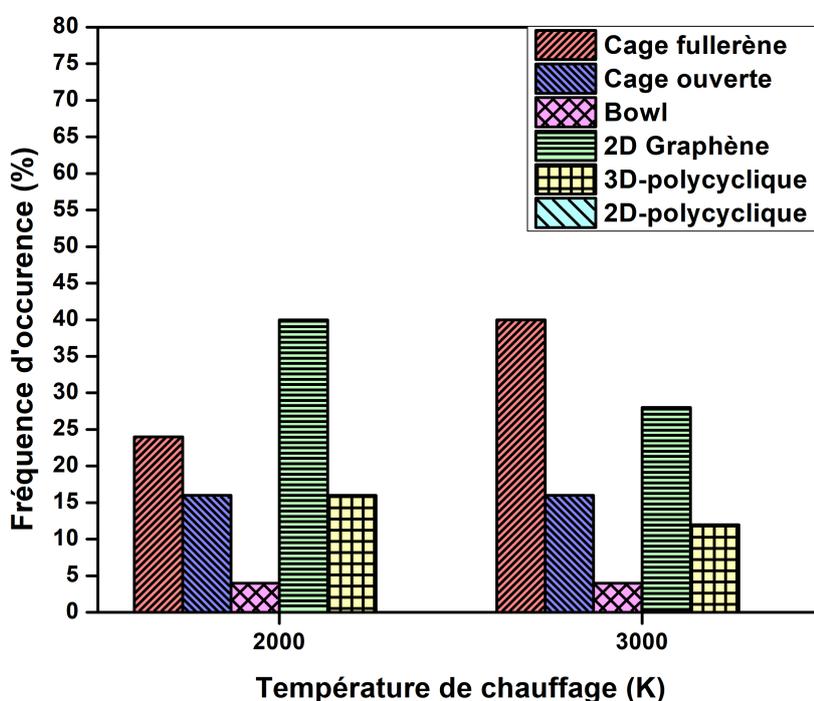


FIGURE 3.17 – Évolution des abondances statistiques avec la température de chauffage pour une vitesse chauffe constante pour C_{36} en utilisant une vitesse de chauffe et de refroidissement de l'ordre de $3 \times 10^{10} \text{ Ks}^{-1}$) et une phase RTC de 100 ns.

Pour une température de recuit de 2000 K, le cluster C_{36} est dominé par des groupes structuraux à cage fermée et de type graphène, dont l'abondance totale est d'environ 64%. Lorsque la température de recuit est augmentée à 3000 K, les abondances des différents groupes changent fortement et le cluster C_{36} devient dominé par le groupe structurel des cages fermées qui représente 40% de la population totale. L'abondance des isomères en cage ouverte est presque la même de 15% pour les deux températures, tandis que la fraction des isomères du type graphène reste significative, soit 28%, bien que significativement inférieure

à la valeur obtenue pour 2000 K (40%). La fraction des isomères 3D-polycycliques est un peu plus élevé à 2000 K (16%) qu'à 3000 K (12%).

Il apparaît donc que l'abondance statistique des différentes formes structurales de C_{36} peut changer radicalement avec la température de chauffage. Les basses températures de recuit, c'est-à-dire autour de 2000 K, favorisent les isomères du type graphène alors que l'abondance des isomères en cage fermée est significative à une température de chauffe de 3000 K.

3.3.5 Détermination des isomères les plus stables par CRC

Comme mentionné précédemment, la simulation CRC-DM avec une phase RTC de 100 ps permet la prédiction des isomères très stables dans le cas du cluster C_{36} . Nous avons donc réalisé 25 simulations CRC 100 ns / 100 ps / 100 ns pour une taille de cluster comprise dans la gamme $n = 2 - 54$ et les résultats sont discutés dans cette section. Une comparaison des résultats avec des études de la littérature donnée en fin de section permet de valider notre méthode CRC et d'en donner les avantages.

3.3.5.1 Structures des isomères les plus stables

Les structures typiques obtenues durant ces simulations sont illustrées dans la Figure 3.18 où nous rapportons également comment la taille de chaque forme est définie.

La structure et l'énergie des isomères les plus stables obtenus lors des simulations pour les différentes tailles de clusters sont présentées sur la Figure 3.19 et dans le Tableau 3.2 respectivement.

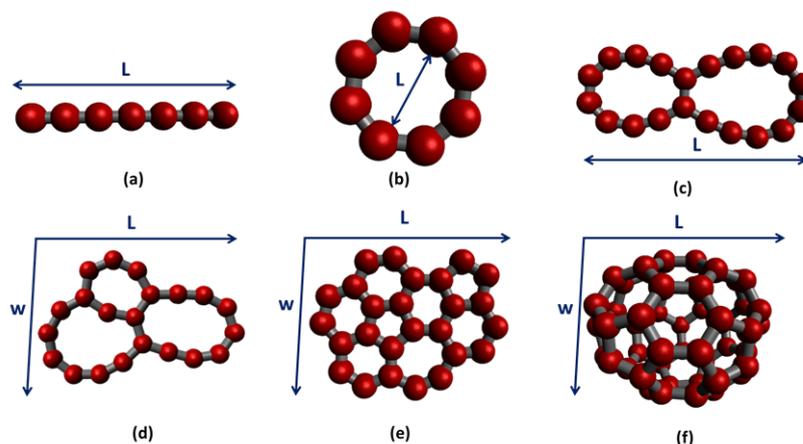


FIGURE 3.18 – Structures typiques obtenues durant les simulations CRC. L et w représentent respectivement la longueur et la largeur des clusters.

Les structures les plus stables obtenues dans notre étude sont linéaires pour n inférieur à 6. Les longueurs de liaisons pour les clusters C_n ($n = 2-5$) sont comprises entre 1,310 et 1,331 Å, ce qui correspond à une double liaison C – C typique. Toutes les structures linéaires calculées dans notre étude ont une longueur de liaison externe de $r_{externe} = 1,310$ Å et une longueur de liaison interne de $r_{interne} = 1,331$ Å, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus ailleurs dans la littérature (Kosimov et al., 2008; Zhang et al., 2002).

Lorsque la taille des clusters de carbone est supérieure à 5 et inférieure à 15 ($n = 6-15$), la structure la plus stable obtenue par la simulation CRC est le monocycle. La longueur de liaison dans cette structure diminue légèrement de 1,364 Å à 1,341 Å avec l'augmentation de la taille n . Pour $n = 16$, les structures les plus stables sont des bicycles avec des longueurs de liaison comprises entre 1,346 Å et 1,439 Å. C_{17} et C_{18} ont une topologie tétra cyclique avec des longueurs de liaison comprises entre 1,374 Å - 1,454 Å et 1,351 Å - 1,485 Å, respectivement.

Pour $19 \leq n \leq 29$, les structures du type 2D graphène-like semblent être les plus stables. Celles-ci présentent des défauts de bord constitués de pentagones ou heptagones, sauf dans le cas de C_{27} et C_{28} qui ne sont constitués que d'hexagones. Lorsque n est supérieur à 29, la configuration d'énergie la plus basse est la structure à cage fermée. Les structures les plus stables obtenues à l'aide des simulations CRC-DM sont les fullerènes classiques avec uniquement des cycles hexagonaux et pentagonaux pour les clusters avec un nombre pair d'atomes, tandis que les structures d'énergie minimales obtenues pour les clusters de tailles impaires sont des fullerènes non classiques qui contiennent des défauts heptagonaux, comme montré sur la Figure 3.20. Ces résultats sont cohérents avec ceux discutés dans des travaux publiés antérieurement (Jones, 1999; Lai et al., 2017).

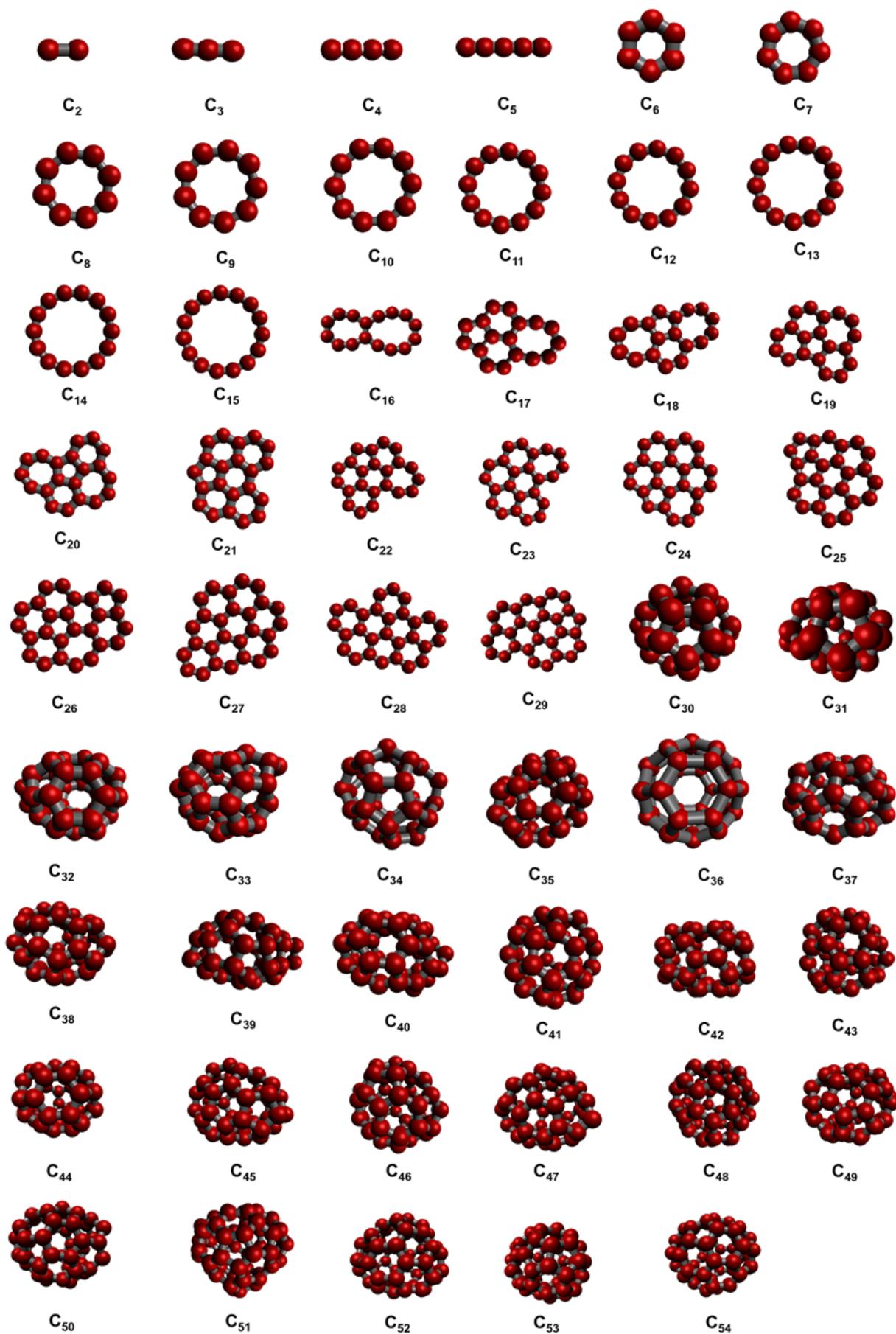


FIGURE 3.19 – Isomères les plus stables obtenus à l'aide de 25 simulations CRC pour une taille de cluster entre $n = 2$ et $n = 54$.

C_n	Énergie de liaison (<i>eV/atoms</i>)	Longueur de liaison (Å)	Longueur (Å)	Largeur (Å)
C_2	- 3,10	1,325	1,325	-
C_3	- 4,29	1,310 - 1,331	2,621	-
C_4	- 4,75	1,310 - 1,331	3,952	-
C_5	- 5,03	1,310 - 1,331	5,284	-
C_6	- 5,28	1,391	2,782	-
C_7	- 5,51	1,374	3,087	-
C_8	- 5,64	1,364	3,563	-
C_9	- 5,74	1,357	3,909	-
C_{10}	- 5,81	1,352	4,393	-
C_{11}	- 5,86	1,348	4,737	-
C_{12}	- 5,91	1,346	5,200	-
C_{13}	- 5,93	1,344	5,548	-
C_{14}	- 5,96	1,342	6,041	-
C_{15}	- 5,98	1,341	6,425	-
C_{16}	- 5,99	1,346 - 1,439	8,485	-
C_{17}	- 5,95	1,374 - 1,454	7,714	4,834
C_{18}	- 5,98	1,351 - 1,485	8,561	4,678
C_{19}	- 6,06	1,361 - 1,483	7,217	5,030
C_{20}	- 6,01	1,363 - 1,489	8,697	5,039
C_{21}	- 6,27	1,368 - 1,454	6,747	5,015
C_{22}	- 6,29	1,363 - 1,454	6,651	4,936
C_{23}	- 6,30	1,354 - 1,457	8,950	5,918
C_{24}	- 6,40	1,362 - 1,445	8,359	7,312
C_{25}	- 6,39	1,378 - 1,498	6,449	6,290
C_{26}	- 6,40	1,364 - 1,498	8,836	6,973
C_{27}	- 6,48	1,367 - 1,431	9,299	7,277

C_n	Énergie de liaison (eV/atoms)	Longueur de liaison (Å)	Longueur (Å)	Largeur (Å)
C_{28}	- 6,45	1,371 - 1,428	9,809	6,956
C_{29}	- 6,31	1,373 - 1,451	9,384	7,048
C_{30}	- 6,52	1,418 - 1,494	5,859	4,623
C_{31}	- 6,48	1,417 - 1,492	5,629	5,028
C_{32}	- 6,53	1,363 - 1,455	5,809	4,612
C_{33}	- 6,56	1,377 - 1,458	5,664	4,623
C_{34}	- 6,51	1,371 - 1,459	5,926	4,829
C_{35}	- 6,56	1,417 - 1,498	5,510	5,840
C_{36}	- 6,68	1,470 - 1,473	5,120	4,570
C_{37}	- 6,62	1,356 - 1,401	9,422	4,459
C_{38}	- 6,65	1,399 - 1,488	5,539	5,340
C_{39}	- 6,53	1,377 - 1,500	7,021	5,570
C_{40}	- 6,67	1,399 - 1,447	6,823	5,486
C_{41}	- 6,71	1,382 - 1,483	6,873	5,497
C_{42}	- 6,78	1,438 - 1,506	6,748	6,459
C_{43}	- 6,76	1,420 - 1,481	6,257	5,895
C_{44}	- 6,85	1,423 - 1,49	6,861	6,114
C_{45}	- 6,81	1,412 - 1,503	6,171	5,768
C_{46}	- 6,84	1,420 - 1,497	6,651	6,531
C_{47}	- 6,74	1,421 - 1,507	7,139	5,884
C_{48}	- 6,81	1,423 - 1,493	6,809	6,013
C_{49}	- 6,74	1,431 - 1,489	6,701	5,917
C_{50}	- 6,78	1,406 - 1,515	6,832	6,438
C_{51}	- 6,74	1,422 - 1,508	7,144	5,932
C_{52}	- 6,75	1,421 - 1,505	7,448	6,154
C_{53}	- 6,72	1,421 - 1,498	8,558	5,499
C_{54}	- 6,76	1,426 - 1,489	6,592	6,461

Tableau 3.2 – Énergies (eV/atome), les gammes des longueurs de liaisons, la longueur et la largeur des clusters les plus stables obtenus par les simulations CRC.

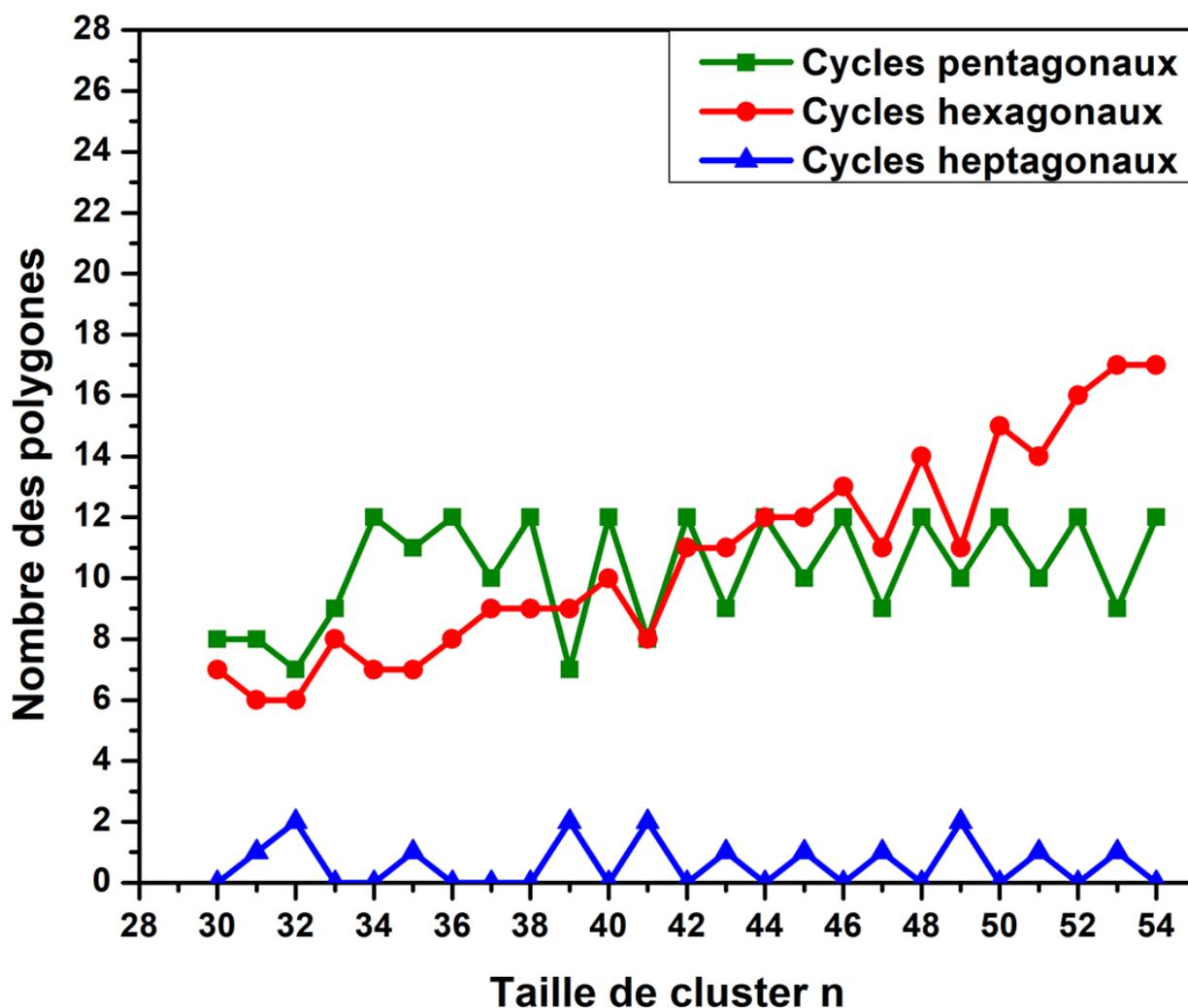


FIGURE 3.20 – Nombre de pentagones, hexagones et heptagones dans les clusters les plus stables en forme de cage obtenus dans la simulation CRC.

3.3.5.2 Discussion des énergies des isomères les plus stables obtenus par la méthode CRC

Les valeurs énergétiques des structures les plus stables obtenues avec les simulations CRC étudiées dans ce travail ont été comparées aux valeurs publiées dans la littérature.

La Figure 3.21 montre l'évolution de l'énergie de liaison par atome (eV/atomes) déterminée par les simulations CRC (a), les simulations Monte Carlo (MC) utilisant le potentiel SREBO avec une version modifiée du Basin Hopping (MBH-MC) (b) (Lai et al., 2017) et la théorie fonctionnelle de la densité DFT (approximation LSD) (c) (Jones, 1999).

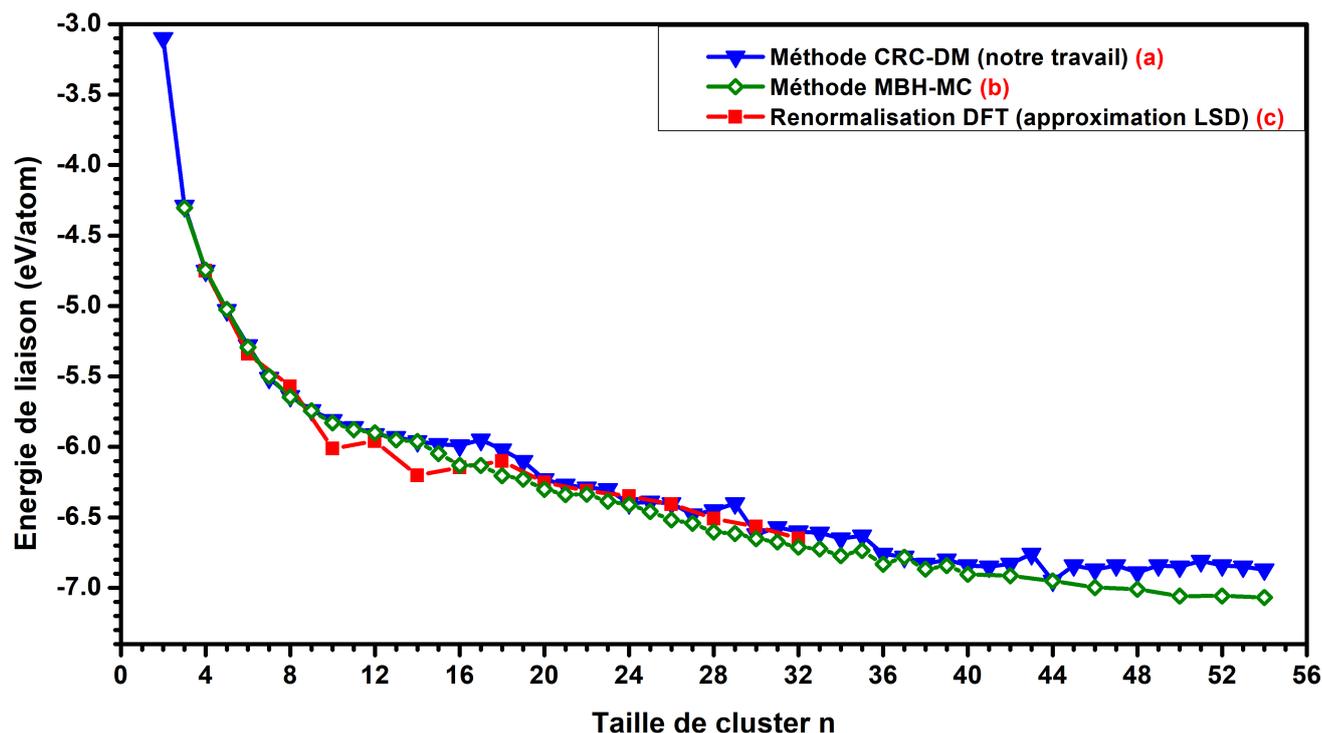


FIGURE 3.21 – Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille du cluster pour les isomères les plus stables obtenus par les méthodes CRC, MBH-MC (*Lai et al., 2017*) et DFT (*Jones, 1999*). Les simulations CRC-MD sont effectuées en utilisant des cycles CRC 100 ns / 100 ps / 100 ns à 3000 K.

Toutes les simulations basées sur le potentiel SREBO donnent la même valeur énergétique pour les clusters C_2 , C_3 et C_4 . Les énergies de liaison par atome obtenues par les méthodes DFT ont été décalées d'une valeur constante correspondant à la différence des valeurs d'énergie obtenues par DFT et DM pour C_4 . En conséquence, la comparaison entre les simulations MD et DFT n'a de sens qu'en termes d'évolution relative de l'énergie de liaison en fonction de la taille du cluster.

Les simulations CRC-DM et MBH-MC donnent des valeurs d'énergie très similaires des structures les plus stables pour une taille de cluster comprise entre $n = 2$ et $n = 15$. Les calculs DFT donnent des valeurs similaires à celles des simulations DM jusqu'à une taille de cluster de $n = 8$, et des valeurs légèrement inférieures pour $n = 9-15$.

Malgré les valeurs d'énergie similaires fournies par les simulations CRC et MBH-MC, les structures des clusters les plus stables peuvent différer. Les deux méthodes donnent une structure linéaire pour $n = 3-5$ et une structure monocycle pour $n = 6-13$. Les simulations

CRC donnent une structure monocycle pour C_{14} et C_{15} , tandis que les simulations MBH-MC donnent une structure tricyclique pour C_{14} et une structure tétra-cyclique pour C_{15} .

Pour une taille de cluster dans la gamme $n = 16-19$, les valeurs d'énergie des clusters les plus stables obtenues par les simulations CRC-DM sont légèrement plus grandes que les valeurs d'énergie obtenues par les simulations MBH-MC et les approches DFT. Les simulations CRC-DM donnent une structure bicyclique pour C_{16} , une topologie tétra-cyclique pour C_{17} et C_{18} , tandis que la méthode MC-MBH donne toujours des structures 2D de type graphène dans cette gamme de tailles. Les simulations CRC-DM et MBH-MC donnent des structures 2D de type graphène pour C_{19} . Cependant, la structure de C_{19} obtenue par la méthode MBH-MC est un graphène sans défaut, alors que nos simulations CRC-DM aboutissent à un graphène avec un défaut de pair pentagone-heptagone, ce qui peut expliquer la différence d'énergie entre les isomères les plus stables obtenus par les deux méthodes.

Pour les clusters dont la taille est comprise entre $n = 20-48$, les approches CRC, MBH-MC et DFT donnent des valeurs d'énergie très similaires, à l'exception de C_{29} et C_{43} . La méthode MBH-MC donne une valeur d'énergie légèrement inférieure pour certains clusters. Concernant les structures obtenues, les deux méthodes MBH-MC et CRC donnent des structures en cage fermée pour $n = 30-50$. Pour des tailles de cluster comprises entre 20 et 29, les structures les plus stables obtenues par ces deux méthodes sont très différentes malgré leurs valeurs énergétiques similaires. Pour des tailles de clusters comprises entre $n=20-29$, les simulations CRC donnent des structures du type graphène alors que les simulations MBH-MC donnent des structures graphène pour $n = 20-24$ et des structures en cage pour $n = 25-29$.

3.3.5.3 Énergie des structures graphène obtenues par la méthode CRC

Parmi les études publiées dans la littérature, certaines sont focalisées sur l'étude des formes stables d'un type d'isomère donné (par exemple : des structures en fullerène ou graphène).

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par Kosimov et al. (Kosimov et al., 2008, 2010) qui ont utilisé une méthode de minimisation d'énergie par gradient conjugué (CGEM), avec le potentiel SREBO sans prendre en compte le terme de compensation conjugué $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ et avec l'objectif d'identifier les isomères du type monocycle et graphène les plus stables (Kosimov et al., 2008, 2010), c'est-à-dire les isomères 3D et de type cage

n'ont pas été pris en compte dans leurs études.

La Figure 3.22 montre la variation de l'énergie de liaison par atome en fonction de la taille de cluster pour les structures linéaires, cycliques et graphènes les plus stables obtenues par les simulations CRC et CGEM. Les isomères de type cage ne sont pas pris en compte dans cette figure.

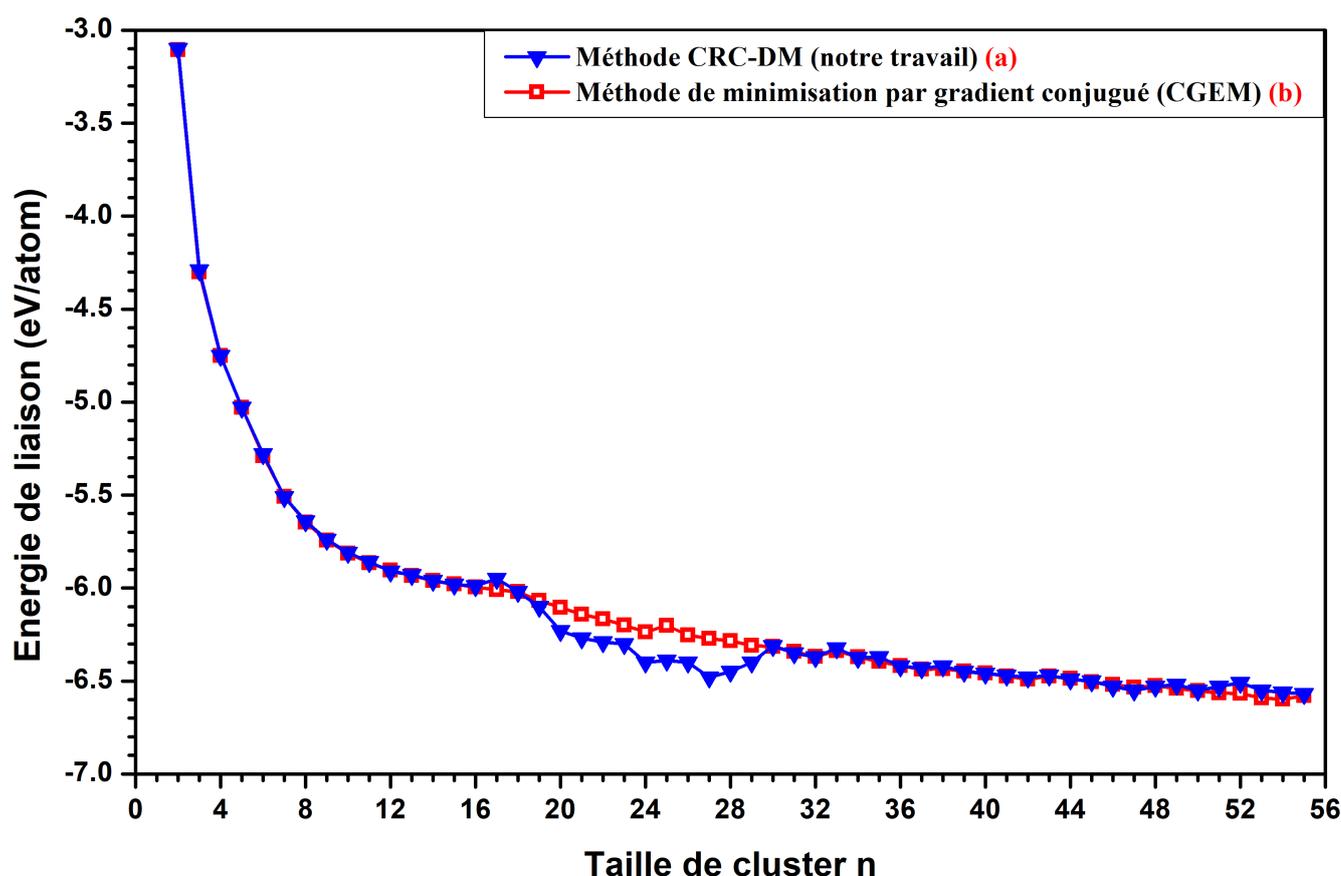


FIGURE 3.22 – Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille de cluster pour les structures planes les plus stables obtenues par les méthodes CRC-DM et CGEM (*Kosimov et al., 2008, 2010*)

Les valeurs d'énergie obtenues par les deux méthodes montrent un très bon accord sauf dans la plage de taille $n = 20-28$, dans laquelle les simulations CRC donnent une énergie de liaison légèrement inférieure. Quant à la structure des clusters les plus stables, les simulations CRC et CGEM donnent des résultats similaires pour $n = 2-15$, c'est-à-dire des structures linéaires pour $n = 3-5$ et monocycles pour $n = 6-15$ comme le montre la Figure 3.19. Les résultats obtenus par les deux approches sont cependant assez différents pour $n = 16-18$. Les

simulations CGEM donnent des structures monocycliques tandis que les simulations CRC-DM donnent une structure bicyclique pour C_{16} et une structure tétra cyclique pour C_{17} et C_{18} .

Pour $n \geq 19$, les isomères planaires optimaux obtenus par les deux méthodes montrent des structures du type graphène. Cependant, les structures obtenues par les simulations CGEM ne contiennent pas de défauts et sont formées uniquement d'hexagones, tandis que celles obtenues par les simulations CRC montrent des défauts pentagonaux comme on peut le voir sur la Figure 3.23.

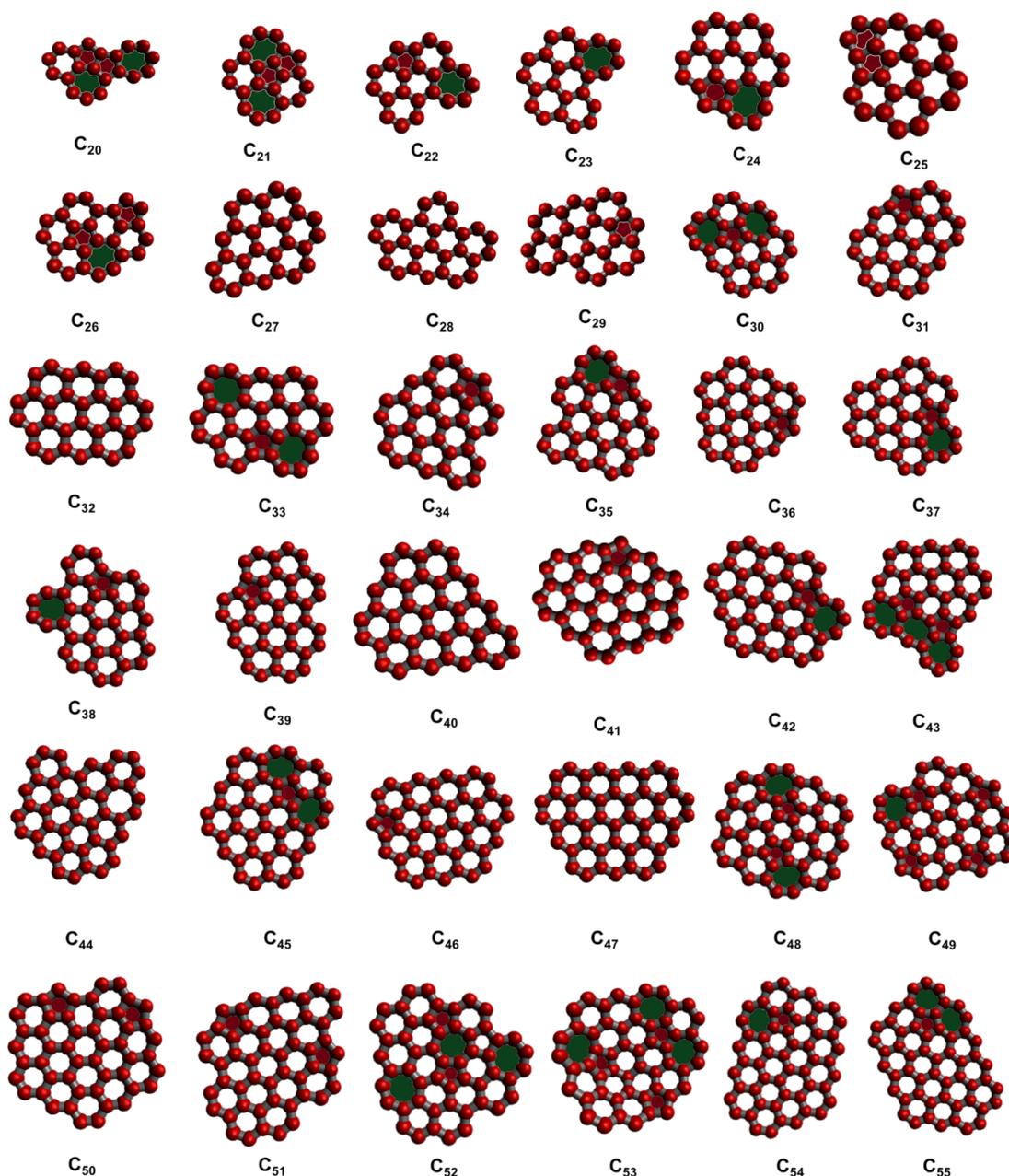


FIGURE 3.23 – Structures de graphène obtenues par des simulations CRC-DM montrant des défauts de bord pentagone (rouge) et heptagone (vert).

La très bonne concordance des valeurs énergétiques obtenues par les méthodes de simulation CGEM et CRC pour les grands clusters du type graphène indiquerait que l'approximation de Kosimov et al. (Kosimov et al., 2010) dans l'expression potentielle, c'est-à-dire l'omission du terme de compensation conjuguée n'affecte pas les valeurs d'énergie prédites pour la structure stable du type graphène. Cela indiquerait également que la différence significative dans les valeurs d'énergie prédites pour les clusters les plus stables par les simulations CGEM et CRC pour $n = 19-28$ est probablement due à la différence de la fraction de défauts pentagone / heptagone à l'intérieur des structures obtenues par les deux méthodes. La présence même d'un seul défaut de bord pentagone / heptagone dans une structure du type graphène à cette taille relativement petite aurait beaucoup plus d'impact sur l'énergie de liaison par atome que dans le cas d'un cluster beaucoup plus grand.

3.3.5.4 Importance de l'angle dièdre pour une liaison C-C

Un grand nombre d'études sur la stabilité des clusters de carbone ont été réalisées en utilisant la première version du potentiel REBO (Cai et al., 2004; Gao et al., 2007; Xiu-Fang et al., 2008; Zhang et al., 2002). Dans ce potentiel, l'effet de rotation sur la double liaison carbone-carbone et la dépendance angulaire pour la structure plane n'ont pas été pris en compte. Cela rend ce potentiel différent du potentiel SREBO utilisé ici, où un terme angulaire dièdre dans le potentiel d'interaction a été inclus (Brenner et al., 2002) et les formes fonctionnelles utilisées pour certains paramètres impliqués dans l'expression des termes d'ordre des liaisons ont été améliorées. La comparaison entre les simulations utilisant ces deux potentiels vise à expliquer l'importance des contributions de l'angle dièdre dans les doubles liaisons carbone-carbone.

La Figure 3.24 illustre les variations de l'énergie de liaison par atome obtenues par plusieurs approches utilisant la première génération du potentiel REBO en fonction de la taille des clusters. Nous rapportons également les résultats obtenus par les simulations CRC. Bien que les tendances des différentes simulations soient très similaires, il apparaît que la première génération du potentiel REBO donne des valeurs énergétiques systématiquement plus faibles par rapport à la méthode CRC. La différence est particulièrement significative pour les tailles de clusters comprises entre 6-20 où les structures les plus stables sont des structures annulaires planes pour lesquelles le terme dièdre peut avoir une contribution significative.

Lai et al. (Lai et al., 2017) ont utilisé des approches MBH-MC avec les potentiels REBO et

SREBO et comparé leurs résultats à plusieurs approches de minimisation d'énergie utilisant le potentiel REBO arrivent à la même conclusion.

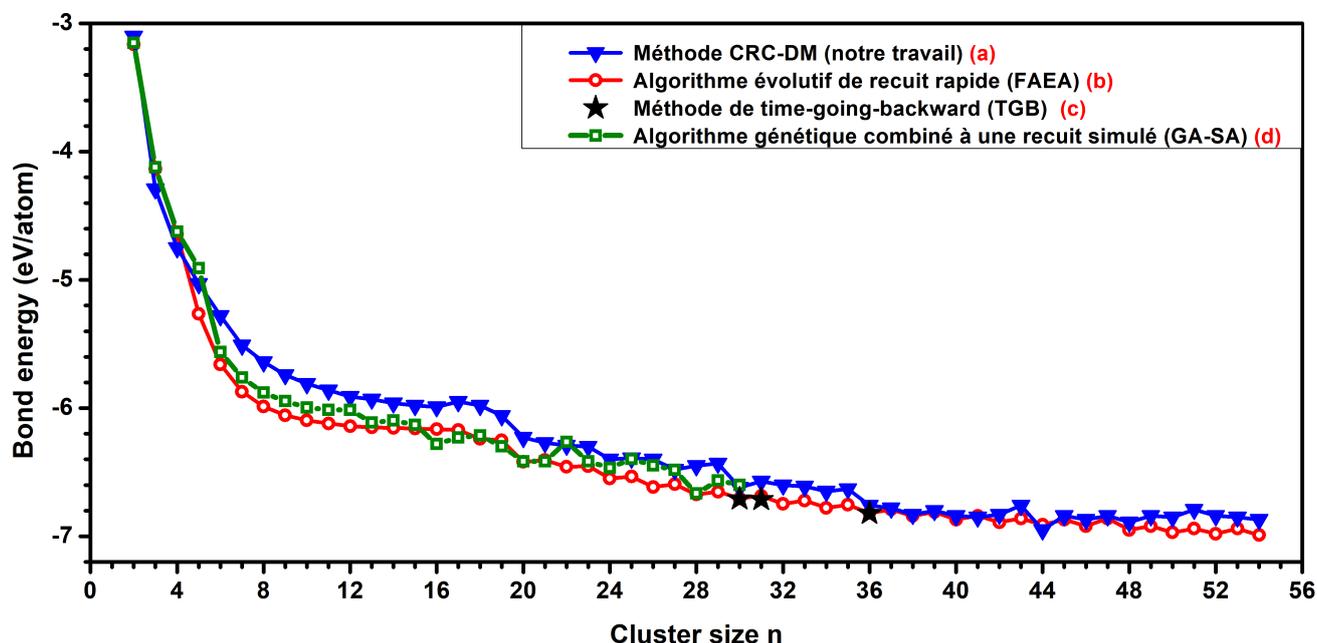


FIGURE 3.24 – Variations de l'énergie de liaison par atome, en fonction de la taille des clusters pour les structures les plus stables calculées à l'aide de la première génération du potentiel REBO et en utilisant : un algorithme évolutif de recuit rapide (Cai et al., 2004) (b), l'algorithme time-going-backward développé par Ning et ses collaborateurs (Gao et al., 2007; Xiu-Fang et al., 2008) (c) et un algorithme génétique combiné à un recuit simulé (Zhang et al., 2002) (d). L'énergie obtenue par les simulations CRC-DM (a) est également représentée.

3.3.5.5 Analyse des clusters de type fullerène

Bien que dans nos simulations de CRC les isomères en forme de cages fermées sont observés pour des tailles de cluster aussi petites que C_{25} , les isomères en cage fermée ne deviennent les plus stables que lorsque la taille des clusters atteint 30. Nous proposons donc d'examiner la stabilité relative des isomères de fullerène les plus stables obtenus par les simulations CRC en fonction de la taille du cluster pour les clusters supérieurs à C_{30} . Pour cela, nous utilisons, comme proposé dans la littérature (Cai et al., 2004), la différence finie de second ordre de l'énergie de liaison par atome défini comme suit :

$$\Delta^2 E(n) = E(n-1) + E(n+1) - 2E(n) \quad (3.1)$$

où $E(n)$ est l'énergie des isomères de type fullerène les plus stables trouvés par nos simulations CRC pour le cluster C_n . Les valeurs de $\Delta^2 E$ en fonction de n sont représentées sur la Figure 3.25. Les pics positifs indiquent des clusters particulièrement stables par rapport à leurs structures voisines. Les clusters pairs sont plus stables que les clusters impairs correspondants. La deuxième différence $\Delta^2 E$ est particulièrement importante pour C_{44} .

La Figure 3.26 montre les occurrences des fullerènes classiques et non classiques obtenues par les simulations CRC. Les fullerènes classiques sont obtenus dans le cas des tailles paires et apparaissent en faible fréquence par rapport aux fullerènes non classiques bien qu'ils soient plus stables. Pour les tailles impaires, seuls les clusters de fullerène non classiques sont obtenus.

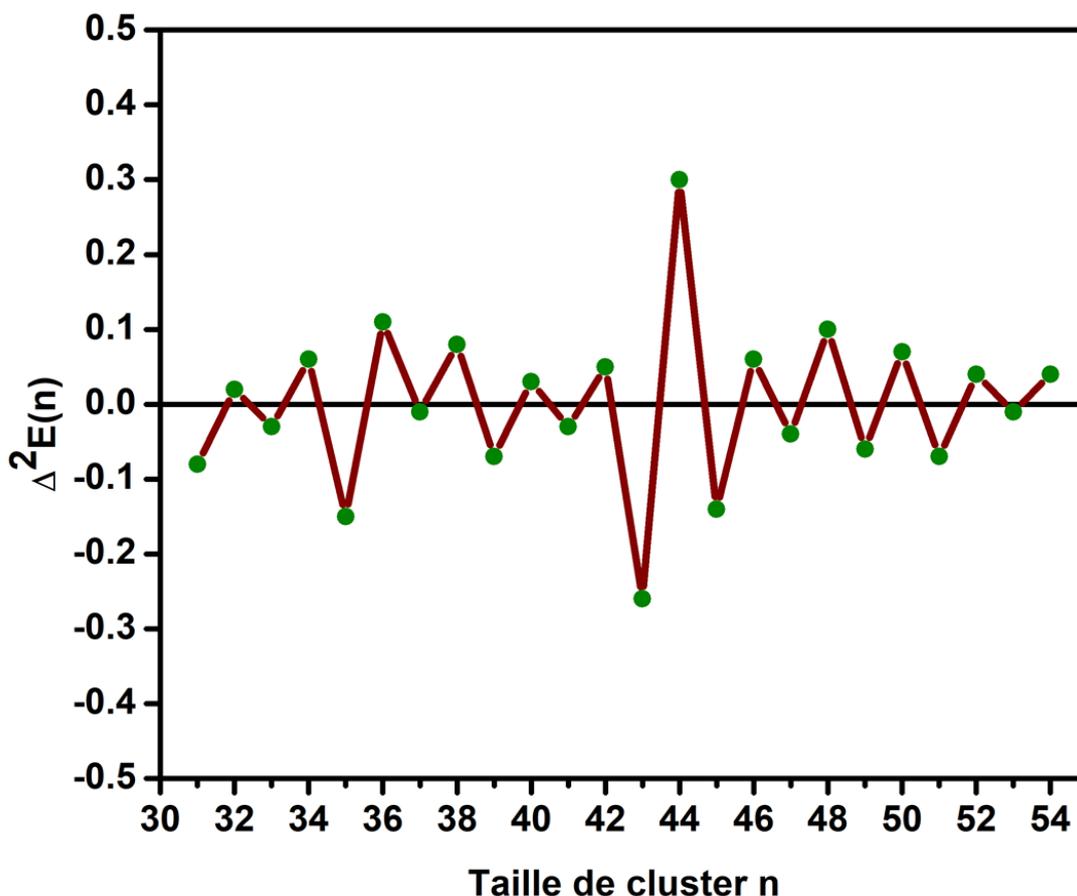


FIGURE 3.25 – Variation de la différence finie de second ordre de l'énergie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters n .

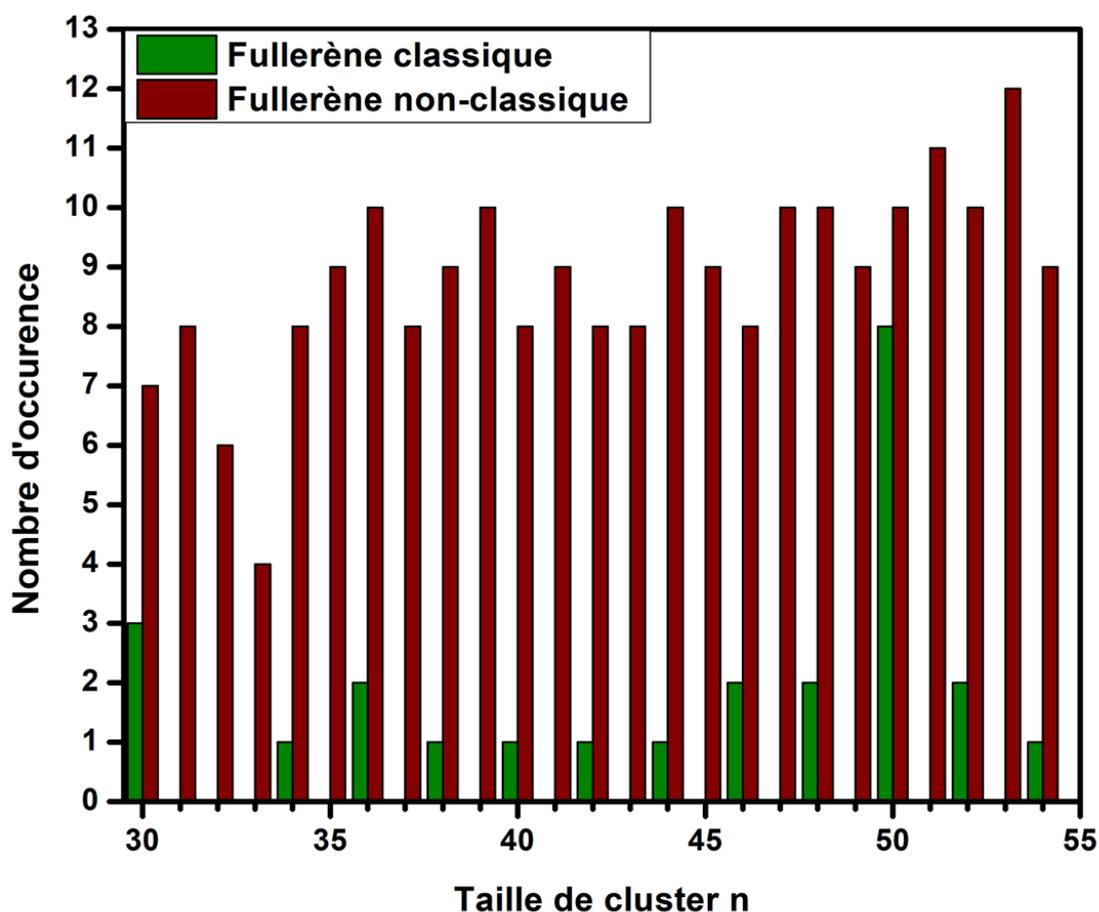


FIGURE 3.26 – Nombre des fullerènes classiques et non-classiques obtenus par la simulation CRC pour les clusters de taille comprise entre $n=30$ et 55.

3.4 Conclusion

Des simulations de dynamique moléculaire utilisant la méthode de condensation-recuit combinés (CRC) pour des systèmes formés des atomes de carbones libres ont été réalisées afin de déterminer l'abondance relative de différents groupes structuraux des clusters de carbone en fonction de leur taille et de la température de recuit.

Du point de vue méthodologique, nous avons montré que l'estimation des abondances des différents groupes structuraux nécessite un cycle de recuit de condensation avec des durées de phase de chauffage et de régime à température constante (RTC) de 100 ns chacune. Des durées de phase RTC de 100 ps permettent quant à elles d'atteindre les structures les plus stables.

Les simulations CRC-DM ont montré que les clusters de carbone peuvent être dominés par

une variété de structures en fonction de leur taille et du niveau de température considérée. En outre, les clusters de tailles intermédiaires, i.e. $n = 19 - 36$, peuvent présenter plusieurs structures à des proportions significatives. Dans tous les cas, on peut conclure que les groupes les plus dominants pour $n = 20 - 29$ sont des structures du type graphène et 2D polycyclique pour des températures comprises entre 2000-3000 K, tandis que les structures polycycliques 2D et 3D dominant à 4000 K. La proportion des clusters de type cage fermée augmente fortement avec la taille. Ils représentent 40% de la population pour le C_{36} et 80% du C_{50} à 3000 K. La proportion de structures du type graphène reste significative sur toute la gamme étudiée de température et de taille. Par exemple, 12% des clusters C_{50} présentent des structures du type graphène à 3000 K.

Les structures les plus stables obtenues par des simulations CRC à courte phase RTC ont été comparées aux structures obtenues à l'aide de méthodes de minimisation d'énergie plus adaptées à la détermination des structures à énergie minimale. Un bon accord a été obtenu pour la majeure partie de ces clusters dans la gamme $n = 3 - 50$. Les principales différences ont été observées dans la gamme $n = 16 - 20$. Les variations de l'énergie de liaison par atome de carbone des clusters les plus stables obtenues par les simulations CRC sont en bon accord avec les simulations MBH-MC et les méthodes DFT. La structure la plus stable obtenue par les simulations CRC est linéaire pour $n = 3 - 5$, monocycle pour $n = 6 - 15$, multi-cycle pour $n = 16 - 18$, de type graphène pour $n = 19 - 20$ et structure en fullerène pour $n \geq 30$. La majorité des structures de type graphène les plus stables obtenues par les simulations CRC contiennent des défauts (un pentagone et/ou un heptagone). De même, les structures les plus stables trouvées pour les clusters de nombres de tailles paires sont le fullerène classique avec seulement des pentagones et hexagones, tandis que seuls les fullerènes non classiques, cage avec un défaut en heptagone, ont été obtenus pour les clusters de nombre de tailles impaires.

Ces résultats ont des implications importantes en ce qui concerne la cinétique de croissance des clusters par addition de C et/ou C_2 dans des conditions hors équilibre (Armelle Michau et al., 2016 ; Prasanna et al., 2019). En effet, la description de cette cinétique nécessite de déterminer les probabilités de collage du monomère ou de dimère carboné avec C_n . Pour une taille de cluster donnée n , une telle probabilité peut différer considérablement en fonction de la structure considérée, c'est-à-dire, du type graphène, de type cage, 3D-polycyclique, etc. La probabilité de collage globale pour une taille de cluster donnée peut être déterminée à partir des probabilités de collage sur les différentes structures obtenues sur cette taille et la

prédominance relative de ces structures. Les résultats obtenus à partir de ce travail permettent de mettre en place la méthodologie pour étudier la cinétique de formation par addition de C ou C₂. Par exemple, la croissance des clusters de tailles intermédiaires, $n = 19 - 29$, nécessite de considérer des processus d'addition C et C₂ impliquant des cycles du type graphène, et polycycliques 2D ou 3D. Pour les clusters plus grands, c'est-à-dire $n \geq 29$, les processus impliquant uniquement des clusters de cages fermées doivent être considérés si la température est autour de 3000 K, tandis que les processus impliquant des clusters de type graphène et cages ouvertes doivent être envisagés à plus basse température, i.e., 2000 K.

CROISSANCE PAR COLLAGE ATOME/MOLÉCULE SUR UN CLUSTER

Dans le chapitre 3, nous avons présenté les différentes formes des nanostructures carbonées pouvant être formées lors de la condensation de carbones atomiques. En revanche, l'identification précise et la maîtrise du type de ces nanostructures nécessitent une analyse détaillée des mécanismes et de la dynamique réactionnelle conduisant à la formation de clusters de taille de plus en plus importante. L'objectif du travail décrit dans ce chapitre, est d'élucider la dynamique de réaction de collage des atomes de carbone avec différents types de clusters carbonés, ainsi que la détermination des données cinétiques, notamment les probabilités, éventuellement les sections efficaces de collage.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au collage d'un carbone sur un cluster de taille intermédiaire C_{36} et un cluster de grande taille C_{80} . Nous avons en outre considéré les isomères les plus abondants identifiés précédemment : deux isomères, fullerène et graphène, pour le C_{36} et un seul isomère, un fullerène, pour le C_{80} .

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord (section 4.1) une méthode de calcul des données cinétiques de réaction de croissance entre atome et cluster de grande taille. Dans la section 4.2, nous présentons la démarche adoptée pour remonter aux données cinétiques et aux configurations de collage par dynamique moléculaire.

La section 4.3 présente les résultats obtenus pour l'étude structurale détaillant des différents types de collage entre atomes de carbone et clusters de type fullerène et graphène. Nous discutons ensuite dans la section 4.4 des valeurs de probabilités de collage d'un atome de carbone sur les fullerènes C_{36} et C_{80} . Nous y étudions en particulier (i) l'évolution des

probabilités en fonction de l'énergie pour des trajectoires à paramètre d'impact nul, (ii) les variations des probabilités de collage avec les angles azimutale φ_v et l'angle θ_v formés entre la vitesse d'injection et la direction radiale. Nous estimons en fin de section une section efficace de ce processus de collage. La section 4.5 présente une étude pour le collage atome-graphène. Dans cette section, nous nous focalisons plus particulièrement sur les variations de la dynamique d'interaction atome-graphène en fonction de la région d'impact, central ou périphérique, de l'atome de carbone.

4.1 Données cinétiques de réactions de croissance cluster-cluster

Cette section consacrée aux formalismes utilisés pour calculer les données cinétiques est divisée en trois parties. La première présente rapidement le lien entre réactions, fonction de distribution et vitesse de réaction. La seconde introduit le concept de section efficace pour l'interaction entre deux particules ponctuelles, la dernière l'étend au cas d'une interaction entre un atome et une structure tridimensionnelle.

4.1.1 Expression des constantes de vitesse de réactions

Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à la dynamique réactionnelle de formation d'un cluster carboné C_n par interaction $C-C_{n-1}$ et C_2-C_{n-2} . Les deux réactions étudiées peuvent être représentées par les équations suivantes :



La constante de vitesse, k , d'une réaction correspondant à un processus élémentaire (comme celui donné par les équations 4.1 ou 4.2) s'exprime comme une double intégrale sur les volumes v_1 et v_2 faisant intervenir la section efficace de collision σ , de la vitesse d'impact v_{imp} et des fonctions de distribution des deux partenaires de collision (ayant des vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2) :

$$k = \int_{v_1} \int_{v_2} f(\vec{v}_1) d^3v_1 f(\vec{v}_2) d^3v_2 \sigma(v_{imp}) v_{imp} \quad (4.3)$$

Les fonctions de distribution des espèces impliquées dans les réactions de croissance moléculaire 4.1 et 4.2 sont maxwelliennes et sont données par :

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (4.4)$$

La vitesse d'impact est définie au signe près par : $\vec{v}_{imp} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ et $v_{imp} = \|\vec{v}_{imp}\|$.

Les clusters considérés sont beaucoup plus lourds que les projectiles. De ce fait le centre de masse du système cible-projectile est quasiment confondu avec le centre de gravité de la cible, i.e., le cluster. Les cibles sont en outre supposées être à une température de 300 K, alors que l'énergie cinétique des projectiles (qui correspondent aux espèces chargées et accélérées dans le plasma) peut atteindre plusieurs eV. Ceci implique que la vitesse du projectile, atome ou dimère, est beaucoup plus importante que la vitesse de la cible, i.e., fullerène ou graphène. Dans le cas le plus défavorable la vitesse thermique du C_{36} est 6 fois plus petite que celle du carbone et un peu plus de 3 fois plus petite que celle du dimère.

Nous pouvons donc faire l'hypothèse : $\vec{v}_{imp} = \vec{v}_{projectile} - \vec{v}_{cluster} \approx \vec{v}_{projectile}$ dans la plupart des situations examinées dans ce travail. La constante de vitesse peut alors être déduite très simplement de :

$$k = \int f(\vec{v}_{projectile}) d^3v_{projectile} \sigma(v_{projectile}) v_{projectile} \quad (4.5)$$

Nous constatons donc que l'estimation de la constante de vitesse nécessite la connaissance de la section efficace de collision en fonction de la vitesse du projectile. Ce point fait l'objet de la suite de ce chapitre.

4.1.2 Dynamique d'une collision binaire entre deux particules et notion de section efficace

Dans un gaz ou un plasma, nous appelons collision binaire l'interaction ayant lieu entre deux particules élémentaires, atomes ou molécules, qui se rapprochent l'une de l'autre à une distance très faible de l'ordre des dimensions atomiques. Selon les grandeurs conservées

durant l'interaction, nous pouvons distinguer deux familles de collisions binaires : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Durant une collision, l'énergie totale du système formé par les deux partenaires de collision est conservé i.e la somme des énergies et des quantités de mouvement des particules après la collision est égale à leur somme avant la collision. Si en plus, l'énergie cinétique totale du système est conservée i.e l'énergie interne des particules collisionnées ne varie pas, la collision est dite élastique. En revanche, si l'énergie cinétique n'est pas conservée e.g. si de l'énergie est transférée sur du mode cinétique vers les modes d'excitation internes durant la collision, on dit que la collision est inélastique.

Une collision est caractérisée par une quantité fondamentale dite section efficace de collision $\sigma(v_r)$, où v_r est la vitesse relative entre les deux particules avant la collision (également appelée vitesse d'impact). Pour appréhender cette grandeur, nous considérons le cas simple d'un faisceau des atomes projectiles neutres supposé monocinétique (i.e. tous les atomes projectiles possèdent la même vitesse initiale) et qui est dirigé vers une cible formée d'atomes neutres, comme montre la Figure 4.1.

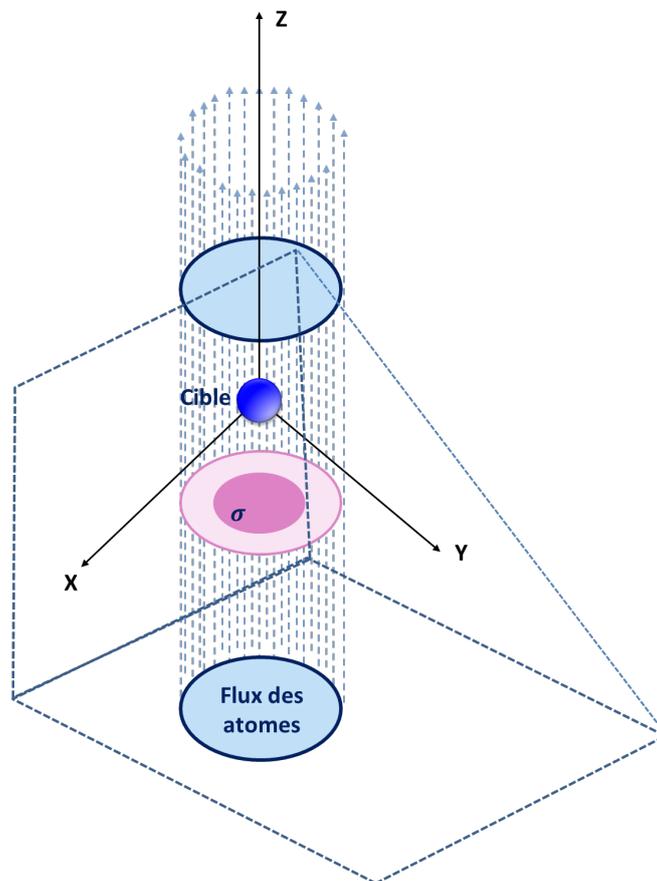


FIGURE 4.1 – Représentation géométrique d'une section efficace à partir d'un faisceau cylindrique de particules.

Le mouvement des atomes projectiles a lieu selon l'axe OZ. Dans ce cas particulier, la collision possède une symétrie cylindrique et la section efficace est définie comme étant la surface du disque (elle a donc la dimension d'une longueur au carré, souvent exprimée en cm^2) dans le plan (XOY), de sorte que si l'atome projectile traverse cette section, il subit une interaction avec la cible qui peut conduire à un collage ou non de l'atome sur la cible. Les atomes du faisceau qui traversent le plan (XOY) à l'extérieur de cette section n'interagissent pas avec la cible. La section efficace est déterminée par le potentiel d'interaction entre les particules cibles et projectiles. En particulier, la dépendance entre section efficace et vitesse d'impact est totalement gouvernée par la forme et l'intensité de ce potentiel.

Désignons par N_{int} le nombre d'atomes projectiles qui interagissent avec la cible et par N_t le nombre total des projectiles injectées à travers la surface S , la section efficace totale σ dépendant de la vitesse d'impact est donnée par la relation suivante :

$$\sigma(v_r) = N_{int} \times \frac{S}{N_t} \quad (4.6)$$

où $\Gamma = \frac{N_t}{S}$ est le flux total d'atomes injectés qui représente le nombre total d'atomes traversant une surface unité S par unité de temps.

L'étude de la dynamique d'une collision peut être grandement simplifiée lorsque l'on s'intéresse à une collision entre deux atomes, comme illustré Figure 4.2.

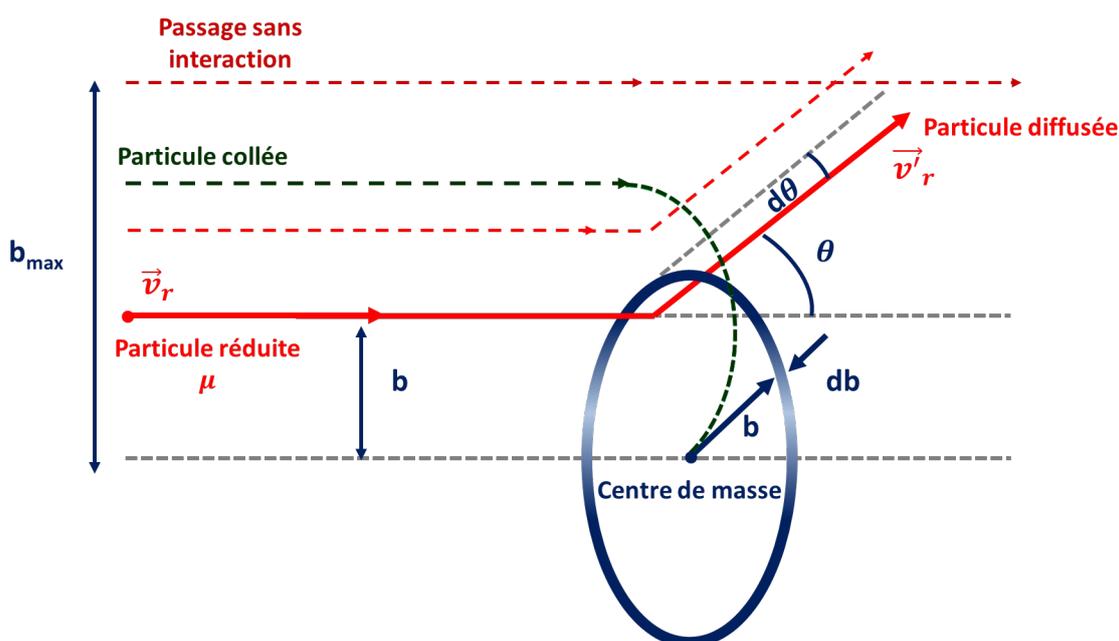


FIGURE 4.2 – Illustration des différents processus lors de la collision entre deux atomes

En effet, dans ce cas, nous pouvons relever plusieurs propriétés remarquables de l'interaction entre deux partenaires atomiques. Tout d'abord, la dynamique de collision peut être étudiée à partir de celle d'une particule fictive de masse égale la masse réduite des deux partenaires, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ dans le référentiel de centre de masse où cette particule fictive est sujette à une force centrale. La conservation du moment cinétique de cette particule fictive implique que sa trajectoire soit forcément plane et que, par voie de conséquence, l'interaction entre les deux atomes est planaire. Le problème de l'interaction/collision entre deux atomes se réduit donc à l'étude du mouvement bidimensionnel d'une seule particule. Ce mouvement peut être caractérisé par le paramètre d'impact b (distance du projectile par rapport au centre de masse) et l'angle de diffusion θ comme représente la figure 4.2. La section efficace d'interaction entre partenaires de collision est déterminée par la valeur du paramètre d'impact, b_{max} , au-delà de laquelle la particule fictive n'est plus diffusée, i.e. elle n'interagit plus avec le centre de masse. La section efficace totale d'interaction entre partenaires de collision peut dans ce cas être définie par :

$$\sigma_{total}(v_r) = \pi b_{max}^2(v_r) \quad (4.7)$$

De manière générale, l'interaction entre partenaires de collisions peut mener à plusieurs types de processus : diffusion, réaction, collage, échange d'énergie interne, etc. La densité de probabilité, $p_i(v_r, b, \theta)$, d'occurrence et une section efficace de collision, $\sigma_i(v_r)$, menant à un des processus élémentaires spécifique i sont reliées par :

$$\sigma_i(v_r) = \sigma_{total}(v_r) \iint p_i(v_r, b, \theta) b db d\theta = \sigma_{total}(v_r) P_i(v_r) \quad (4.8)$$

où $P_i(v_r)$ est la probabilité d'occurrence du processus i à une vitesse de collision v_r . Les probabilités $P_i(v_r)$ sont sujettes à la condition de normalisation : $\sum_i P_i(v_r) = 1$.

4.1.3 Cas d'une configuration 3D

4.1.3.1 Principe de calcul de la section efficace

L'utilisation d'une approche s'appuyant sur la notion de paramètre d'impact n'est pas possible dans la situation que nous étudions. En effet, la forme de fullerènes est tridimen-

sionnelle et l'interaction dépend non seulement du paramètre d'impact défini à partir du centre du fullerène mais également de la direction d'impact déterminée par deux angles (en coordonnées sphériques). Il en résulte que le problème n'est plus réductible à une configuration bidimensionnelle et nous sommes donc amenés à adopter une approche tridimensionnelle.

La détermination de la section efficace dans ce cas passe par le calcul de la probabilité de collage de projectiles arrivant de toutes les directions de l'espace et présentant une distribution de vitesse Maxwellienne. Pour ce faire, on se donne une sphère de référence, également appelée sphère d'interaction (S_{int}), ayant comme centre le centre de gravité de cluster et un diamètre bien supérieur à la taille de ce dernier. La probabilité de collage correspond alors à la fraction du nombre de projectiles entrant par cette sphère qui collent au cluster (cf. figure 4.3). Nous avons donc :

$$p_{collage} = \frac{n_{collés}}{n_{entrants}} \quad (4.9)$$

Le nombre de projectiles entrant par la sphère d'interaction est donné par :

$$n_{entrants} = \iint_{S_{int}} f(v) d^3v (\vec{v} \cdot \vec{\delta S}) = n \frac{\langle v \rangle}{4} S_{int} \quad (4.10)$$

où $\langle v \rangle$ est la vitesse moyenne des projectiles.

La section efficace de collage est introduite en exprimant le nombre de projectiles collés directement en fonction de la densité de flux moléculaire de projectiles de la manière suivante :

$$n_{collés} = \iint_{\sigma_{collage}} f(v) d^3v (\vec{v} \cdot \vec{\delta S}) = n \frac{\langle v \rangle}{4} \sigma_{collage} \quad (4.11)$$

Les deux relations précédentes sont différentes dans la mesure où l'intégration dans la relation 4.10 porte sur la sphère d'interaction, alors que l'intégration dans l'équation 4.11 porte sur une sphère fictive qui a pour aire la section efficace de collage.

La probabilité de collage s'exprime donc :

$$p_{collage} = \frac{\sigma_{collage}}{S_{int}} \quad (4.12)$$

Dans notre travail, la détermination des sections efficaces de collage s'appuie sur les simulations de dynamique moléculaire et l'équation 4.9 pour calculer les probabilités de collage et l'équation 4.12 pour remonter à la section efficace de collage à partir de ces probabilités.

D'un point de vue pratique, la mise en œuvre de cette approche nécessite l'utilisation d'un échantillon d'atomes projectiles qui soit statistiquement représentatif de la distribution réelle (physique) du flux d'atomes traversant surface d'interaction. La mise en œuvre d'un tel échantillonnage nécessite d'identifier les paramètres qui caractérisent la distribution de flux d'atomes projectiles traversant la surface d'interaction.

4.1.3.2 Distribution de la population d'atomes

Le flux de projectiles i.e. nombre de projectiles par unité de temps, entrant par une surface élémentaire \vec{dS} située sur la sphère d'interaction est donnée par :

$$d^5\Phi = f(v)d^3v \left(\vec{v} \cdot \vec{dS} \right) \quad (4.13)$$

où $f(v)$ est la fonction de distribution Maxwellienne, $d^3v = v^2 \sin\theta_v d\theta_v d\varphi_v$ est l'élément de volume dans l'espace des vitesses, i.e., $f(v)d^3v$ représente le nombre d'atomes ayant une vitesse qui pointe dans le volume élémentaire $v \sin\theta_v d\theta_v d\varphi_v$. Les trois coordonnées sphériques, v , θ_v et φ_v sont définies sur un référentiel lié à l'élément de surface \vec{dS} et ayant comme axe principale la normale à cette dernière (cf. figure 4.3).

L'élément de surface \vec{dS} situé sur la sphère d'interaction est identifié en coordonnées sphériques par les valeurs des angles θ_s et φ_s dans le repère lié au centre de gravité du cluster cible. Nous avons donc $dS = R^2 \sin\theta_s d\theta_s d\varphi_s$.

Compte tenu des expressions des volumes et surfaces, le flux élémentaire des projectiles situées dans un volume d^3v de l'espace des vitesses et entrant par la sphère d'interaction par la surface élémentaire \vec{dS} peut s'écrire :

$$d^5\Phi = f(v)v^2 \sin\theta_v d\theta_v d\varphi_v dv \left(-v \cos\theta_v R^2 \sin\theta_s d\theta_s d\varphi_s \right) \quad (4.14)$$

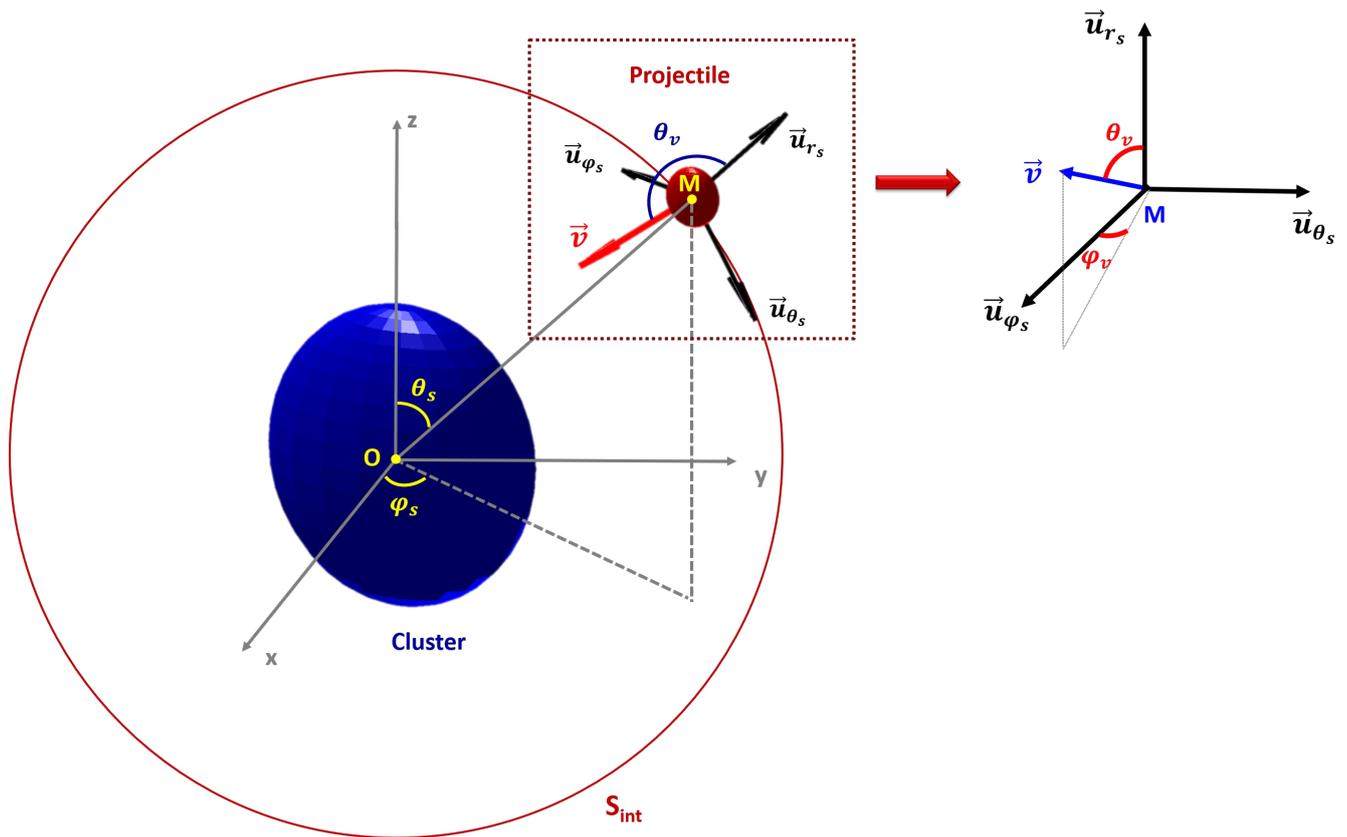


FIGURE 4.3 – Shéma d'un atome projectile de centre de masse M , placé à la surface de la sphère S_{int} et injecté avec une vitesse \vec{v} .

En séparant les variables relatives aux espaces des vitesses et des positions, le flux élémentaire s'écrit :

$$d^5\Phi = [f(v)v^3 dv] [-\sin\theta_v \cos\theta_v d\theta_v] [d\varphi_v] [R^2 \sin\theta_s d\theta_s] [d\varphi_s] \quad (4.15)$$

Ou encore :

$$d^5\Phi = [f(v)v^3 dv] \left[\frac{1}{2} d(\cos 2\theta_v) \right] [d\varphi_v] [-R^2 d(\cos\theta_s)] [d\varphi_s] \quad (4.16)$$

Le flux total de particules projectiles entrant dans la sphère d'interaction est calculé en intégrant l'équation 4.16 qui tenant compte du fait que, $\frac{\pi}{2} \leq \theta_v \leq \pi$, $0 \leq \theta_s \leq \pi$ et $0 \leq \varphi_s$ et $\varphi_v \leq 2\pi$, conduit à l'expression :

$$\Phi_{entrant} = \int_0^\infty f(v)v^3 dv \left[\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos 2\theta_v) \right] \left[\int_0^{2\pi} d\varphi_v \right] \left[-R^2 \int_1^{-1} d(\cos\theta_s) \right] \left[\int_0^{2\pi} d\varphi_s \right] \quad (4.17)$$

L'expression précédente peut être interprétée en termes de fonctions de densités de probabilités. Elle indique notamment que la population des particules projectiles contribuant au flux total est décrite par une densité de probabilité mettant en jeu 5 variables aléatoires : v , $\cos 2\theta_v$, φ_v , $\cos \theta_s$ et φ_s . On peut écrire :

$$\Phi_{entrant} = K \int_0^{\infty} p_v(v) 4\pi v^2 dv \left[\int_{-1}^1 p_{\theta_v}(\cos 2\theta_v) d(\cos 2\theta_v) \right] \left[\int_0^{2\pi} p_{\varphi_v}(\varphi_v) d\varphi_v \right] \left[-R^2 \int_1^{-1} p_{\theta_s}(\cos \theta_s) d(\cos \theta_s) \right] \left[\int_0^{2\pi} p_{\varphi_s}(\varphi_s) d\varphi_s \right] \quad (4.18)$$

Où K est une constante de normalisation, $p_v = v f(v)$, $p_{\theta_v} = p_{\theta_s} = \frac{1}{2}$, $p_{\varphi_v} = p_{\varphi_s} = \frac{1}{2\pi}$.

L'équation 4.18 montre que ces variables sont indépendantes et que la densité de probabilité s'exprime comme le produit de 5 fonctions de densité de probabilité partielle (une par variable) :

$$p_v = v f(v), p_{\theta_v} = p_{\theta_s} = \frac{1}{2}, p_{\varphi_v} = p_{\varphi_s} = \frac{1}{2\pi}.$$

Elle montre aussi que les densités de probabilité relatives aux variables angulaires, $\cos 2\theta_v$, $\cos \theta_s$, φ_v et φ_s , sont constantes (ou uniformes), i.e., les variables $\cos 2\theta_v$, $\cos \theta_s$, φ_v et φ_s , sont uniformément distribuées sur leurs domaines d'existence.

Enfin l'équation 4.18 montre qu'un échantillon de projectiles représentatif du flux traversant la sphère d'interaction peut être obtenu à partir d'un échantillonnage mettant en œuvre :

1. Le tirage de deux premiers nombres aléatoires ε et η uniformément distribués sur $[0,1]$ qui permettent de remonter aux valeurs de θ_s et φ_s et donc à la position du projectile sur la sphère d'interaction par les relations :

$$\varphi_s = 2\pi\eta \text{ et } \theta_s = a \cos(1 - 2\varepsilon) \quad (4.19)$$

2. Le tirage de deux nombres aléatoires ε' et η' uniformément distribués sur $[0,1]$ qui permettent de remonter aux valeurs de θ_v, φ_v , et donc à l'angle du vecteur vitesse du projectile avec la normale à la sphère à la position (θ_s, φ_s) par les relations :

$$\varphi_v = 2\pi\eta' \text{ et } \theta_v = \frac{a \cos(\varepsilon')}{2} \quad (4.20)$$

3. Le tirage d'un nombre aléatoire distribué selon une densité de probabilité de forme $vf(v)$ pour échantillonner la norme de la vitesse du projectile. Les techniques mises en œuvre pour effectuer cet échantillonnage seront discutées dans les prochaines sections. Même si ces tirages peuvent être effectués de manière totalement indépendante, i.e., dans n'importe quel ordre. Cependant l'exploration de l'ensemble des possibilités sur cet espace à cinq dimensions sans aucune simplification se révèle extrêmement coûteuse en temps de calcul. Nous avons adopté dans notre travail une méthodologie en quatre étapes.

Nous commençons premièrement par positionner aléatoirement un grand nombre de projectiles sur la surface de la sphère d'interaction, i.e. nous échantillonons d'abord θ_s et φ_s . Ensuite, pour chaque position (θ_s, φ_s) des projectiles, nous étudions l'impact de la valeur de la vitesse du projectile sur la probabilité de collage projectile-cluster en fixant la valeur de l'angle de θ_v à π , i.e. nous nous focalisons sur l'étude des collisions avec un paramètre d'impact nul (c'est-à-dire en incidence normale). La troisième étape consiste, à étudier l'impact de l'angle θ_v : pour chaque position (θ_s, φ_s) il y a un nouveau lancer pour plusieurs valeurs de l'énergie du projectile et différents angles φ_v . L'impact de l'angle φ_v est finalement étudié pour chaque position (θ_s, φ_s) en effectuant des lancers supplémentaires en fixant une énergie d'incidence et pour plusieurs angles θ_v et φ_v .

4.2 Démarche adoptée dans les simulations

Dans cette section, nous illustrons la mise en œuvre des quatre étapes de la méthodologie dans le cas d'un collage atome-fullerène.

4.2.1 Distribution des atomes sur la surface de la sphère d'interaction

Comme discuté précédemment, notre première étape concerne la distribution des atomes de carbone sur la sphère d'interaction S_{int} de rayon R_{int} . Le rayon de cette sphère a été choisi en prenant en compte les dimensions des clusters cibles étudiés. Il est calculé en fonction de la distance maximale d_{max} séparant deux atomes dans la structure de cluster (e.g. le diamètre dans le cas des fullerènes sphériques) et le rayon de coupure r_{cut} du potentiel d'interaction comme suit (Ning et al., 2017) :

$$R_{int} = 2.2 \left(\frac{d_{max}}{2} + r_{cut} \right) \quad (4.21)$$

Les valeurs du rayon R_{int} pour les clusters cibles utilisés dans notre étude sont données dans le Tableau 4.1, sachant que le rayon de coupure du potentiel SREBO est $r_{cut} = 2 \text{ \AA}$:

Cluster	d_{max} (Å)	R_{int} (Å)
Fullerène C ₃₆	6	11
Graphène C ₃₆	9,64	15
Fullerène C ₈₀	10	15,4

Tableau 4.1 – Valeurs des rayons de sphère d'interaction pour différentes formes de clusters utilisés dans notre étude.

Une fois le rayon de la sphère d'interaction calculé, nous avons positionné des atomes d'une manière aléatoire et uniforme à la surface de cette sphère. Pour ce faire, nous avons tiré deux nombres aléatoires uniformément distribués entre [0,1] comme décrit dans l'équation 4.19 pour distribuer les angles θ_s et φ_s . Après distribution des angles, nous avons calculé les coordonnées des atomes de carbone projectiles dans le repère cartésien $(O, \vec{OX}, \vec{OY}, \vec{OZ})$ en utilisant les relations de passage du repère sphérique $(O, \vec{u}_{r_s}, \vec{u}_{\theta_s}, \vec{u}_{\varphi_s})$ au repère cartésien $(O, \vec{OX}, \vec{OY}, \vec{OZ})$ comme suit :

$$x_p = R_{int} \sin \theta_s \cos \varphi_s + x_0 \quad (4.22)$$

$$y_p = R_{int} \sin \theta_s \sin \varphi_s + y_0 \quad (4.23)$$

$$z_p = R_{int} \cos \theta_s + z_0 \quad (4.24)$$

La Figure 4.4 montre la distribution d'un nombre N d'atomes de carbone ($N=1000$ dans (a) et $N=2000$ dans (b)) à la surface de la sphère d'interaction S_{int} .

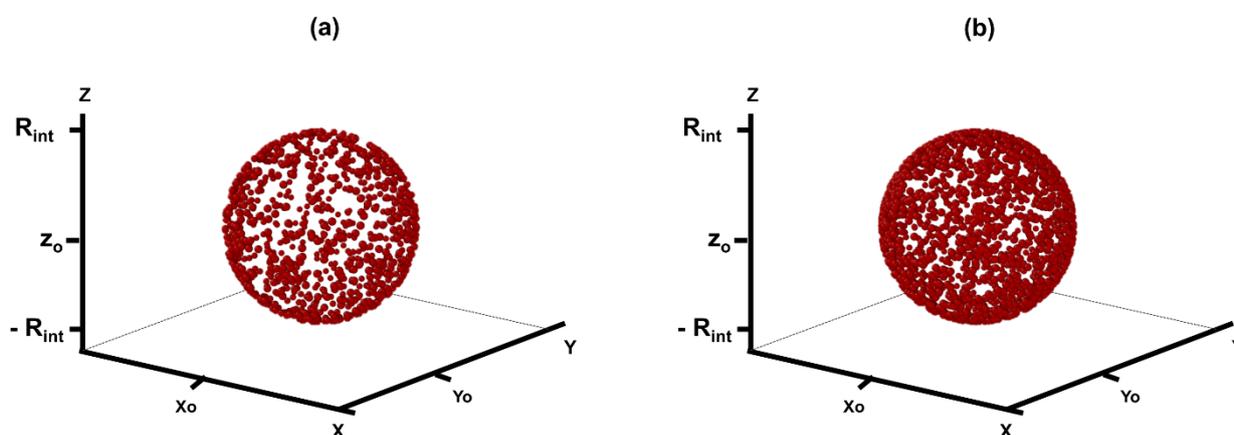


FIGURE 4.4 – Distribution de 1000 atomes de carbone (a) et 2000 atomes de carbone (b) sur la sphère d'interaction S_{int} de centre $O(x_o, y_o, z_o)$ et de rayon R_{int} .

Le nombre d'atomes de carbone distribués à la surface de la sphère est relié au nombre des trajectoires nécessaires pour remonter au calcul d'une probabilité de collage statistiquement significative. Pour optimiser ce nombre des trajectoires, nous avons effectué des simulations en distribuant 2000 atomes de carbone sur la surface de la sphère S_{int} . Nous avons injecté ces atomes vers un fullerène C_{80} avec trois énergies incidentes différentes (qui représentent les ordres de grandeurs des énergies retrouvées dans les simulations) : $E_{inc} = 5.24$ meV, $E_{inc} = 0.01$ eV et $E_{inc} = 0.21$ eV. À chaque nouvelle simulation, nous réestimons la probabilité de collage atome-cluster à partir de l'occurrence des lancers menant à un collage. Les résultats sont montrés sur la Figure 4.5 et dans le Tableau 4.2. Nous voyons clairement que la probabilité de collage se stabilise après 600 trajectoires simulées pour les trois valeurs d'énergies testées. Le Tableau 4.2 montre un écart-type faible ($<1\%$) pour les trois cas testés après 600 lancers ce qui valide l'obtention d'une probabilité de collage significative après seulement 600 lancers.

Donc, 600 lancers sont suffisants pour obtenir une probabilité de collage significative. Pour plus de précaution, nous avons décidé de distribuer 1000 atomes de carbone sur la sphère et donc calculer la probabilité de collage pour 1000 lancers.

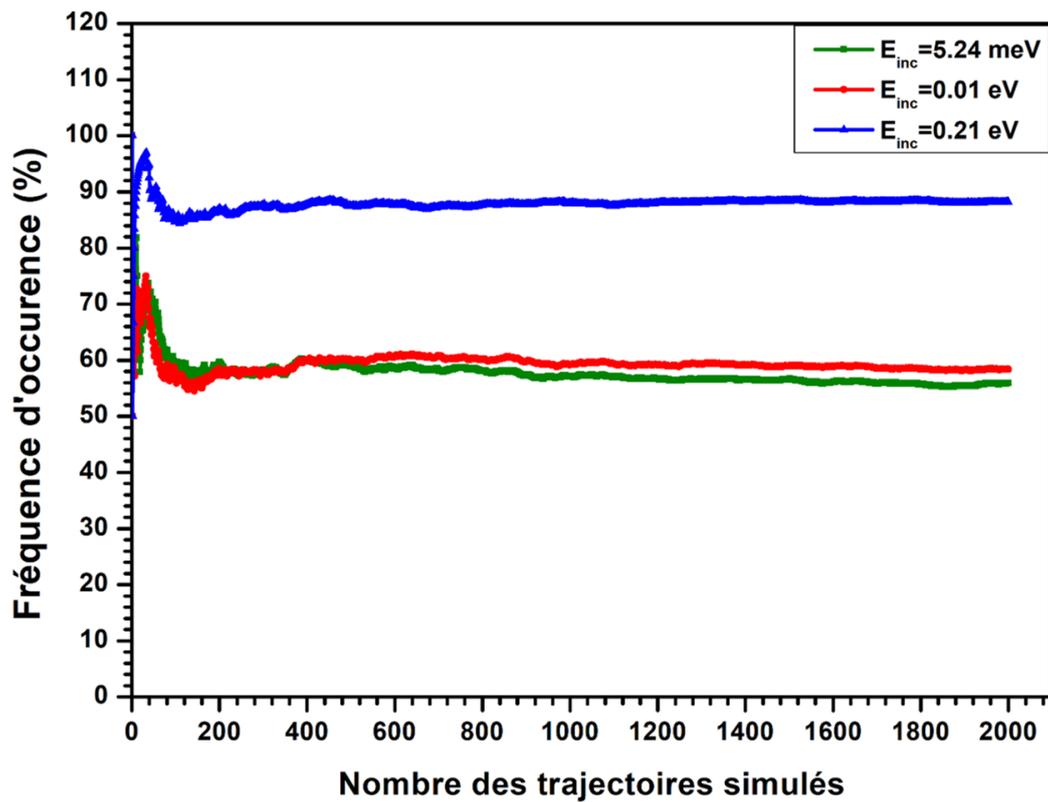


FIGURE 4.5 – Statistique effectuée en injectant 2000 atomes de carbone vers un fullerène C_{80} avec trois valeurs d'énergies incidentes différentes.

Énergie	Probabilité moyenne (%)	Écart type (%)
5,24 meV	56,8	0,93
0,01 eV	59,3	0,71
0,21 eV	87,9	0,31

Tableau 4.2 – Probabilité de collage et l'écart-type obtenus en moyennant les résultats obtenus entre 600 et 2000 simulations.

4.2.2 Calcul de la probabilité de collage moyenne pour une distribution de vitesse Maxwellienne

La deuxième étape après le positionnement des atomes de carbone, consiste à mettre en œuvre un échantillonnage de norme de vitesse satisfaisant une distribution de flux Maxwellienne correspondant à une température donnée du projectile. Un exemple de la forme

normalisée de la distribution $vf(v)$ est représenté sur la Figure 4.6. Cette fonction s'écrit :

$$G(v) = \left[\frac{2v^3}{v_t^4} \right] \times \exp\left(-\frac{v^2}{v_t^2}\right) \quad (4.25)$$

où $v_t = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ représente la vitesse la plus probable de la distribution de Maxwell à la température T . La fonction de distribution cumulative $F(v)$ associée à $G(v)$ est donnée par :

$$F(v) = \int_0^v G(v') dv' = \frac{\int_0^v v'^3 \exp\left(-\frac{v'^2}{v_t^2}\right) dv'}{\int_0^\infty v'^3 \exp\left(-\frac{v'^2}{v_t^2}\right) dv'} \quad (4.26)$$

L'intérêt de la fonction cumulative est qu'elle est uniformément distribuée entre 0 et 1. D'un point de vue pratique, cela veut dire que ses valeurs peuvent être échantillonnées par le tirage d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Dans le cas d'une distribution maxwellienne, l'expression de la fonction de distribution cumulative peut être obtenues analytiquement en utilisant une intégration par partie avec un changement de variable $= \frac{v^2}{v_t^2}$. On obtient :

$$F(v) = 1 - \left[1 + \frac{v^2}{v_t^2} \right] \times \exp\left(-\frac{v^2}{v_t^2}\right) \quad (4.27)$$

Cette fonction peut en principe être inversée par une intégration numérique (e.g. la méthode des trapèzes) pour remonter aux valeurs des vitesses. Cependant, lorsqu'elle est utilisée de manière directe, la méthode décrite ci-dessus présente un inconvénient majeur : elle ne peut permettre de remonter à la probabilité des processus de collage mettant en jeu des projectiles à des vitesses extrêmes que si on utilise un nombre important de trajectoires avec le risque d'augmenter fortement le temps de calcul. En effet, du fait de leur faible probabilité d'occurrence à des températures usuelles, les vitesses importantes (ou très faibles) ne peuvent être échantillonnées de manière statistiquement significative qu'en effectuant un grand nombre de simulations. À titre d'exemple, un échantillonnage statistiquement significatif de projectiles de 2 eV, qui présentent une probabilité d'occurrence de l'ordre de 10^{-9} à une température de 300K nécessiterait plusieurs dizaines de milliards de trajectoires ce qui est complètement réhibitoire.

Pour pallier cet inconvénient majeur, nous avons discrétisé l'espace des vitesses en petits intervalles ou domaines I_i de même largeur, Δv , caractérisés par la valeur de vitesse moyenne correspondante, cf. Figure 4.6.

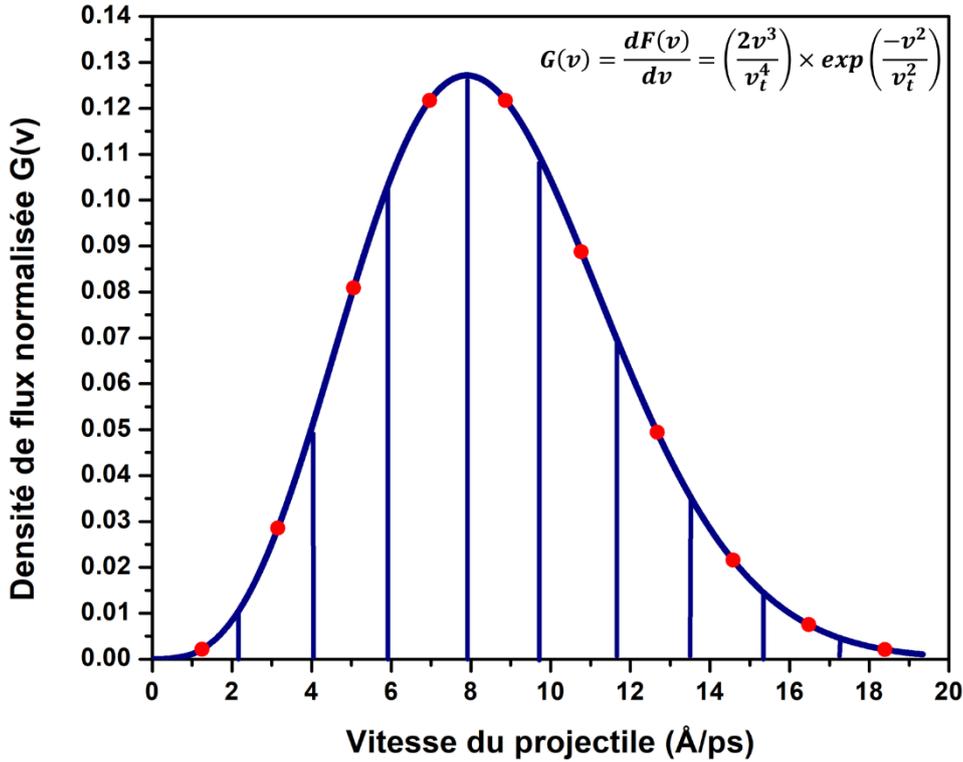


FIGURE 4.6 – Densité de probabilité d'un flux maxwellien en vitesse à une température de 300 K. Les lignes délimitent les dix intervalles et les points représentent les valeurs de $G(v)$ pour les vitesses moyennes de chaque intervalle.

La probabilité de collage P_i pour chaque valeur v_i après 1000 lancers avec la même norme de vitesse. Cette discrétisation des vitesses a également été proposée par Schwaederlé et al. (Schwaederlé et al., 2015) pour l'étude du collage de CH_3 sur une surface.

La probabilité de collage à une température T donnée peut être alors obtenue en pondérant les probabilités P_i par la fonction de distribution $G(v)$, soit :

$$P(T) = \int_v G(v)P_v dv \quad (4.28)$$

D'un point de vue pratique l'intégration (4.28) est effectuée numériquement en utilisant la méthode des trapèzes sur le maillage de vitesse. Nous avons donc :

$$P_{\text{collage}} = \frac{P_1G_1 + P_nG_n}{2} \Delta v + \sum_{i=2}^{n-1} P_iG_i \Delta v \quad (4.29)$$

Un autre avantage de cette méthode est qu'elle nous permet de calculer la probabilité de collage pour une distribution Maxwellienne sur une large gamme de température sans faire plusieurs fois le même calcul de la probabilité de collage, il suffit de reprendre les valeurs de la probabilité de collage correspondant aux vitesses v_i du maillage et les pondérer par la distribution $G(v)$ correspondant à la nouvelle valeur de T .

Une estimation satisfaisante de la probabilité $p(T)$ à l'aide de la méthode des trapèzes avec un nombre raisonnable de mailles dans l'espace des vitesses nécessite que la fonction $G(v)p(v)$ soit régulière, i.e. que cette fonction ne varie pas de manière *importante* sur un petit intervalle de vitesse. Nous avons vérifié cette condition en nous assurant que pour deux vitesses proches i.e. pour deux énergies incidentes proches, les probabilités de collage sont à peu près similaires. Pour ce faire, nous avons effectué deux simulations où nous avons injecté des atomes de carbone d'énergies incidentes $E_{inc} = 5,24$ meV et $E_{inc} = 5,97$ meV respectivement vers le centre d'un fullerène C_{80} . Les variations des estimations des probabilités de collage en fonction du nombre de simulations pour les deux valeurs d'énergie sont montrées sur la Figure 4.7.

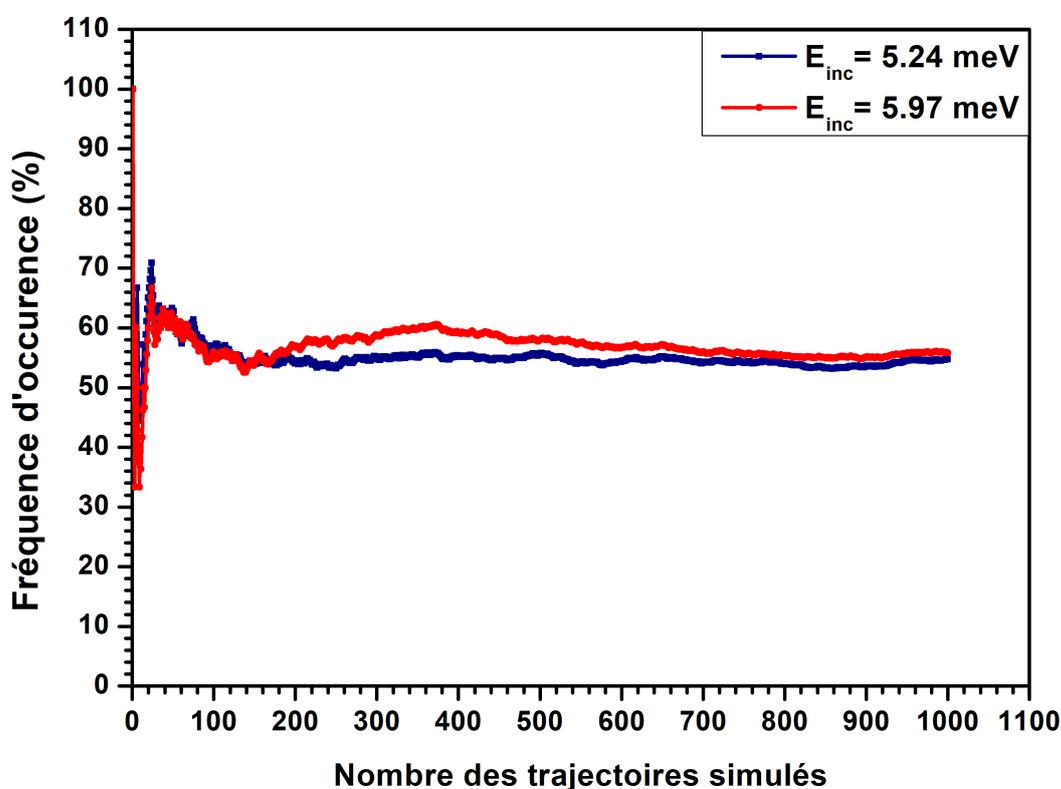


FIGURE 4.7 – Variation de la probabilité de collage en fonction du nombre des trajectoires simulés pour deux valeurs proches d'énergies incidentes $E_{inc} = 5,24$ meV et $E_{inc} = 5,97$ meV dans le cas du collage C- C_{80} .

Les résultats montrent que des statistiques significatives sont obtenues à partir de 600 simulations. Les valeurs moyennes de la probabilité de collage entre 600 et 1000 simulations sont respectivement de 54.1% et 55.7%. Les valeurs correspondantes de l'écart type sont 0.51% et 0.62%. Ces valeurs sont très proches ce qui tend à indiquer que la fonction $G(v)p(v)$ a la même régularité que la fonction $G(v)$. Ceci montre qu'un maillage de vitesse optimale peut être choisi sur la base de la seule connaissance de $G(v)$.

4.2.3 Étude de l'impact de l'angle θ_v sur la probabilité de collage

Après positionnement des atomes et distribution de la norme de la vitesse selon une Maxwellienne, nous avons uniformément distribué $\cos 2\theta_v$ entre -1 et 1, i.e., l'angle d'injection θ_v entre $[\frac{\pi}{2}, \pi]$. Nous avons effectué des simulations pour deux valeurs de l'angle φ_v , $\varphi_v = 0$ et $\varphi_v = \pi$, i.e. l'injection a lieu dans le plan formé par les vecteurs $(\vec{u}_{r_s}, \vec{u}_{\theta_s})$ (c.f. Figure 4.8).

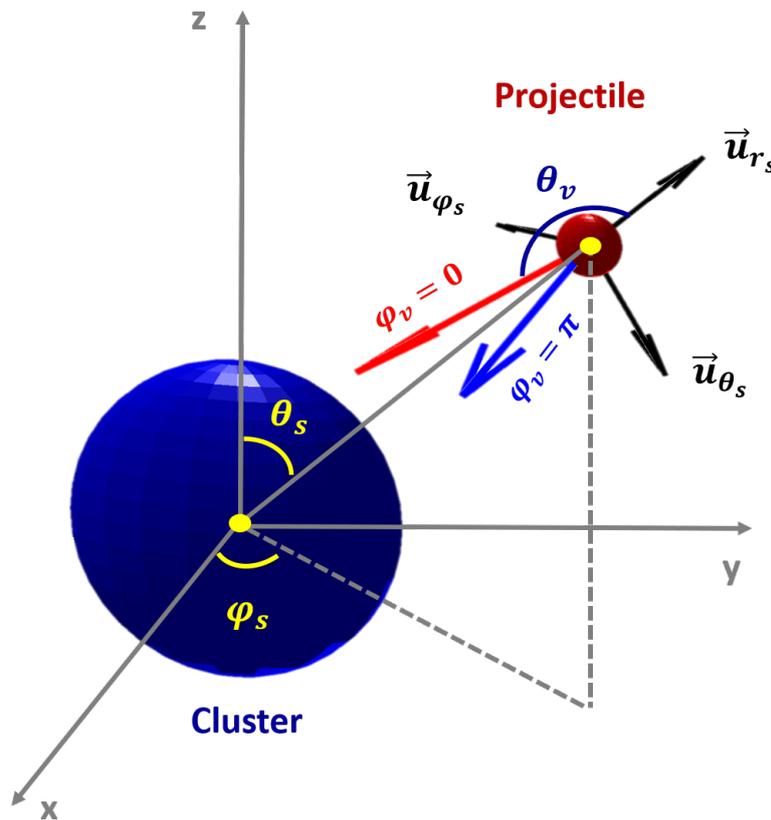


FIGURE 4.8 – Injection avec un angle $\theta_v=160^\circ$ et pour deux valeurs de $\varphi_v=0$ et π , d'un atome de carbone sur un cluster.

D'un point de vue pratique, nous avons procédé comme dans le cas du flux des vitesses, nous avons divisé l'intervalle $[\frac{\pi}{2}, \pi]$ en intervalles élémentaires de largeur $\frac{\pi}{36}$, i.e., 5° , centrés autour de valeurs θ_{vi} et nous avons calculé la probabilité de collage $p_i = p(v_0, \theta_i, \varphi_0)$ pour

chaque valeur θ_{vi} . Nous avons ensuite convolué la fonction $p(v_0, \theta_v, \varphi_0)$ avec la fonction de distribution cumulative angulaire normalisée de la forme :

$$F(\cos 2\theta_v) = \frac{1 + \cos 2\theta_v}{2} \quad (4.30)$$

Ceci nous a permis d'obtenir la probabilité moyennée sur θ_v pour chaque valeur de vitesse, notée $\langle p \rangle_{\theta_v}(v_0, \varphi = 0 \text{ ou } \pi)$.

4.2.4 Étude de l'impact de l'angle φ_v sur la probabilité de collage

Pour des valeurs données de v et θ_v nous avons étudié l'impact de l'angle azimutal φ_v sur la probabilité de collage. L'angle φ_v est uniformément distribué entre 0 et 2π nous avons effectué les simulations pour 14 valeurs de φ multiple de $\pi/6$, $\varphi_l = (l-1)\pi/6$. Dans ce cas, l'atome de carbone est injecté dans la sphère d'interaction avec un vecteur vitesse en dehors du plan formé par les vecteurs $(\vec{u}_{r_s}, \vec{u}_{\theta_s})$. Ceci permet en particulier de sonder l'impact d'un écart à la sphéricité du cluster sur les valeurs de probabilité de collage (c.f. Figure 4.9).

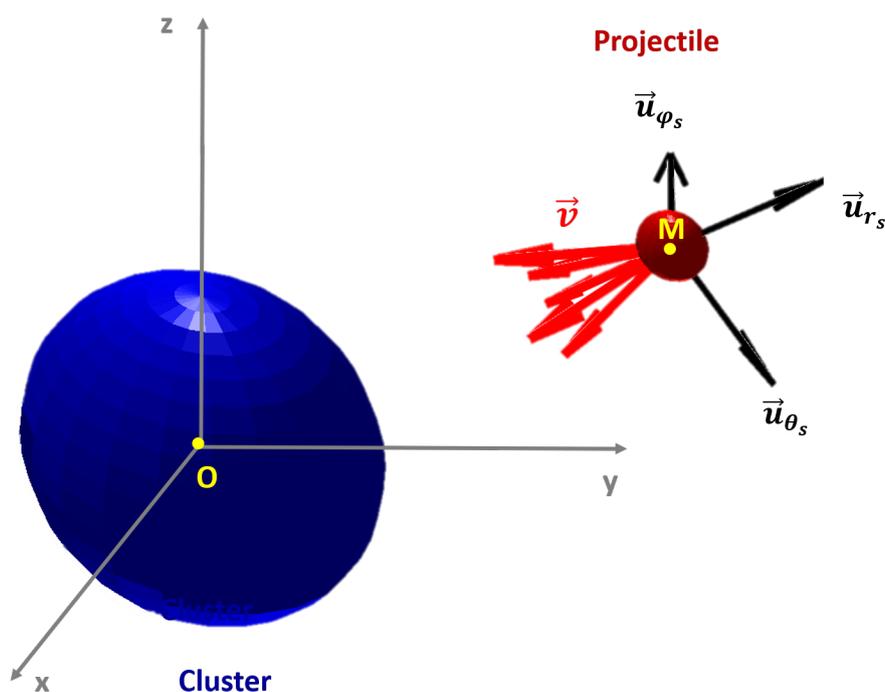


FIGURE 4.9 – Injection avec différents angles φ_v d'un atome de carbone sur un cluster.

4.3 Mise en œuvre de la démarche dans LAMMPS

Le développement de la méthodologie de calcul de la probabilité de collage et la préparation de la distribution initiale des atomes de carbone sur la sphère d'interaction ont été présentés dans la section précédente. Ici nous détaillons la mise en œuvre de la méthodologie dans le logiciel LAMMPS. Notre procédure débute premièrement par prendre un cluster carboné (la cible), initialement dans son état d'énergie potentielle minimale (à $T = 0$ K) déterminé par la méthode de condensation-recuit combinés CRC (c.f. chapitre 3) et le placer au centre d'une boîte de simulation de $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ de volume, puis chauffer le cluster jusqu'à ce qu'il atteigne une température de 300K pendant 0.1 ns en utilisant le thermostat de Berendsen avec un temps de relaxation thermique de 1 fs. Après chauffage, le cluster est équilibré pendant 0.01 ns à une température de 300 K en utilisant le même thermostat. Après thermalisation du cluster au centre de la boîte, un atome de carbone (le projectile) est créé et injecté vers le cluster. Les coordonnées de la position et la vitesse de l'atome de carbone sont lues à partir d'un fichier initial extérieur préparé en utilisant un script OCTAVE. La simulation a été effectuée dans un ensemble micro-canonique NVE. Un paramètre nécessaire dans la mise en œuvre de la méthodologie est le pas de temps choisi pour intégrer les équations de mouvement.

Dans le but d'estimer un pas de temps qui mène à une dynamique stable en gardant un temps de calcul raisonnable, nous avons mené une étude permettant de déterminer le pas de temps optimal pour les simulations de DM. Cette étude a consisté à effectuer des simulations dans l'ensemble micro-canonique NVE avec plusieurs pas de temps et de voir l'impact du pas de temps sur la stabilité de l'intégration et la précision du schéma évaluée en termes de conservation de l'énergie totale. Trois pas de temps différents ($\Delta t = 0,01 \text{ fs}$, $0,1 \text{ fs}$ et 1 fs) ont été testés pour trois vitesses incidentes du projectile correspondant à des énergies de 300 K, 3000 K et 30 kK en équivalent température, i.e. $\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3. Ils montrent que même si les trois schémas d'intégration sont stables, des pas de temps de 0,01 fs et 0,1 fs permettent d'assurer une faible variation de l'énergie totale lors de l'interaction du projectile avec la cible ΔE et, par voie de conséquence, la conservation de l'énergie dans l'ensemble micro-canonique NVE durant la simulation. Parmi ces deux valeurs, nous avons choisi 0,1 fs pour garder des temps de calcul raisonnables.

$T_p = 300 \text{ K}$		$T_p = 3000 \text{ K}$		$T_p = 30 \text{ kK}$	
$\Delta t (fs)$	$\Delta E (eV)$	$\Delta t (fs)$	$\Delta E (eV)$	$\Delta t (fs)$	$\Delta E (eV)$
0.01	0	0.01	10^{-5}	0.01	10^{-5}
0.1	6×10^{-4}	0.1	2.5×10^{-4}	0.1	2.11×10^{-3}
1	0.015	1	0.024	1	0.036

Tableau 4.3 – Variations des énergies totales ΔE pour différents pas de temps Δt .

4.4 Étude structurale et configurations de collage atome-cluster

Lorsque l'atome de carbone projectile entre en collision avec le cluster, deux processus principaux peuvent être observés selon les valeurs de la vitesse du projectile : soit le projectile peut rebondir après interaction avec un des atomes du cluster, soit le collage du projectile sur le cluster. On entend ici par collage, la formation d'une liaison entre le projectile et un ou plusieurs atomes du cluster cible. Plusieurs types de collage, dont la nature diffère selon le type de la cible et du projectile sont identifiés et identifiés ci-dessous.

Pour montrer la diversité des processus de collage, les simulations ont été conduites sur deux types de fullerène de taille différente et de nature différente (un fullerène parfait C_{36} formé de 12 pentagones et 8 hexagones et un fullerène non parfait C_{80} dont la structure contient outre 25 hexagones, 12 pentagones et 2 heptagones i.e. des cycles avec 7 atomes) ainsi sur le graphène C_{36} pour illustrer la particularité des interactions aux bords des structures. À noter que le C_{80} est de dimension 1 nm ce qui est proche des tailles de nanoparticules obtenues dans les plasmas contenant des carbones.

4.4.1 Cas du collage atome-fullerène

La Figure 4.10 illustre les quatre types de collage que nous avons identifiés dans le cas d'une interaction C- C_{36} en fonction du nombre de liaisons créés entre le projectile (en bleu) et la cible. L'étude structurale et les configurations obtenus par chaque cas est détaillé dans la suite. Les probabilités d'occurrence de chaque cas seront quant à elles présentées.

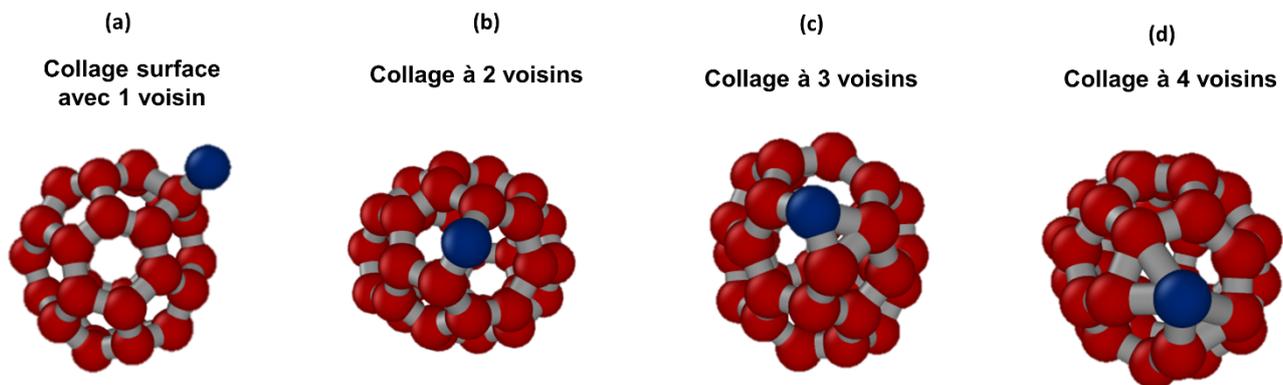


FIGURE 4.10 – Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un atome de carbone entre en interaction avec un fullerène. L'atome en bleu correspond à l'atome projectile.

Cas du collage de l'atome projectile avec 1 voisin

Le premier type mène à une configuration où l'atome reste à la surface du cluster et n'est lié qu'à un seul atome du cluster initial (Figure 4.10 (a)). Ce type de collage, qualifié de collage de surface, domine à faible énergie incidente du projectile. Dans ce cas, aucun changement au niveau de la structure initiale du cluster n'est observé, *i.e.*, pas de rupture/réarrangement de liaisons ou de formation de défauts. Après recuit du système à une température de 2000 K en utilisant la méthode de condensation-recuit combiné, nous observons que l'atome de carbone collé initialement à la surface se pénètre à l'intérieur de la structure du fullerène et se colle avec deux voisins en brisant la liaison $i-j$ et formant la liaison $j-k$. Cette interaction implique la transformation des deux pentagones en deux hexagones. En refroidissant le système à 0 K, on obtient un fullerène sans défaut avec une énergie égale à -6.50 eV/atome (c.f. Figure 4.11).

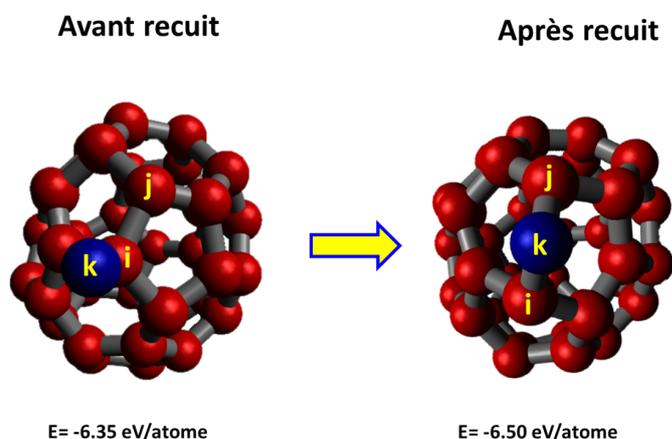


FIGURE 4.11 – Incorporation de l'atome de carbone dans la structure de fullerène après recuit du système à une température de 2000 K.

Les trois autres types de collage mènent à des configurations où l'atome projectile s'intègre dans la structure du cluster, ce qui conduit à la formation d'une structure en cage avec un atome en plus. Les configurations de collage appartenant à cette deuxième catégorie se distinguent par le nombre de carbones du cluster initial avec lesquels le projectile établit des liaisons, 2, 3 ou 4. Ces configurations sont représentées sur la Figure 4.10 (b), (c) et (d)).

L'interaction entre l'atome de carbone projectile et le fullerène cible dépend de l'endroit où a lieu l'impact. Ce dernier détermine en particulier le nombre de liaisons rompues et formées lors du collage, et par voie de conséquence la formation ou non de nouveaux cycles ou défauts dans la structure. Par ailleurs, la capacité de l'atome projectile à rompre ou former des nouvelles liaisons est également liée à son énergie initiale.

Cas du collage de l'atome projectile avec 2 voisins

Dans le cas où le carbone établit des liaisons avec deux voisins, les conséquences en termes de collage et de structure du cluster obtenu vont être très différentes selon que l'impact mette en jeu la rupture d'une liaison commune à (i) deux pentagones, (ii) un hexagone et un pentagone (iii) deux hexagones.

Dans la première situation, nous observons qu'au moment du collage du projectile (k), une liaison joignant deux pentagones (liaison i-j) est rompue et une nouvelle liaison i-k est formée entre le projectile et l'atome 'i', cf. Figure 4.12. La rupture de la liaison i-j implique la transformation de deux pentagones en un cycle à 8 atomes et donc l'obtention dans un premier temps d'une cage ouverte. Dans un second temps, nous observons que l'atome k s'approche de plus en plus de l'atome j pour former une nouvelle liaison j-k. L'atome k est donc lié à 2 atomes du cluster initial. La formation de la liaison j-k, entraîne le passage d'un cycle à 8 atomes à 2 cycles hexagonaux à 6 atomes chacun. Le recuit de la structure à une température de 2000 K, implique la transformation des deux hexagones en un pentagone et un heptagone. À la fin de la phase de refroidissement, un fullerène avec un défaut en forme heptagonale avec une énergie de -6.49 eV/atome.

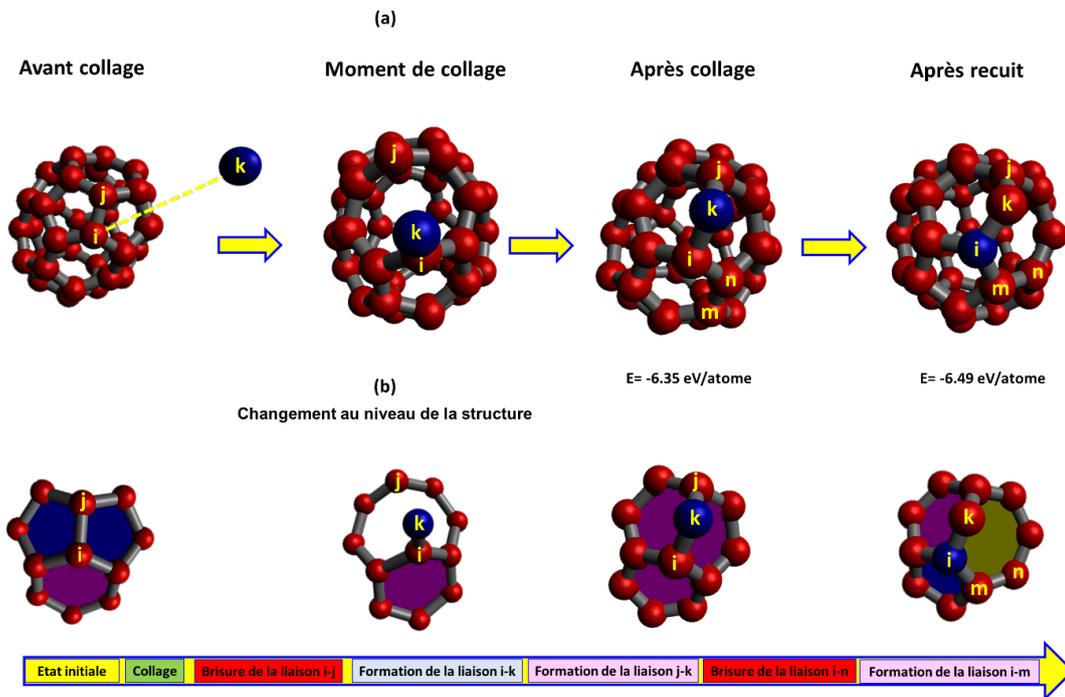


FIGURE 4.12 – Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison située entre deux pentagones. Les principaux changements au niveau de la structure des fullerènes sont montrés sur la figure. Les cycles de forme pentagone sont colorés en bleu, les hexagones en violet.

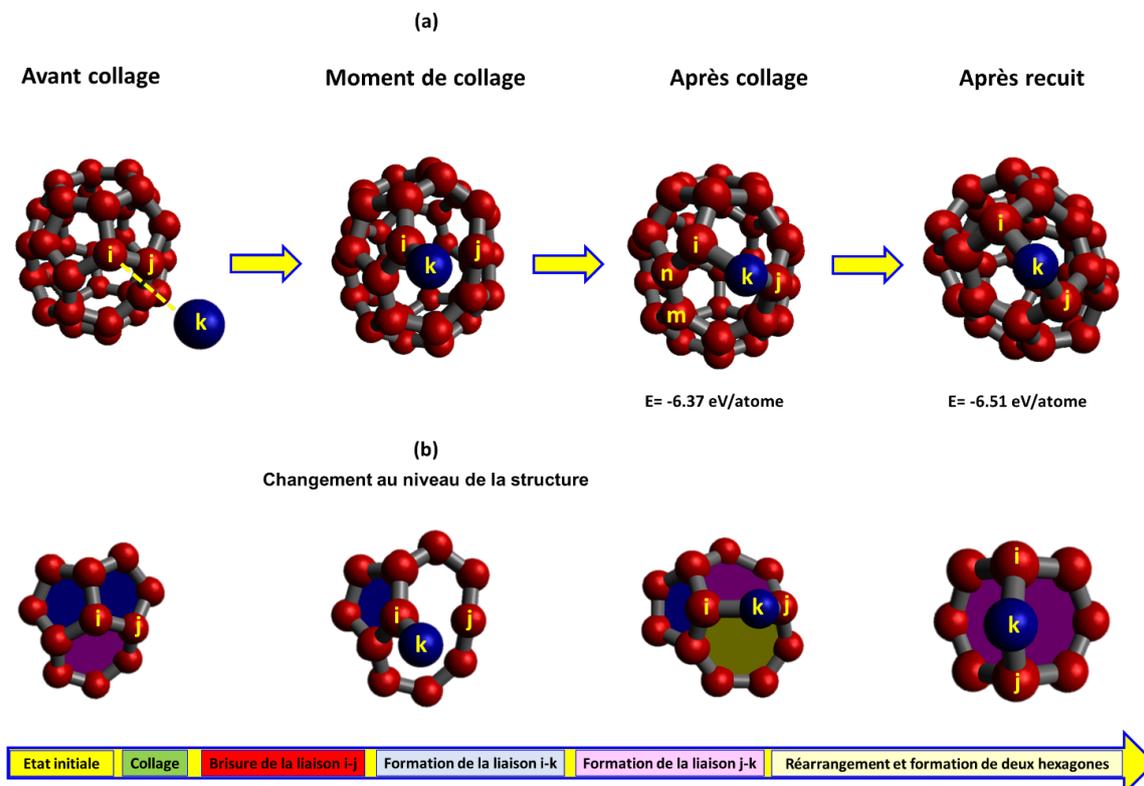


FIGURE 4.13 – Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison situé entre un hexagone et un pentagone. Le recuit du système est fait à une température de 2000 K.

Dans la deuxième situation (c.f. Figure 4.13), nous observons que l'interaction de l'atome projectile k avec l'atome i du cluster implique la rupture de la liaison $i-j$ commune à un pentagone et un hexagone, et la formation d'une nouvelle liaison $i-k$. La rupture de la liaison $i-j$ entraîne la formation d'une cage ouverte au moment du collage présentant un cycle à 9 atomes. L'évolution de l'atome k à proximité de l'atome j conduit par suite à la formation d'une liaison entre ces deux atomes. La structure finale obtenue dans ce cas présente un défaut (un heptagone formé de 7 atomes). Ce défaut se transforme après recuit du système à 2000 K en deux hexagones et un fullerène sans défaut avec une énergie égale à -6.51 eV/atome.

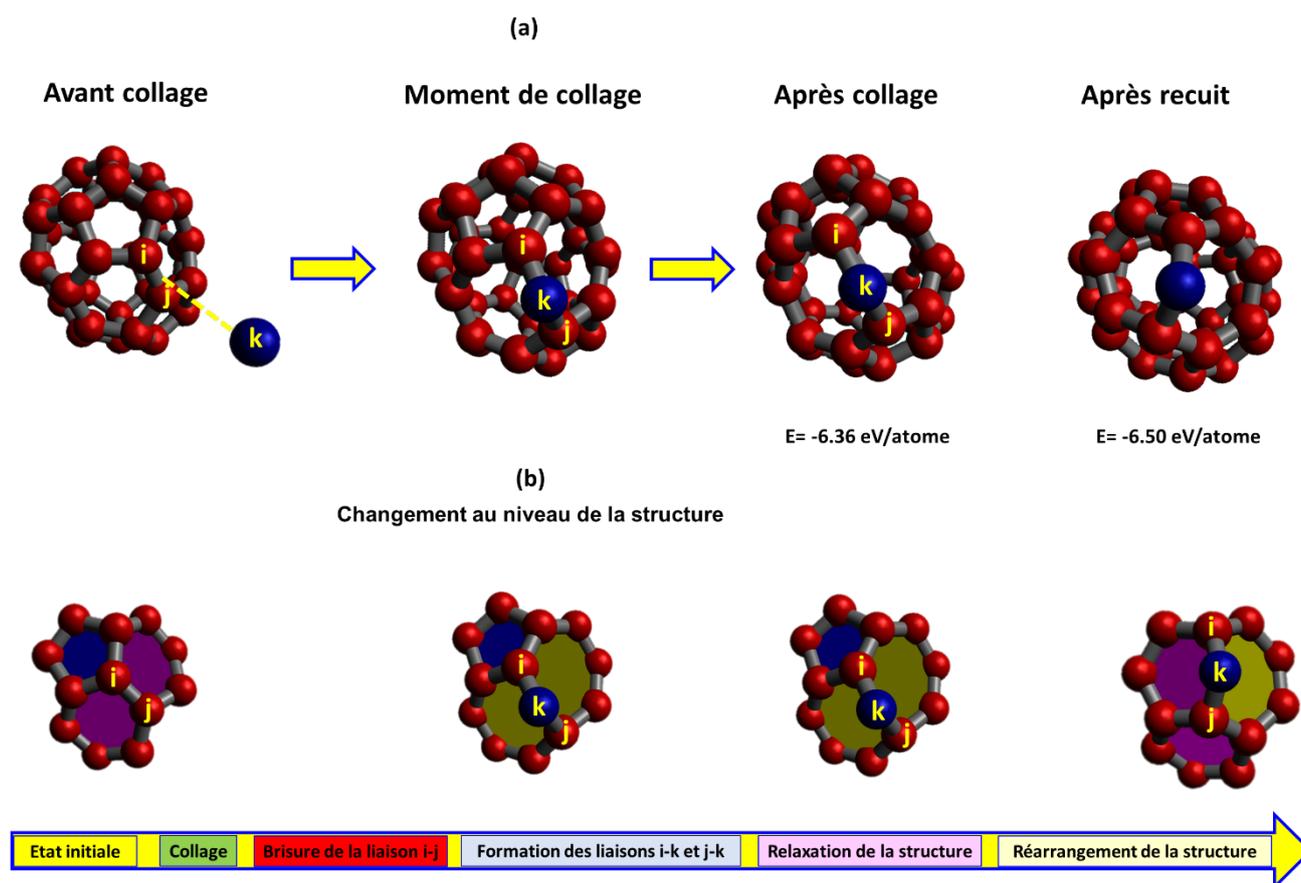


FIGURE 4.14 – Collage d'un atome de carbone avec un atome du cluster impliquant la rupture d'une liaison située entre deux hexagones.

Dans la troisième situation (c.f. Figure 4.14), nous avons observé que l'interaction de l'atome projectile avec le cluster implique la rupture d'une liaison $i-j$ commune à deux cycles hexagonaux et la formation *simultanée* de deux liaisons $i-k$ et $j-k$. Cela implique le passage de deux hexagones vers deux heptagones i.e. cycles à 7 atomes et donc le passage d'un fullerène parfait sans défaut initiale vers un fullerène non parfait présentant deux défauts. Il est à noter que les liaisons $i-k$ et $j-k$ sortent fortement des plans moyens des deux heptagones formés. La structure obtenue au moment du collage ne subit aucune transformation, i.e. formation/rupture

des nouvelles liaisons. Après le recuit de la structure obtenue à une température de 2000K, un réarrangement impliquant la disparition d'un des heptagones formés lors du collage est observé dans la structure. Suite à ce réarrangement, un pentagone et un heptagone sont transformés en deux hexagones. La structure finale obtenue à la fin de refroidissement est un fullerène avec un défaut d'énergie égale à -6.50 eV.

Outre les situations analysées ci-dessus, si le fullerène initial n'est pas parfait, i.e. si un ou plusieurs défauts existent dans sa structure initiale, l'interaction peut mettre en jeu des liaisons communes entre un défaut et un hexagone et entre un défaut et un pentagone. Ces deux types d'interactions ont été observés dans le cas du cluster C_{80} que nous avons étudié et qui présente initialement deux heptagones dans sa structure. Les interactions mettant en jeu la rupture d'une liaison sur le défaut conduisent à la formation d'un défaut sous forme d'un cycle à 8 atomes et donc à la transformation de la cage initiale fermée en cage ouverte (c.f. Figure 4.15 et Figure 4.16). Après le recuit de la structure obtenue à une température de 2000K, la cage se ferme en transformant le cycle à 8 atomes en deux cycles pentagonales de 5 atomes si l'interaction initiale a lieu au niveau d'une liaison heptagone-hexagone ou deux cycles hexagonales de 6 atomes dans le cas où l'interaction a lieu au niveau d'une liaison heptagone-pentagone.

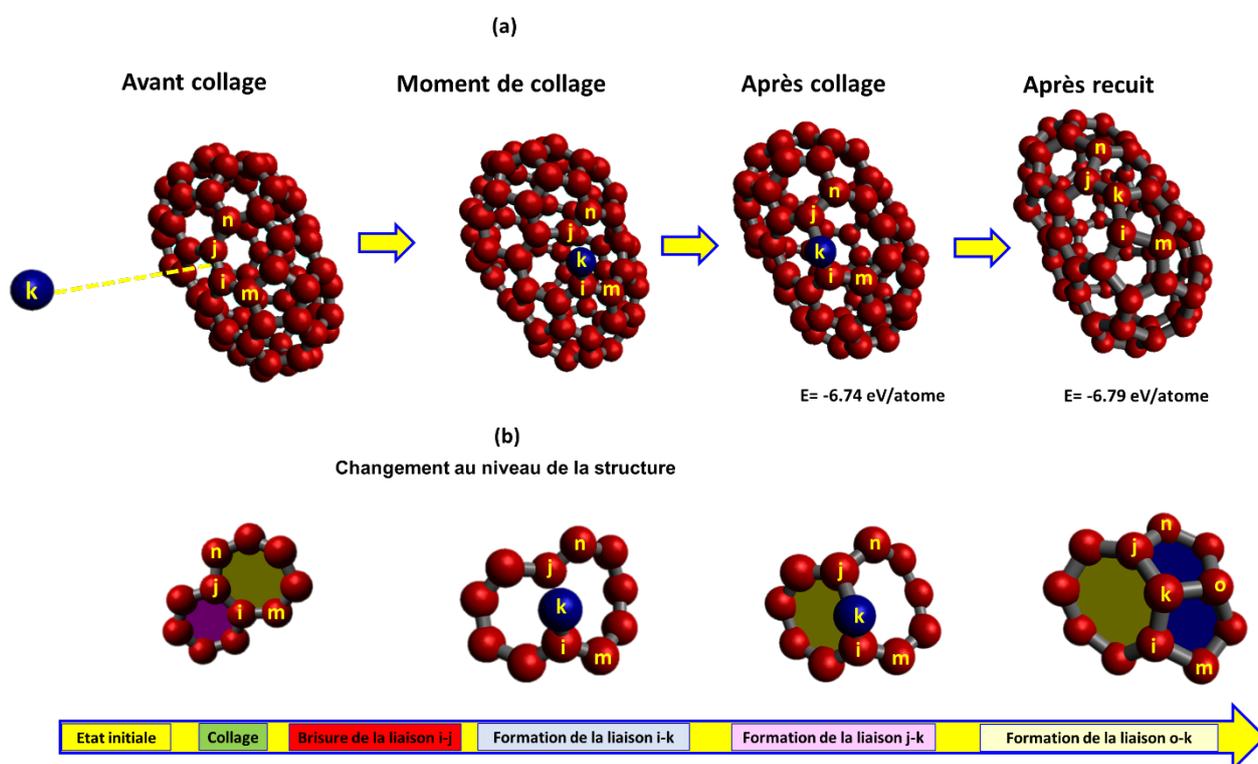


FIGURE 4.15 – Collage à deux voisins impliquant la rupture d'une liaison entre un heptagone et un hexagone à la surface d'un fullerène C_{80} .

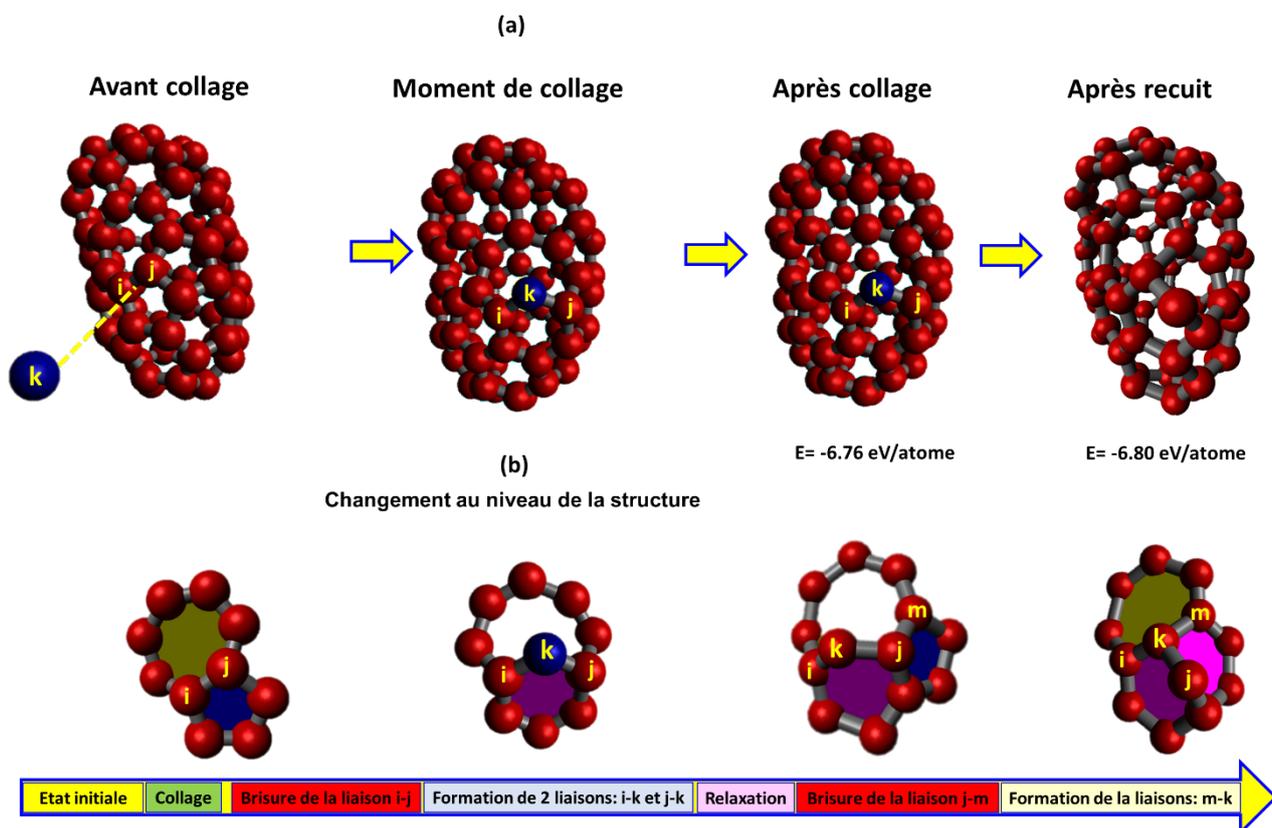


FIGURE 4.16 – Collage à deux voisins impliquant la brisure d’une liaison entre un heptagone et un pentagone à la surface d’un fullerène C_{80} .

Cas du collage de l’atome projectile avec 3 voisins

Le collage avec 3 voisins est obtenu dans trois situations correspondant à des trajectoires où l’atome projectile arrive au centre d’un hexagone, un pentagone ou un défaut de type heptagone. La Figure 4.17 montre un atome de carbone qui est dirigé vers le centre d’un hexagone d’un fullerène C_{36} . Cette figure montre qu’au moment du collage l’atome de carbone forme 4 liaisons avec 4 voisins de l’hexagone initial. Suite à cet impact la liaison joignant deux atomes i et j de l’hexagone initial est rompue. À cet instant, 2 défauts correspondant à des cycles triangulaires sont formés, i.e., kjo et kmi . Cet état est rapidement transformé par un réarrangement en 2 hexagones et un triangle(kmi). Le fullerène final obtenu dans ce cas présente un hexagone en excès et un défaut de forme triangulaire.

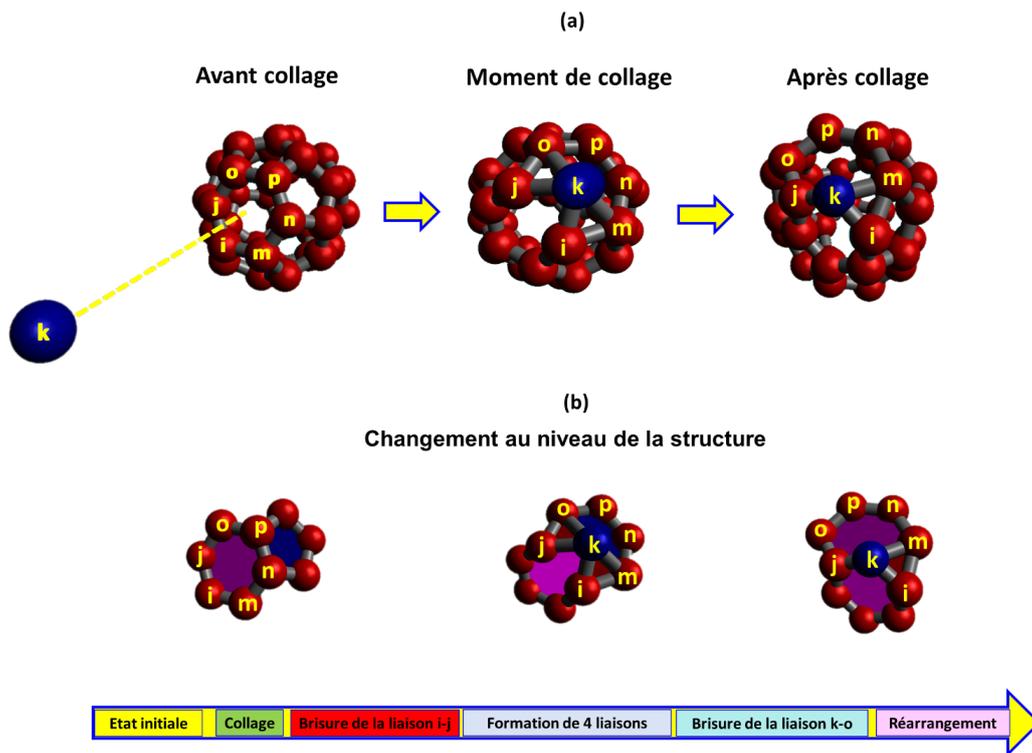


FIGURE 4.17 – Collage avec 3 voisins dans le cas où l’atome projectile vise le centre d’un hexagone d’un fullerène C_{36} .

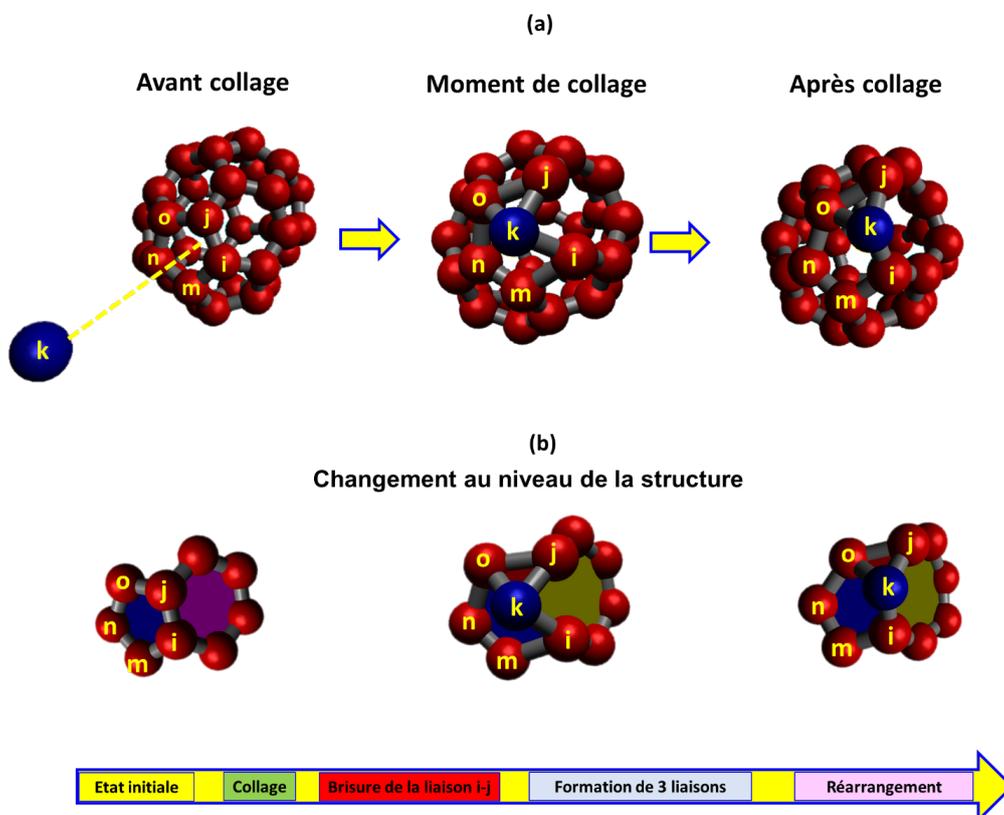


FIGURE 4.18 – Collage avec 3 voisins dans le cas où l’atome projectile vise le centre d’un pentagone d’un fullerène C_{36} .

La Figure 4.18 montre le cas d'une trajectoire où l'atome de carbone arrive sur le centre d'un pentagone du fullerène C_{36} étudié. Dans ce cas, nous observons qu'au moment du collage une liaison (i-j) du pentagone est rompue et 3 liaisons sont formées entre le projectile et les atomes du pentagone. Si la liaison rompue est commune au pentagone et à l'hexagone voisin, deux défauts sont formés : un triangle et un heptagone. Cette structure continue de relaxer sans pour autant subir de réarrangement. De ce fait le fullerène final n'est pas parfait et présente 2 défauts.

Dans le cas où l'atome de carbone projectile arrive au centre d'un heptagone, défaut contenu dans les clusters C_{80} , le collage carbone-cluster conduit à la formation d'un cluster avec un plus grand nombre de défauts. À titre d'exemple, dans le cas où l'interaction implique la rupture d'une liaison heptagone-hexagone, la structure finale contient 3 défauts : deux heptagones et un triangle (c.f. Figure 4.19).

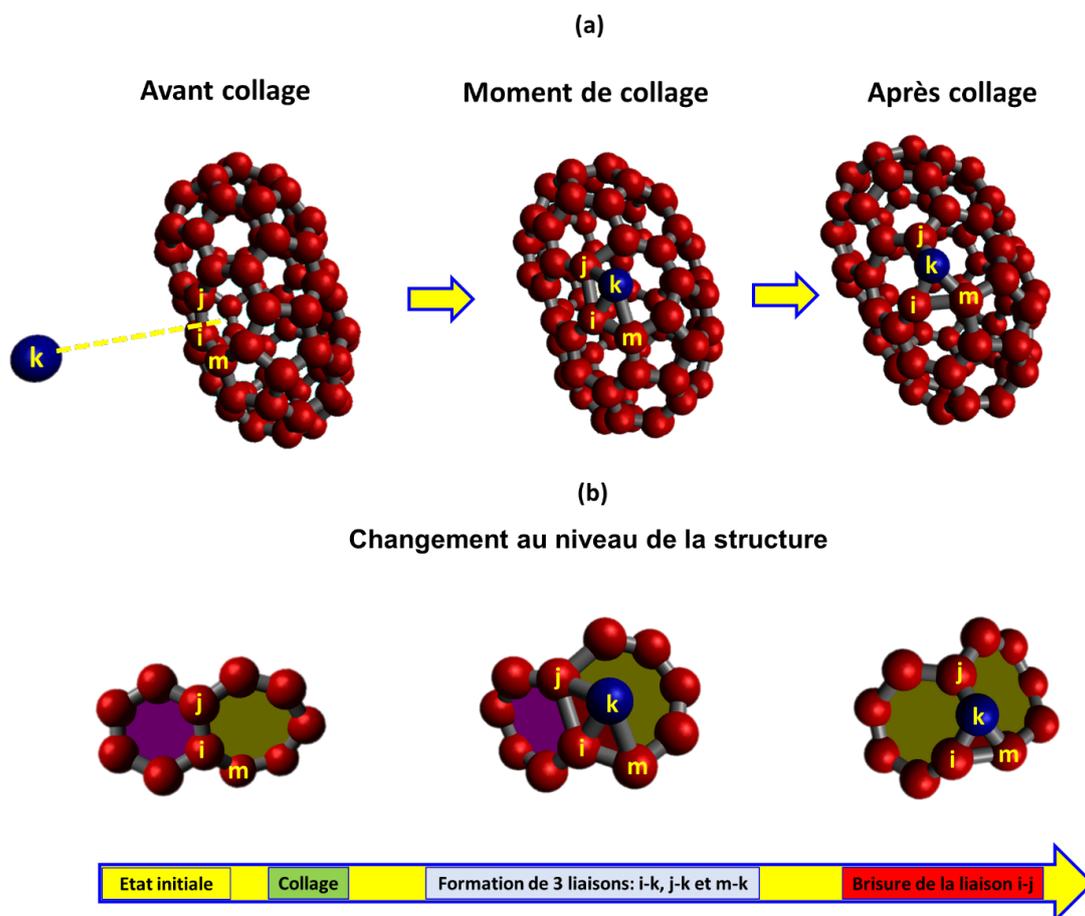


FIGURE 4.19 – Collage avec 3 voisins dans le cas où l'atome projectile vise le centre d'un heptagone d'un fullerène C_{80} .

4.4.2 Cas du collage atome-graphène

Dans le cas du collage d'un atome de carbone sur un graphène C_{36} , deux classes de collage ont été identifiées :

1. Le collage à la périphérie du graphène i.e. l'atome de carbone projectile est attaché avec un, deux ou trois voisins dont au moins un est situé en périphérie du graphène (c.f. Figure 4.20 (a), (b) et (c) respectivement).
2. Le collage au voisinage du centre du graphène, i.e. l'atome projectile est collé à l'un des atomes proches du centre du graphène. Dans ce cas, on a observé deux configurations de collage : le collage au centre avec 1 voisin, i.e. l'atome de carbone reste accroché à la surface de graphène sans s'intégrer dans sa structure (c.f. Figure 4.20 (d)), et le collage au centre avec deux voisins où l'atome est intégré à l'intérieur du réseau de graphène (c.f. Figure 4.20 (e)). Dans l'étude de la probabilité de collage, nous parlons d'un collage au bord et d'un collage au voisinage de centre sans détailler les différents types à l'intérieur de la même classe.

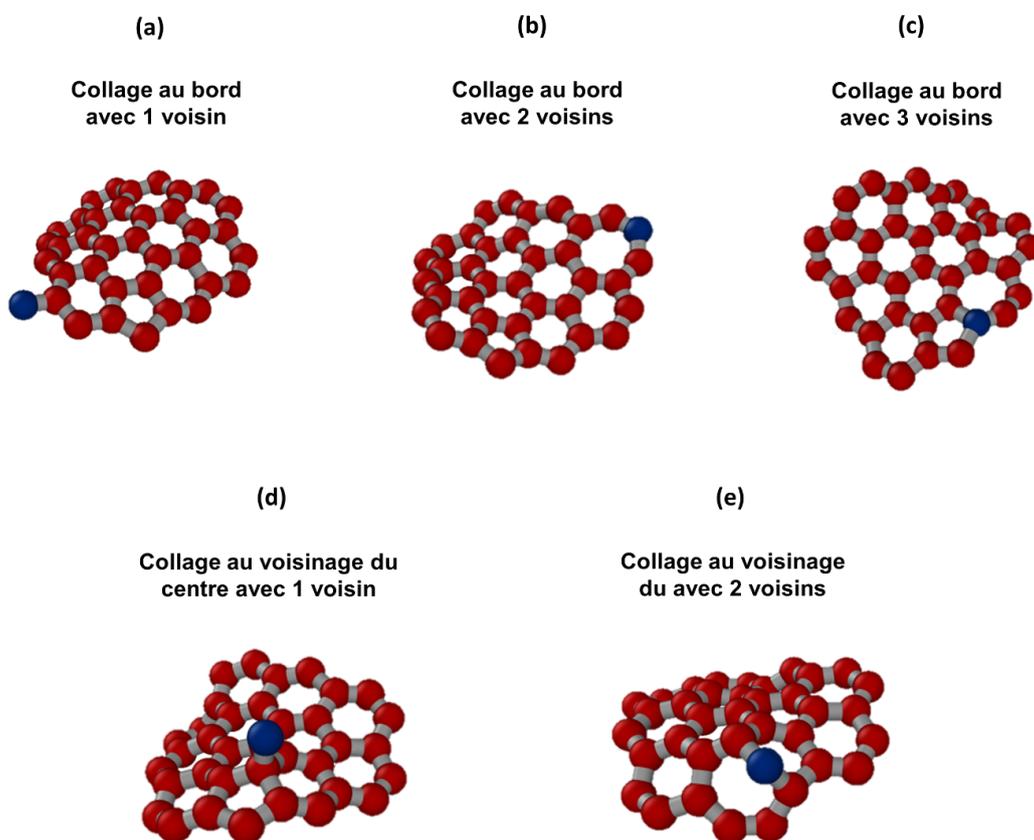


FIGURE 4.20 – Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un atome de carbone C entre en interaction avec un graphène C_{36} .

Dans le cas d'un collage au bord avec un seul voisin, nous avons observé que l'atome est tout simplement accroché à un atome de bord de cluster sans qu'il provoque un changement au niveau de la structure du graphène i.e. pas des nouveaux cycles ou défauts qui se forment (c.f Figure 4.21).

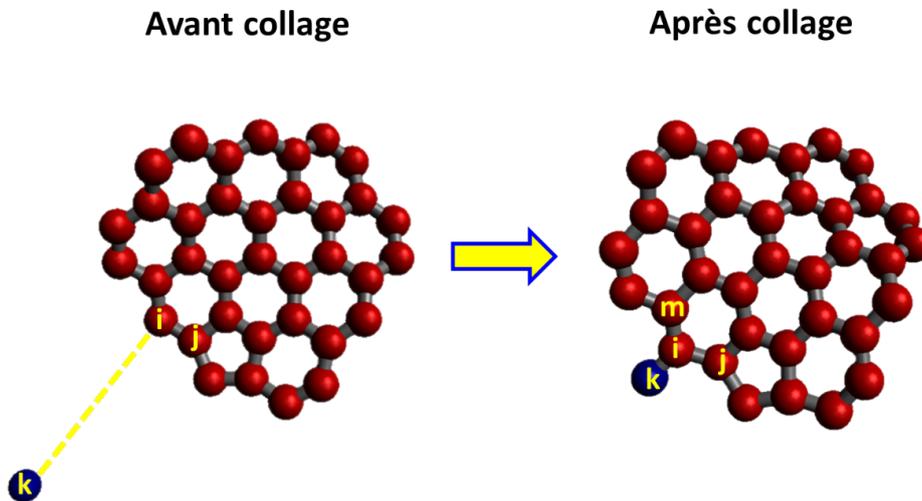


FIGURE 4.21 – Collage au bord d'un graphène C_{36} avec un seul atome voisin.

Dans le cas du collage d'un atome de carbone, k, avec 2 voisins situés au bord du cluster, e.g., atomes i et j sur la figure 21, la liaison joignant ces deux derniers est rompue (liaison i-j) et deux liaisons sont formées i-k et j-k. Si les deux atomes de graphène font partie d'un cycle hexagonal, un cycle de 7 atomes est formé et donc un défaut apparaît au bord du graphène (c.f Figure 4.22).

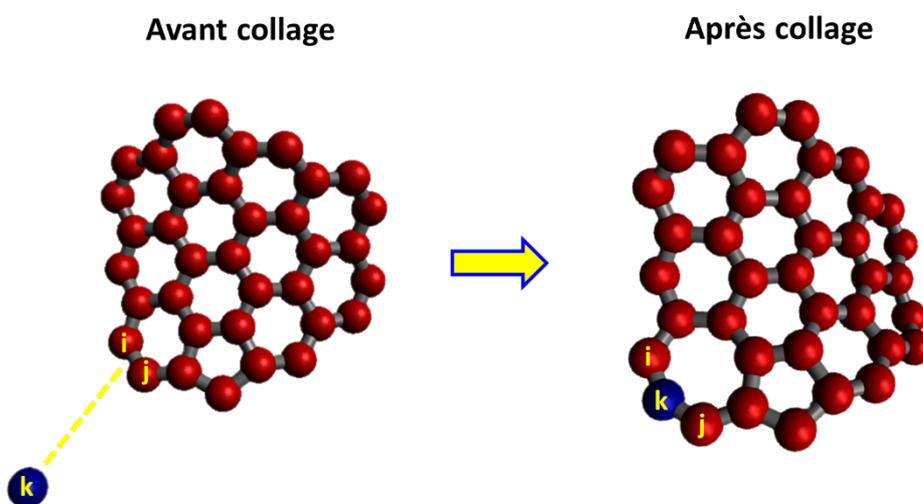


FIGURE 4.22 – Collage au bord d'un graphène C_{36} avec deux atomes voisins.

Dans le cas d'un collage au bord avec 3 atomes voisins, le processus de collage passe par

deux étapes illustrées sur la Figure 4.23 : la première étape implique la rupture de la liaison i-j suite à l'impact et la formation de 3 liaisons nouvelles, i-k, j-k et m-k, avec l'atome projectile. Cette étape implique alors le passage d'un couple hexagone-pentagone initialement présent dans la structure de graphène vers une structure formée de 3 cycles hexagone, pentagone et triangle i.e. un nouveau défaut de forme triangulaire est formé dans le réseau du graphène. La deuxième étape implique la rupture de la liaison j-m et le réarrangement de la structure en deux hexagones. Dans ce cas, un graphène idéal, i.e. sans défaut, est obtenu à la fin de la simulation.

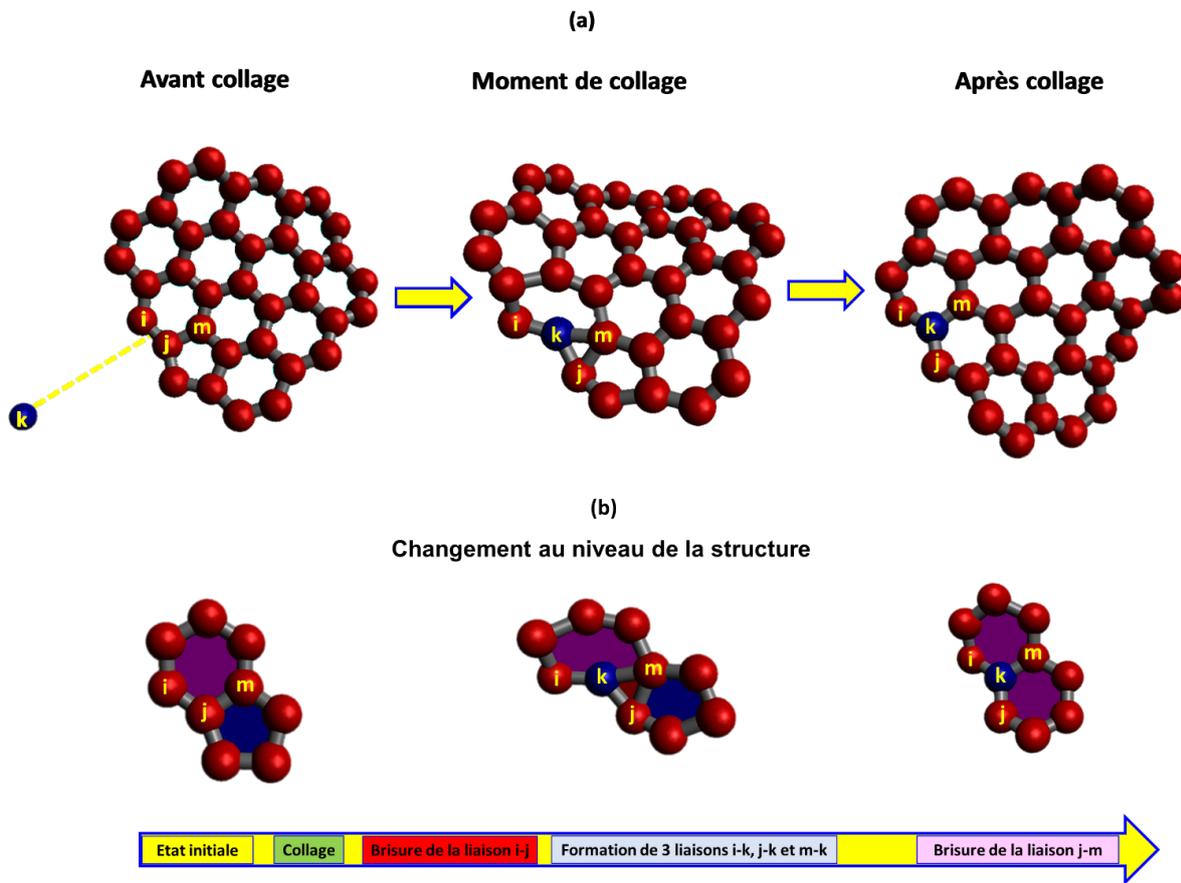


FIGURE 4.23 – Collage au bord d'un graphène C_{36} avec trois atomes voisins.

Nous avons par ailleurs observé des cas où l'atome projectile diffuse sur la surface du graphène, i.e. il effectue des sauts entre des sites situés à la surface, comme illustré Figure 4.24. Cette dernière montre que le processus de collage comprend une première étape où l'atome de carbone interagit avec un atome du bord de graphène sans rupture de liaisons. L'atome projectile ne reste pas longtemps lié à ce premier voisin mais effectue un saut qui lui permet de traverser le cluster sur toute sa diagonale pour aller interagir avec un autre site sur la surface de graphène. Cette deuxième interaction conduit à la rupture d'une liaison dans la structure du graphène, i.e. liaison m-n, et la formation d'une liaison impliquant le projectile,

i. e. liaison m-k. Il en résulte l'apparition d'un grand défaut en forme d'un cycle à 10 atomes à la surface de graphène. La structure ainsi obtenue est à très courte durée de vie et relaxe rapidement grâce à la formation d'une liaison, i.e. liaison k-p, est où le cycle de 10 atomes est alors substitué par 2 cycles : un hexagone et un cycle à 8 atomes. La structure finale du graphène présente donc 2 défauts : un pentagone et un cycle à 8 atomes situés au bord du cluster.

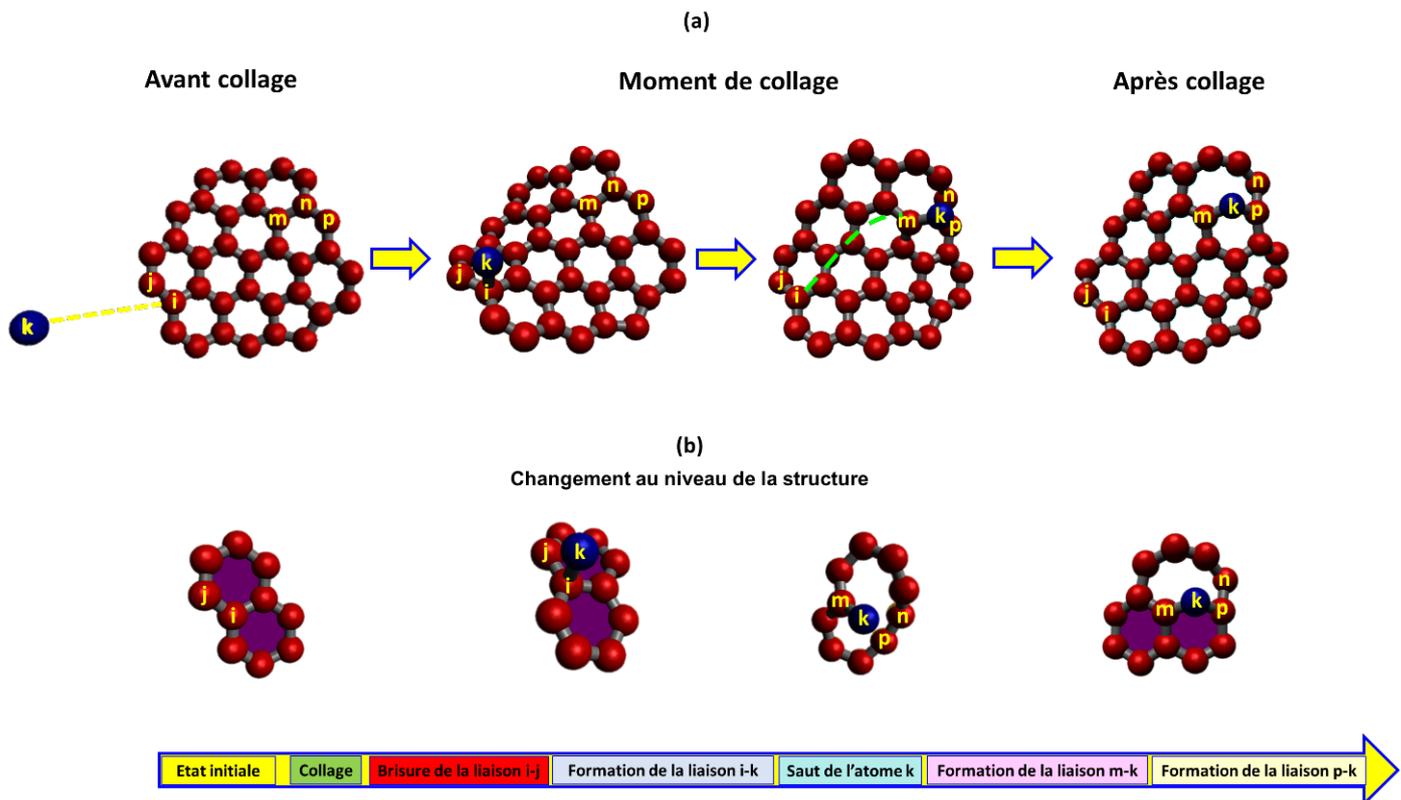


FIGURE 4.24 – Diffusion de l'atome de carbone à la surface du graphène.

Dans le cas du collage d'un atome de carbone au voisinage du centre du graphène avec un seul voisin, aucun changement n'est observé dans la structure du graphène (c.f. Figure 4.25). Sous l'effet d'un recuit à 2000K, l'atome collé à la surface est incorporé dans la structure du graphène en formant une liaison j-k. Cette liaison implique l'apparition de deux défauts de formes heptagonales dans la structure du graphène au début de la phase de chauffe, puis le graphène se réarrange et donne naissance à un graphène parfait sans défauts à la fin de la phase de refroidissement.

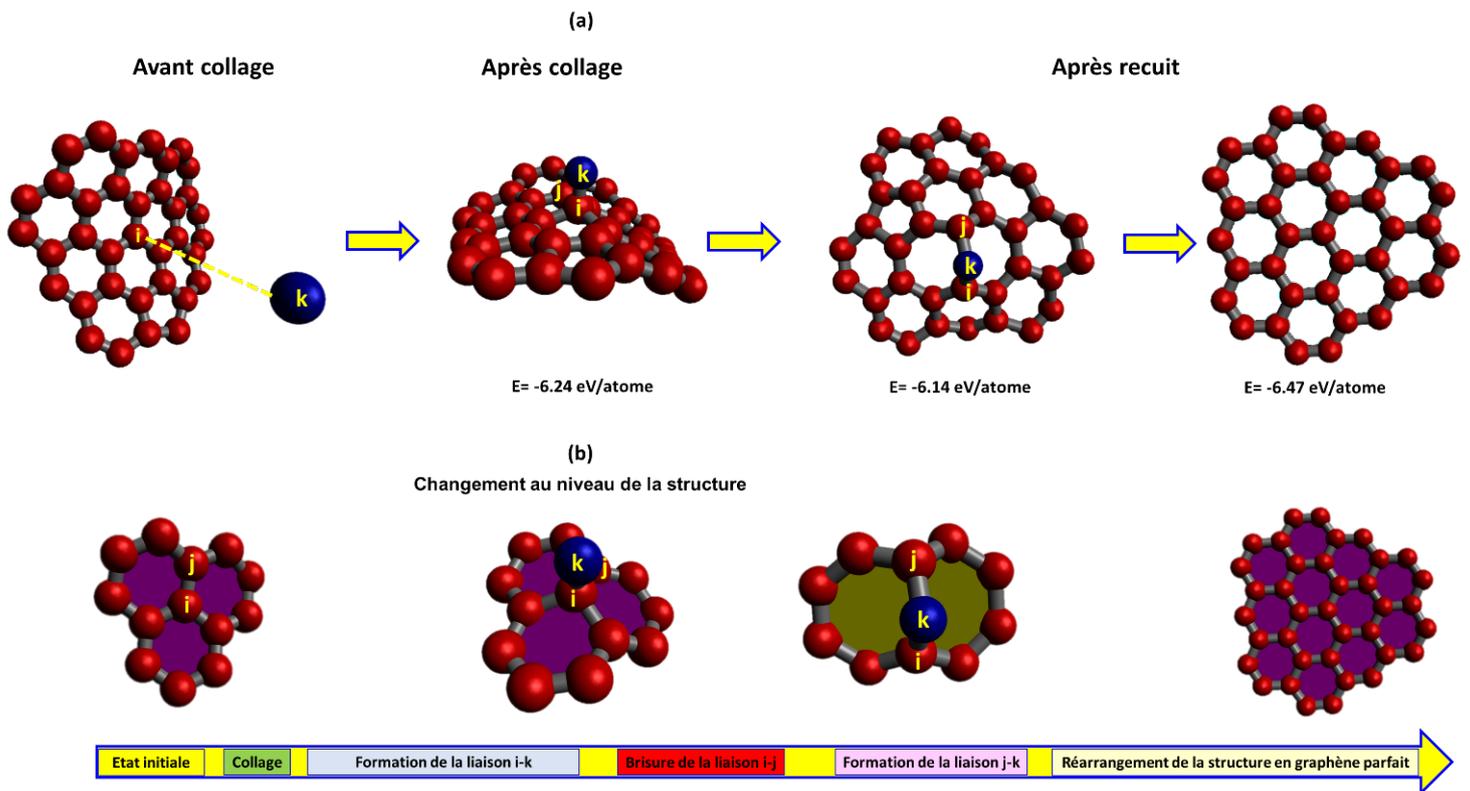


FIGURE 4.25 – Collage d'un atome de carbone au voisinage du centre de graphène avec un seul atome voisin.

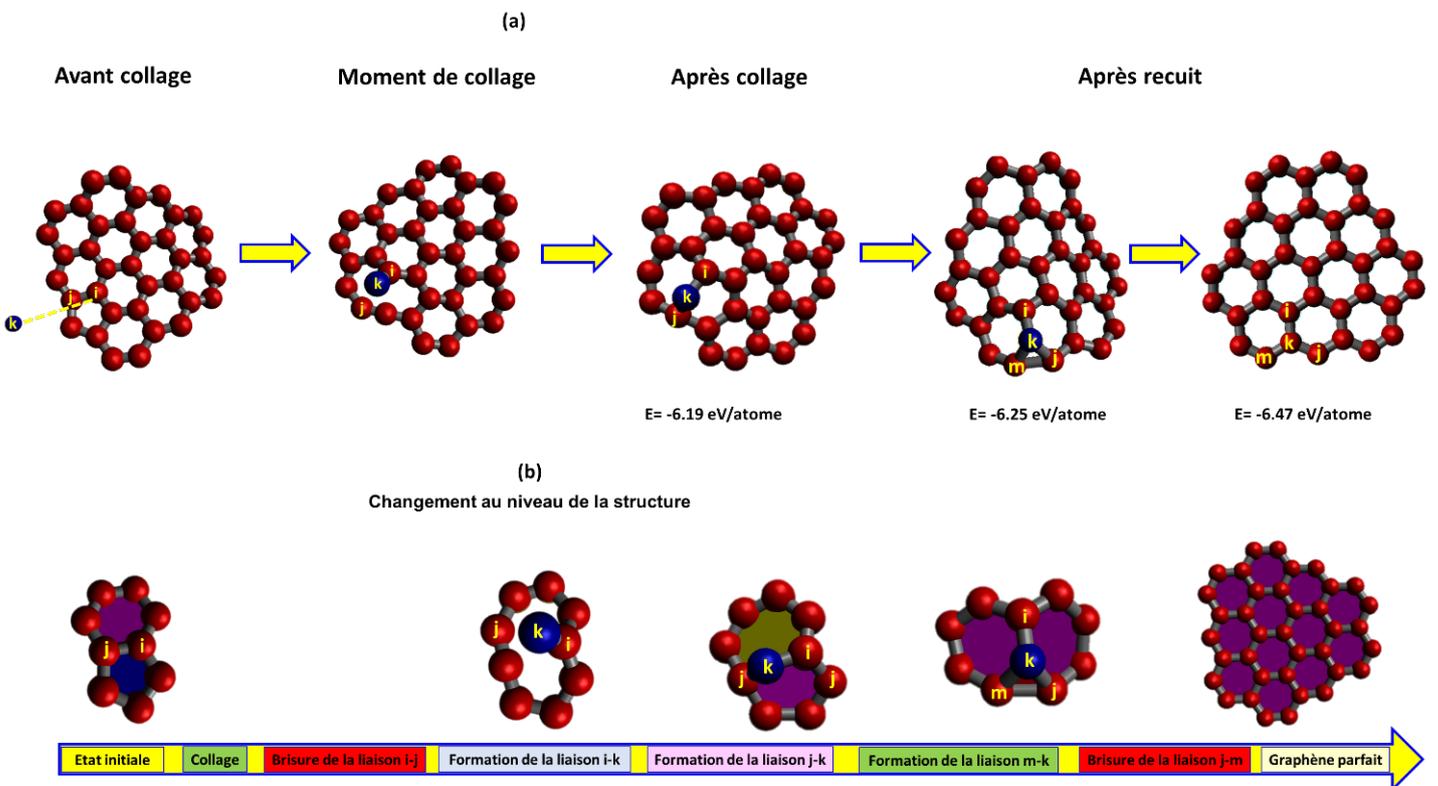


FIGURE 4.26 – Collage d'un atome de carbone au voisinage du centre de graphène avec 2 voisins.

Alors que lors du collage au voisinage du centre avec deux atomes une liaison est rompue (liaison i-j) et deux autres liaisons sont formées (liaisons i-k et j-k). Si la liaison rompue est commune à un hexagone et un défaut en forme de pentagone (c.f. Figure 4.26), on obtient à la fin une structure avec un seul défaut sous forme d'un heptagone. Ce défaut disparaît rapidement et donne naissance à un défaut en forme triangulaire au début de la phase du chauffage à 2000K de la structure obtenue. Ce défaut est à son tour disparu après réarrangement du graphène et donne un graphène sans défauts à la fin de la phase de refroidissement.

4.5 Probabilités de collage atome-fullerène

Dans cette partie, nous présentons les résultats de probabilité de collage d'un atome de carbone sur les deux types de fullerènes de la section précédente : un fullerène de taille intermédiaire C_{36} (quasi sphérique) et un fullerène de grand taille C_{80} (forme elliptique). Comme présenté à la section 4.2, la probabilité de collage peut être décomposée en une probabilité liée à la distribution de la norme des vitesses (indépendante des angles d'injection), une probabilité liée à l'angle ϕ et une autre liée à l'angle θ . Chacune de ces probabilités décollées sera étudiée dans des sous-sections dédiées avant, dans une dernière section, de pouvoir remonter à une section efficace de collage.

4.5.1 Cas de la distribution de la norme des vitesses (trajectoires vers le centre du cluster)

Pour étudier l'impact de l'énergie incidente de l'atome de carbone projectile à la fois sur la probabilité et la nature du collage, nous avons réalisé des simulations avec plusieurs valeurs de l'énergie incidente tous en gardant une injection vers le centre du cluster, i.e pas d'effet d'angles d'injections. Les énergies considérées sont choisies de manière à composer une distribution de flux Maxwellien à une température T variant de 300 K à 30 kK afin de prendre en compte à la fois l'impact des particules lentes et des particules accélérées (comme les ions dans un plasma par exemple) sur la probabilité de collage.

4.5.1.1 Collage C- C_{36}

Nous commençons par l'étude de la probabilité de collage d'un atome de carbone sur un fullerène quasi sphérique C_{36} . Pour le faire, nous avons réalisé des simulations avec différentes

valeurs d'énergie incidente variant entre 0,58 meV jusqu'à 20 eV. Les résultats sont montrés sur la Figure 4.27. De manière générale, nous constatons que la probabilité de collage reste élevée, et typiquement supérieure à 0.78 sur tout l'intervalle d'énergie considéré dans ce travail. Les variations de la probabilité de collage avec l'énergie montrent typiquement trois grandes régions. Dans la première située à basse énergie, $E_{inc} < 2$ eV, la probabilité de collage est caractérisée par une augmentation notable à très faible énergie à partir d'une valeur de 0,9 pour une énergie de 0.58 meV jusqu'à atteindre un maximum proche de 1, i.e., 0,99, pour une énergie de 0,2 eV. La probabilité diminue de manière notable entre 0,2 et 2 eV pour atteindre une valeur 0,84. Dans la deuxième région située entre 2 et 7 eV, la probabilité de collage ne dépend pas de l'énergie et reste quasiment constante et égale à 0,83. Enfin, au-delà de 8 eV, les variations de la probabilité de collage avec l'énergie de l'atome projectile sont beaucoup plus douces avec une diminution de moins de 10%, i.e., 0,06, pour une variation d'énergie de 12 eV.

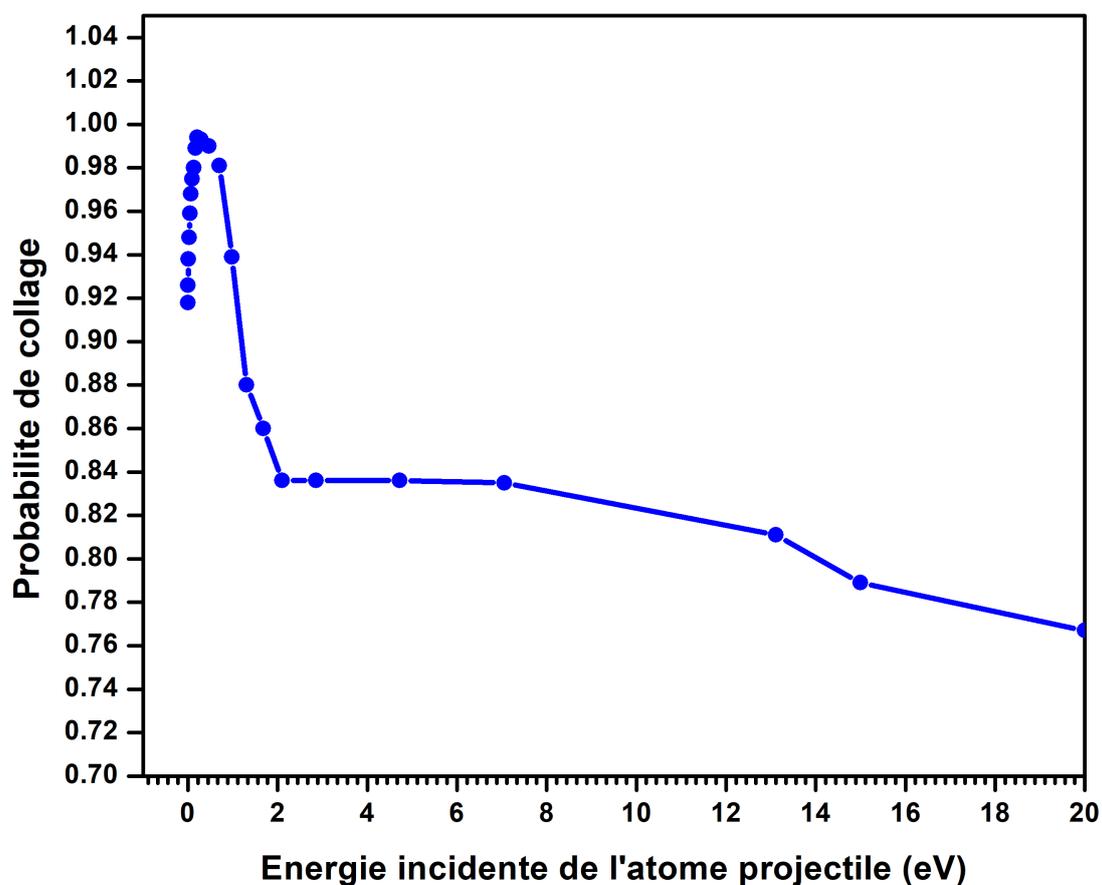


FIGURE 4.27 – Variation de la probabilité de collage d'un flux d'atome de carbone sur un fullerène C_{36} en fonction de l'énergie incidente des atomes projectiles.

L'interprétation des variations observées pour la probabilité nécessite l'analyse des configurations de collage présentés sur la Figure 4.28.

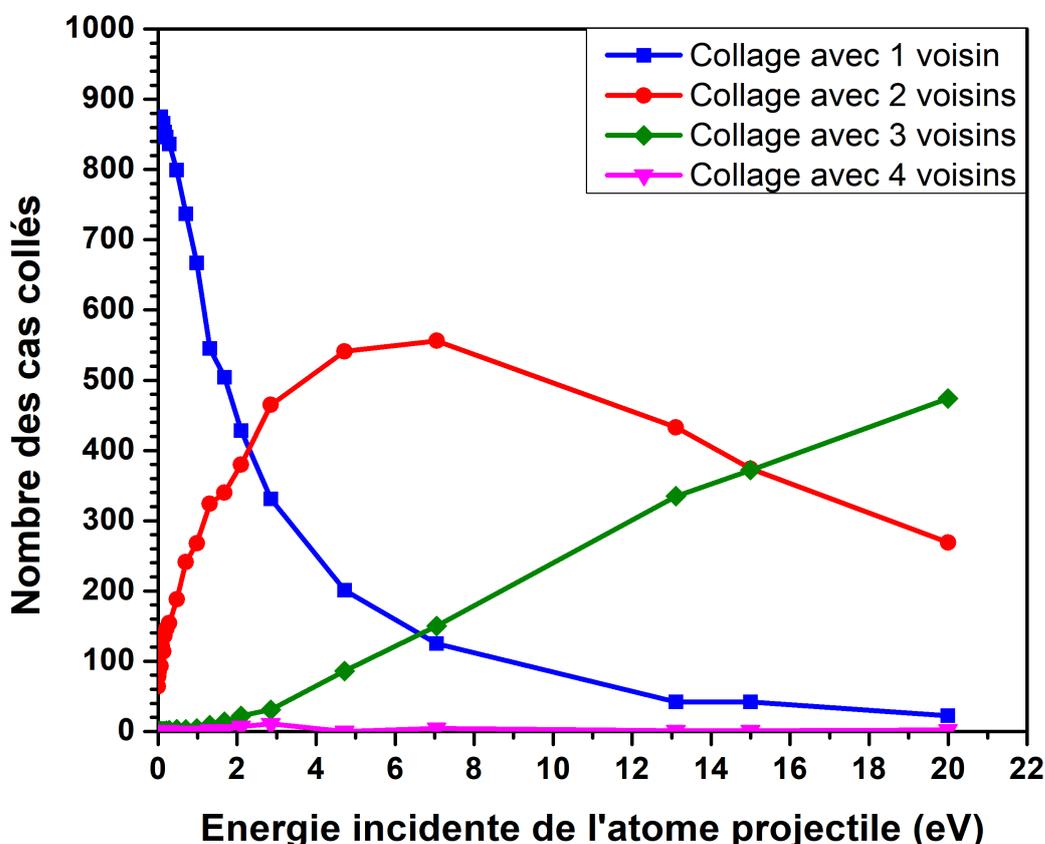


FIGURE 4.28 – Type de collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{36} en fonction de l'énergie incidente de l'atome de carbone.

De manière générale, nous observons que le collage de surface est fortement dominant à faible énergie. La probabilité de ce collage diminue de manière quasi-exponentielle avec l'énergie du projectile. Partant d'une valeur de l'ordre de 0,9 à très basse énergie, la probabilité de collage de surface n'est plus que de 0,4 à 2 eV et moins de 0,1 à 20 eV. Les processus de collage mettant en jeu deux voisins et où le carbone s'intègre à la structure du fullerène cible prennent le relais du collage de surface. Sa probabilité augmente en effet régulièrement jusqu'à dépasser la probabilité de collage de surface à 2 eV et atteindre un maximum de l'ordre de 0,55 pour une énergie de l'ordre de 8 eV. Au-delà de cette valeur la probabilité de collage avec deux voisins diminue et c'est un collage mettant en jeu trois voisins qui prend le relais et devient dominant au-delà de 15 eV. Sa probabilité augmente en effet quasi-linéairement avec l'énergie et atteint une valeur de 0,5 à 20 eV. Notons enfin que le collage mettant en jeu des liaisons avec 4 voisins reste très minoritaire dans le domaine d'énergie étudié.

Nous constatons une corrélation au moins qualitative entre les variations de la probabilité de collage et la nature du collage en fonction de l'énergie. En effet, à basse énergie, $E_{inc} < 2$ eV, lorsque le collage a lieu à la surface du cluster et n'induit aucun changement de sa structure, i.e., pas de rupture/réarrangement de liaisons ou de formation de défauts, l'interaction entre le projectile et le cluster met en jeu essentiellement le piégeage du projectile dans le potentiel de l'un des atomes du cluster cible. Ce piégeage est gouverné par la résonance entre le mode cinétique du projectile et les modes vibrationnels du cluster. La probabilité sera maximale lorsque le projectile pourra transférer efficacement son énergie cinétique sur le mode vibrationnel du cluster, de manière à rester piégé dans le potentiel de l'un de ses atomes avec lequel il va établir une 'liaison'. Ce mécanisme explique le maximum de probabilité de collage observé pour une énergie de 0,2 eV et la décroissance significative de la probabilité dès que l'on s'écarte de ce maximum vers les hautes énergies, i.e., dans le domaine $E_{inc}=0,2-2$ eV.

Pour des énergies intermédiaires, i.e., 2–7 eV, la constance de la probabilité de collage indique que l'augmentation de la probabilité de collage à deux voisins compense exactement la diminution de la probabilité de collage à 1 voisin. Cette compensation reste assurée jusqu'à ce que la probabilité de collage à deux voisins atteigne un maximum pour $E_{inc}=7$ eV et diminue pour laisser place à l'augmentation du collage à trois voisins. L'augmentation de la probabilité de ce dernier ne compense pas la diminution de la probabilité de collage à deux voisins, ce qui explique la légère diminution de la probabilité de collage à haute énergie.

Dans tous les cas, ces résultats montrent clairement que même dans des plasmas assez thermiques, i.e., des températures de 1000–2000 K, les processus de collage carbone-cluster vont plutôt mener à un collage de surface, l'intégration du carbone collé dans le réseau du cluster nécessitant probablement un réarrangement structural de la forme obtenue à l'issue du processus de collage. En faisant abstraction de l'effet de charge sur la réactivité, il semblerait en réalité que ce soit des particules énergétiques comme les ions qui peuvent induire une incorporation directe des atomes de carbone dans la structure du cluster et donc une croissance directe des clusters de type fullerène.

La domination du collage à la surface à très faible énergie peut s'expliquer simplement par le fait que l'atome incident n'a pas suffisamment d'énergie pour induire la rupture de liaison C–C du fullerène nécessaire à l'établissement de liaisons avec deux voisins. De manière corrélée, l'augmentation du nombre de voisins avec l'énergie des projectiles traduit simplement

la capacité de l'atome projectile lorsqu'il est hautement énergétique à franchir des barrières d'énergie et rompre des liaisons C–C du fullerène pour en former d'autres.

4.5.1.2 Collage C–C₈₀

Dans le but d'étudier l'impact de la taille du fullerène sur la probabilité de collage, nous avons appliqué la même méthode sur un fullerène de grand taille C₈₀. La structure de C₈₀ étudiée est obtenue par la méthode de condensation-recuit combinés. Elle est caractérisée par une forme elliptique et une énergie égale à -6.77 eV/atomes. La variation de la probabilité de collage C–C₈₀ en fonction de l'énergie incidente du projectile sur une gamme d'énergie allant de 0,58 meV à 7 eV est représentée sur la Figure 4.29.

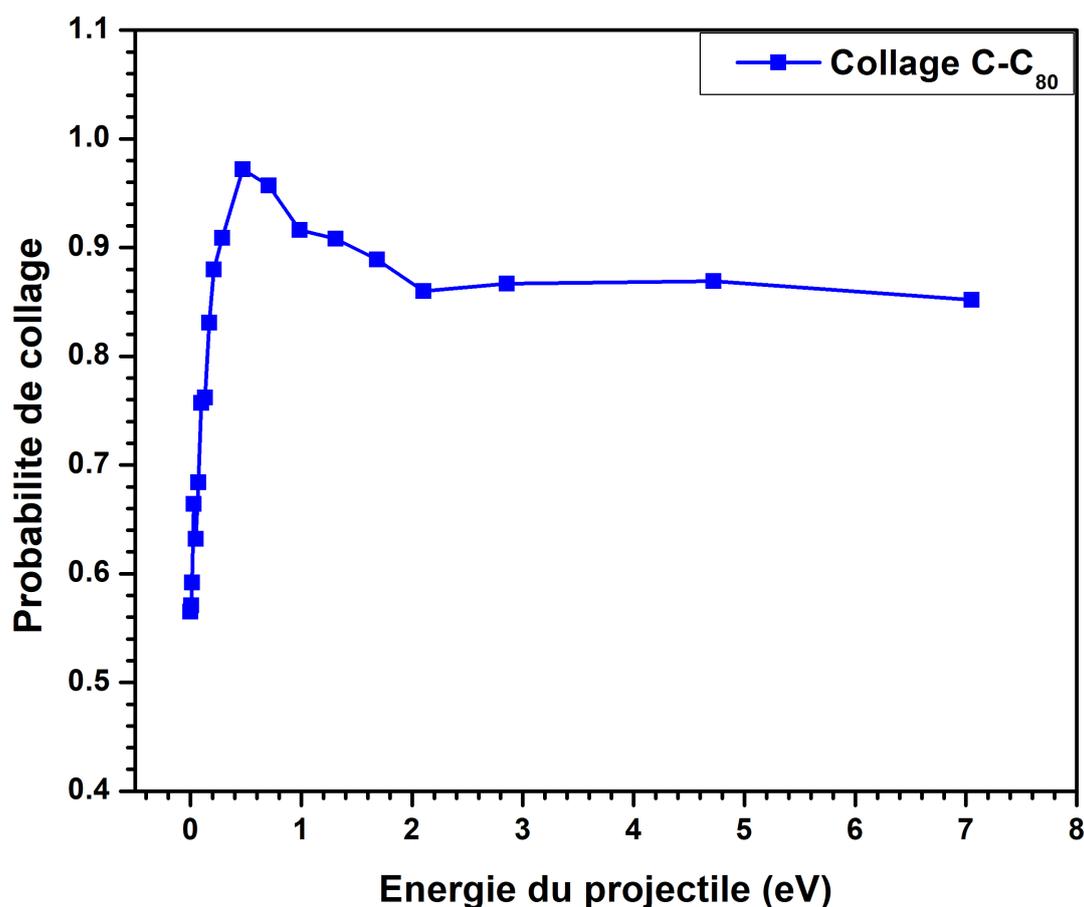


FIGURE 4.29 – Variation de la probabilité de collage d'un flux d'atome de carbone sur un fullerène C₈₀ en fonction de l'énergie incidente des atomes projectiles.

Nous observons que même si l'allure générale de la variation de la probabilité de collage

avec l'énergie obtenue pour le C_{80} est similaire à celle obtenue dans le cas du C_{36} , des différences notables existent entre les deux clusters. Concernant les similarités, nous observons que comme dans le cas de C_{36} , la probabilité de collage de C sur C_{80} présente une forte augmentation à basse énergie et atteint un maximum relativement prononcé avec une valeur proche de 1. Ce maximum est cependant atteint pour une valeur d'énergie de l'ordre de 0.47 eV, significativement supérieure à celle observée dans le cas du C_{36} , 0.2 eV. En outre la probabilité de collage à basse énergie est beaucoup plus faible que dans le cas de C_{36} . En effet, la valeur de celle-ci, i.e., 0.56, est presque deux fois moins grande que celle obtenue pour le C_{36} pour une énergie de 0.58 meV. Après une décroissance prononcée entre 0,47 et 2 eV, la probabilité de collage ne varie quasiment pas avec l'énergie dans l'intervalle 2–7 eV et reste égale à 0.85 comme dans le cas de C_{36} .

La Figure 4.30 montre la variation des différents types de collages obtenues dans le cas d'un C_{80} .

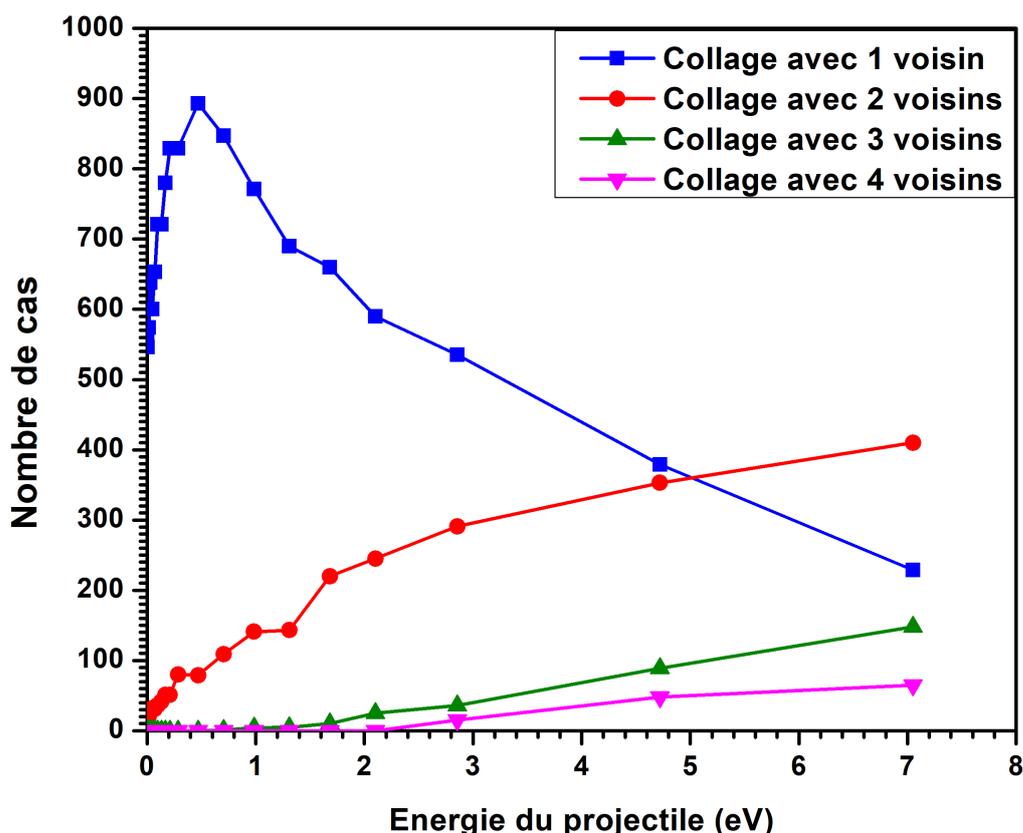


FIGURE 4.30 – Type de collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{80} en fonction de l'énergie incidente de l'atome de carbone.

Comme dans le cas précédent (collage C- C_{36}), le collage à la surface avec un voisin est

dominant à faible énergie incidente ($E_{inc} < 0,47$ eV). Cependant, contrairement au cas des C_{36} , la probabilité de collage est plus faible à très basse énergie. Elle varie comme la probabilité de collage totale dans le domaine des basses énergies : elle augmente atteint un maximum qui est proche de 1 pour une énergie de l'ordre de 0,47 eV puis diminue de manière régulière. Les collages avec deux et trois voisins prennent le relais et leurs probabilités augmentent au fur et à mesure lorsque l'énergie incidente augmente. Notons que compte tenu du fait que l'intervalle d'énergie exploré est beaucoup moins grand que dans le cas de C_{36} , nous n'avons pas pu vérifier l'existence d'un maximum de probabilité pour le processus menant à un collage avec deux voisins dans le cas des C_{80} . Une autre différence par rapport au collage sur le C_{36} réside dans l'apparition d'un processus de collage mettant en jeu des liaisons avec 4 voisins. Cette configuration de collage reste cependant minoritaire avec une probabilité qui ne dépasse pas les 10% pour une énergie du projectile variant entre 2 et 7 eV.

4.5.1.3 Calcul de la probabilité de collage à une température

Dans le cas des interactions ions-cluster, l'énergie des ions est bien définie et sa trajectoire peut être considérée normale (interaction électrostatique). La probabilité de collage en incidence vers le centre de la structure en fonction de l'énergie est donc directement utilisable.

Dans le cas des interactions neutre-cluster, c'est-à-dire à plus basse température (< 3000 K), la distribution énergétique ne correspond plus à une distribution monocinétique des vitesses. Il peut être utile de calculer une probabilité de collage en fonction de la température apparente du projectile en utilisant la méthode de discrétisation de la maxwellienne présentée dans la section 4.2.2. Les résultats obtenus dans le cas d'un collage C- C_{36} et C- C_{80} sont montrés dans le Tableau 4.4.

La probabilité de collage de C sur C_{36} (fullerène) peut être considérée constante pour une température équivalente de projectile entre 300 K et 3000 K et égale en moyenne à 0,972. Ce résultat est cohérent avec la valeur constant de probabilité de collage présenté Figure 4.27 et discuté précédemment. Tandis que pour le collage sur un C_{80} la probabilité augmente plus de 30% car la probabilité à faible énergie ne fait qu'augmenter (Figure 4.29).

Température (K)	$P_{C-C_{36}}(T)$	$P_{C-C_{80}}(T)$
300	0,955	0,661
400	0,959	0,684
500	0,964	0,706
600	0,97	0,736
900	0,975	0,777
1200	0,98	0,818
1800	0,981	0,867
2000	0,981	0,878
2300	0,979	0,886
2600	0,975	0,890
2800	0,973	0,893
3000	0,972	0,898

Tableau 4.4 – Probabilité de collage pour une distribution de flux Maxwellien calculée dans le cas du collage C–C₃₆ et C–C₈₀ pour différentes températures.

4.5.2 Effet de l'angle θ_v sur les probabilités et types de collage

Dans la suite, nous avons décidé d'étudier l'impact de l'angle θ_v sur la probabilité de collage pour quatre énergies différentes (0,1 ; 0,13 ; 0,17 et 0,21 eV) qui reflètent les températures moyennes que peuvent prendre les carbones neutres (respectivement 774, 1005, 1315 et 1625 K). Pour ces quatre énergies, 13 valeurs de l'angle θ_v ont été échantillonnées entre $\pi/2$ et π . Dans le cas d'un fullerène parfaitement sphérique les probabilités de collage pour cet échantillonnage doit être le même quelle que soit la valeur de l'angle φ_v . Pour discuter de la forme du fullerène, nous présentons alors pour chaque cas les résultats à deux valeurs différentes de φ_v (0 et π).

L'impact est d'abord étudié dans le cas d'un système C–C₃₆ dont les résultats sont présentés sur la Figure 4.31. Celle-ci montre que les valeurs de probabilités obtenues pour les angles

$\varphi_v = 0$ et π sont quasiment égales pour toutes les valeurs de θ_v ce qui confirme la forme quasi sphérique de fullerène cible C_{36} .

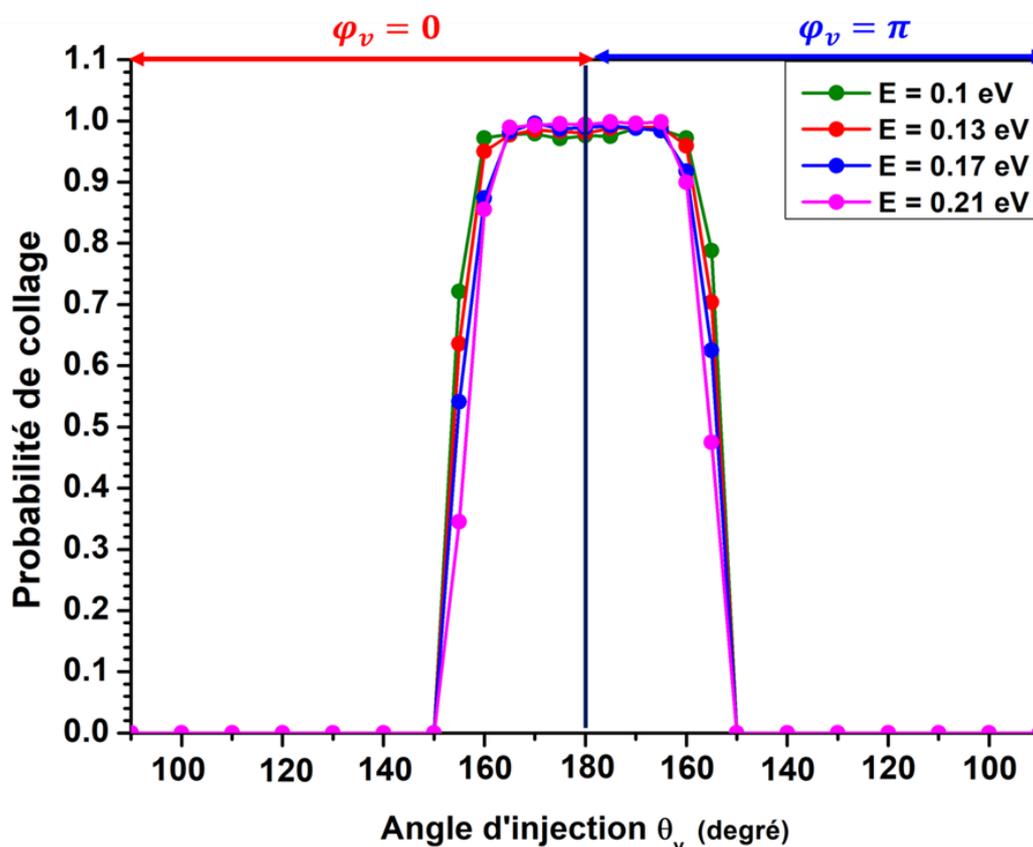


FIGURE 4.31 – Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection θ_v dans le cas d'un fullerène C_{36} .

Nous observons en outre que les valeurs de probabilités obtenues pour θ_v compris entre 155° et 180° sont maximales, quasiment constantes, et égales pour toutes les énergies de projectiles. Ce résultat s'explique par le fait que l'angle de 25° représente la demi-ouverture du cône interceptant le C_{36} à partir d'un point de la sphère d'interaction. La probabilité diminue très fortement, i.e., quasi-discontinuité, dès qu'on sort de ce cône d'interception et que θ_v devient plus petit que 155° . On peut cependant noter que la diminution de probabilité est plus importante pour les fortes valeurs d'énergie. Ce résultat s'explique bien par le fait que l'atome projectile pour ces valeurs d'angles passe à côté du cluster cible, et donc plus il est lent plus il a de la chance d'être attiré par la cible.

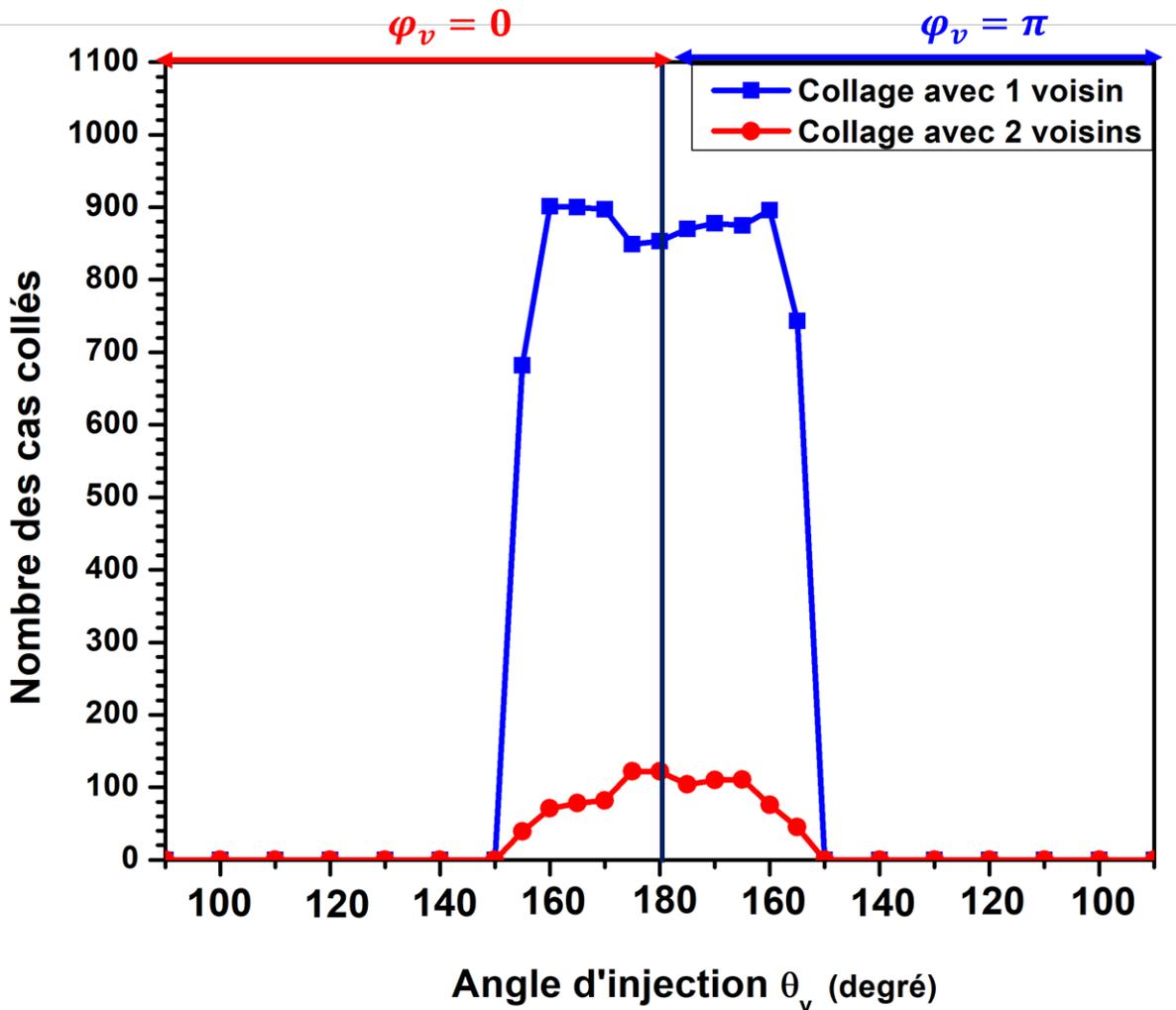


FIGURE 4.32 – Variation du type de collage d'un atome sur un fullerène C_{36} en fonction de l'angle d'injection θ_v .

L'impact de l'angle d'injection θ_v sur les types de collage obtenus dans le cas d'interaction d'un atome de carbone sur un fullerène C_{36} est étudié dans le cas d'une énergie incidente égale à 0.1 eV toujours pour deux valeurs de l'angle azimutale φ_v , 0 et π . Les résultats présentés sur la Figure 4.32 montrent que pour cette valeur d'énergie le collage a lieu essentiellement en surface avec un seul voisin. La probabilité de collage de surface est quasiment constante pour des angles θ_v inférieurs à l'ouverture du cône interceptant le fullerène, puis diminue fortement dès que l'on est à l'extérieur de ce cône. La légère différence observée entre les profils de probabilités obtenus pour φ_v égal à 0 et π est en dessous de l'écart type et donc statistiquement non significative. Aussi, nous observons que la probabilité d'un collage à deux voisins augmente régulièrement lorsque θ_v s'approche de 180° , ce qui veut dire que ce type de collage est favorisé pour un paramètre d'impact nul, i.e., injection vers le centre du fullerène. Là aussi on observe une différence entre les profils obtenus pour les deux valeurs de φ_v , mais cette différence reste statistiquement non significative.

La Figure 4.33 montre la variation de la probabilité de collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{80} pour 4 valeurs d'énergies incidentes de l'atome de carbone. Les résultats montrent une probabilité de collage en forme d'une cloche mais légèrement non symétrique due à la forme elliptique du fullerène C_{80} étudié. Nous pouvons distinguer les profils à basse énergie, $< 0,15$ eV, où les probabilités sont quasiment constantes pour des valeurs de θ_v correspondant à une trajectoire à l'intérieur du cône interceptant le fullerène à partir du point d'injection du projectile, i.e., $\theta_v > 155^\circ$, puis diminue fortement dès que θ_v en dehors de l'ouverture de ce cône. À plus haute énergie, $> 0,15$ eV, le profil montre une plus grande régularité avec des variations significatives dans l'intervalle $\theta_v = 155-180^\circ$ et un maximum pour $\theta_v = 180^\circ$. Comme dans le cas du C_{36} , on observe que la probabilité de collage diminue pour des angles d'injections situés en dehors du cône interceptant le fullerène à partir du point d'injection du projectile.

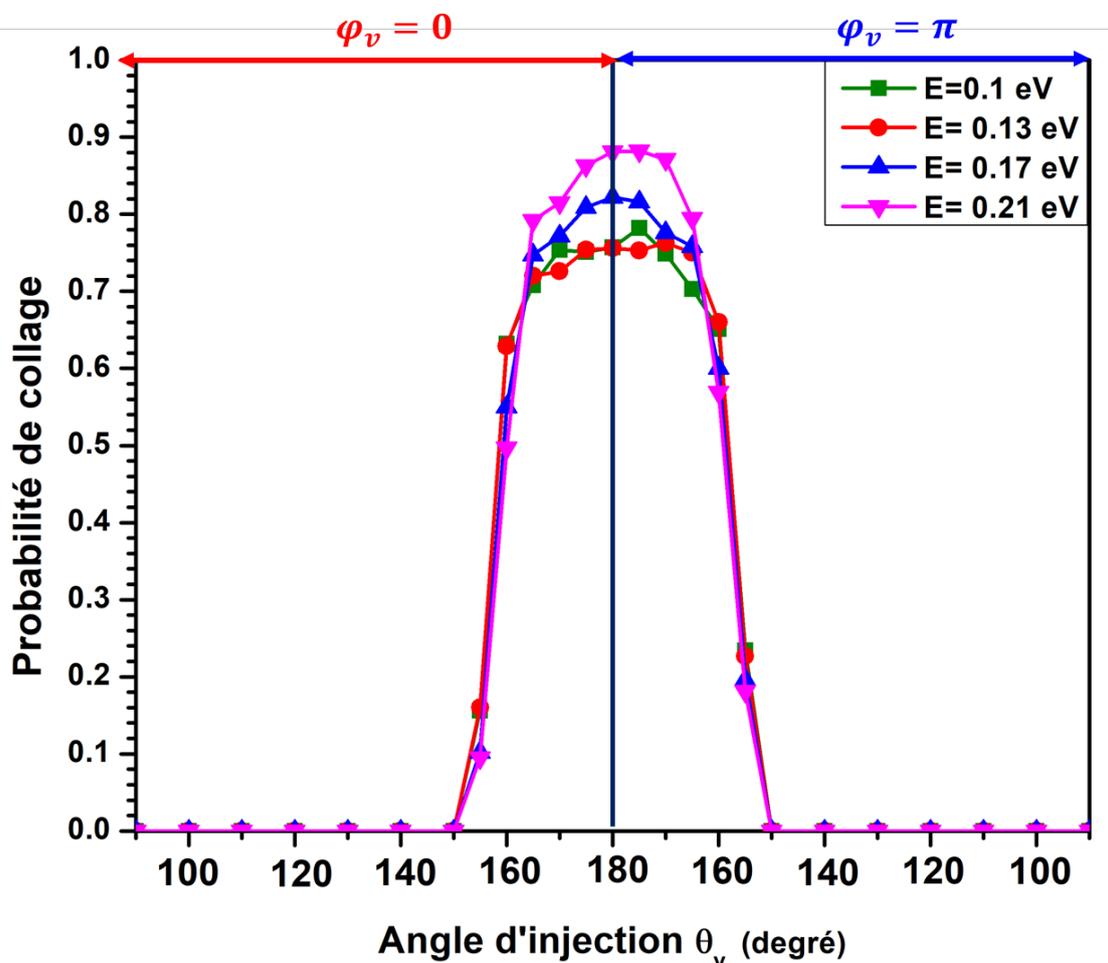


FIGURE 4.33 – Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection θ_v dans le cas d'un fullerène C_{80} .

Ces résultats montrent tout simplement que pour des faibles valeurs de l'énergie, la probabilité de collage peut être considérée comme constante et égale à 0,75 quand le projectile intercepte

le fullerène et nulle sinon. Cette approximation est plus sujette à quotient pour les fortes valeurs de l'énergie puisque la probabilité de collage varie de manière significative.

La Figure 4.34 montre la variation du type de collage d'un atome sur un fullerène C_{80} en fonction de l'angle d'injection θ_v pour une énergie incidente égale à 0,1 eV. Comme dans le cas du collage C- C_{36} , nous observons que le collage de surface est caractérisé par une probabilité qui est quasi-constante pour des angles θ_v correspondant à une trajectoire à l'intérieur du cône interceptant le fullerène et qui diminue rapidement dès que la trajectoire sort de ce cône, $\theta_v < 160^\circ$. Au contraire, la probabilité de collage sur deux voisins, bien que très faible, augmente de manière progressive lorsque θ_v s'approche de 180° .

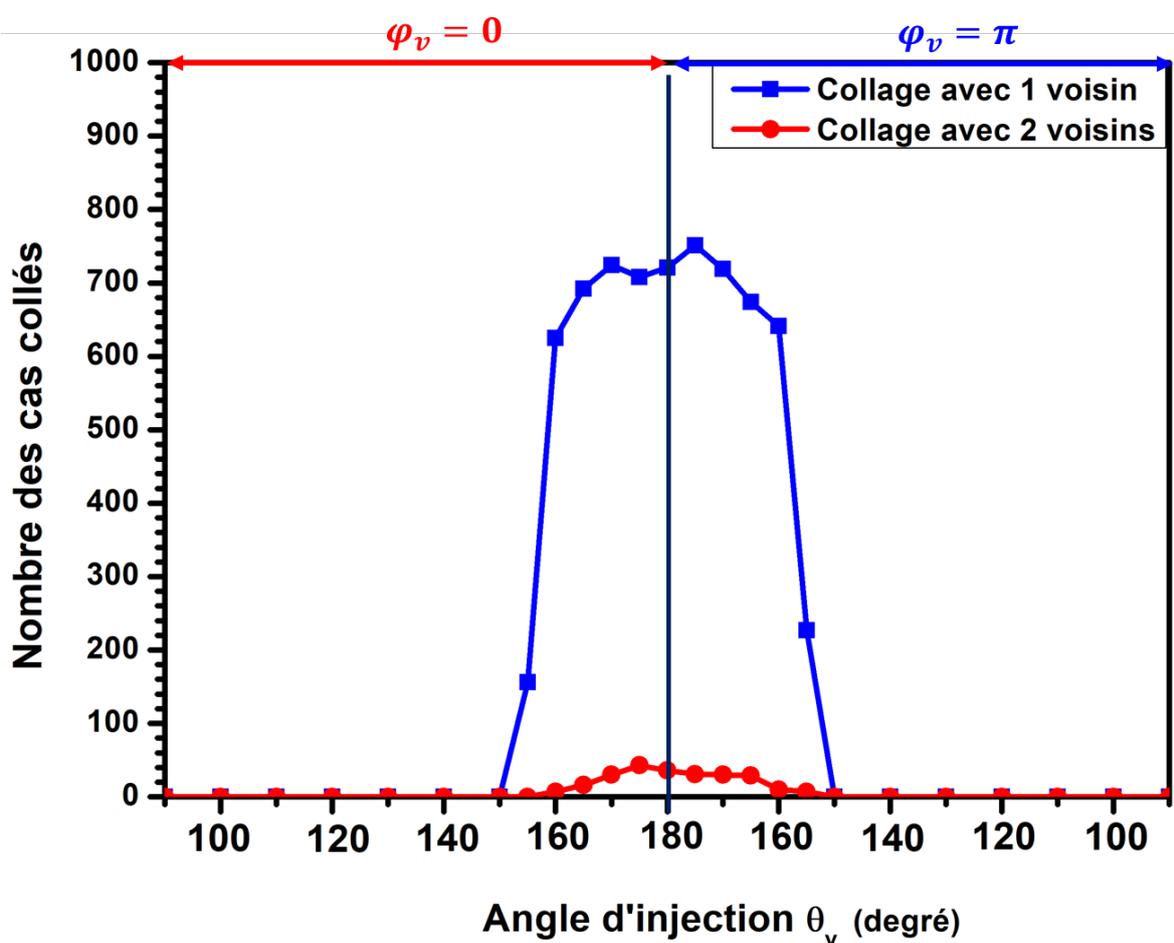


FIGURE 4.34 – Variation du type de collage d'un atome sur un fullerène C_{80} en fonction de l'angle d'injection θ_v .

4.5.3 Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle φ_v

Les variations de la probabilité de collage de l'atome de carbone sur le fullerène C_{36} en fonction de l'angle azimutal φ_v pour trois valeurs de θ_v , sont présentées sur la Figure 4.35 (a).

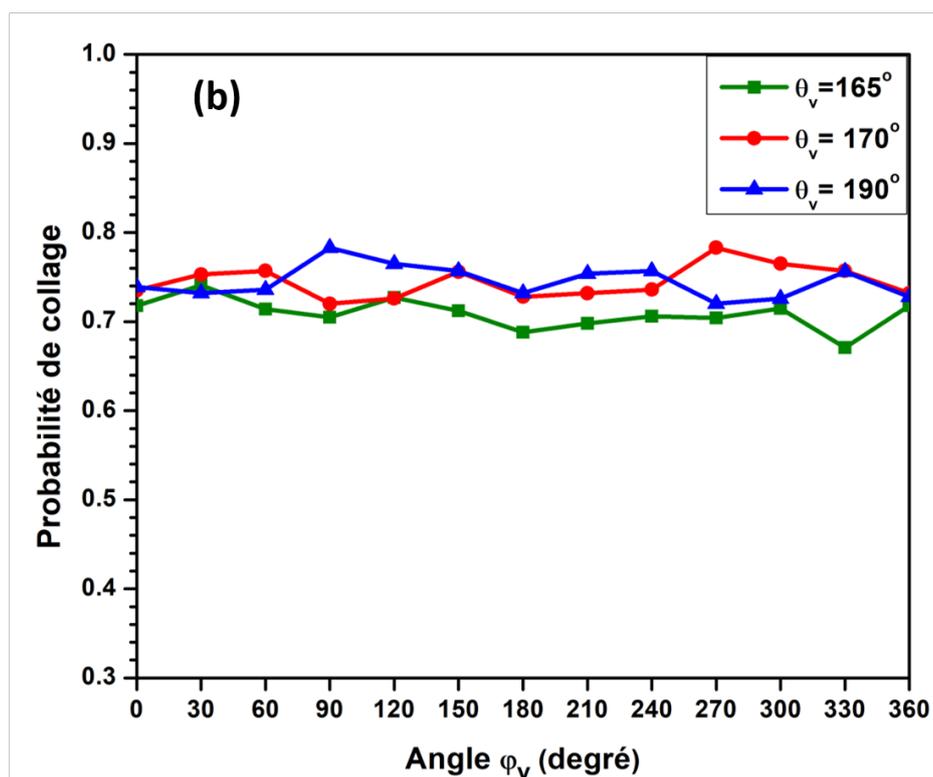
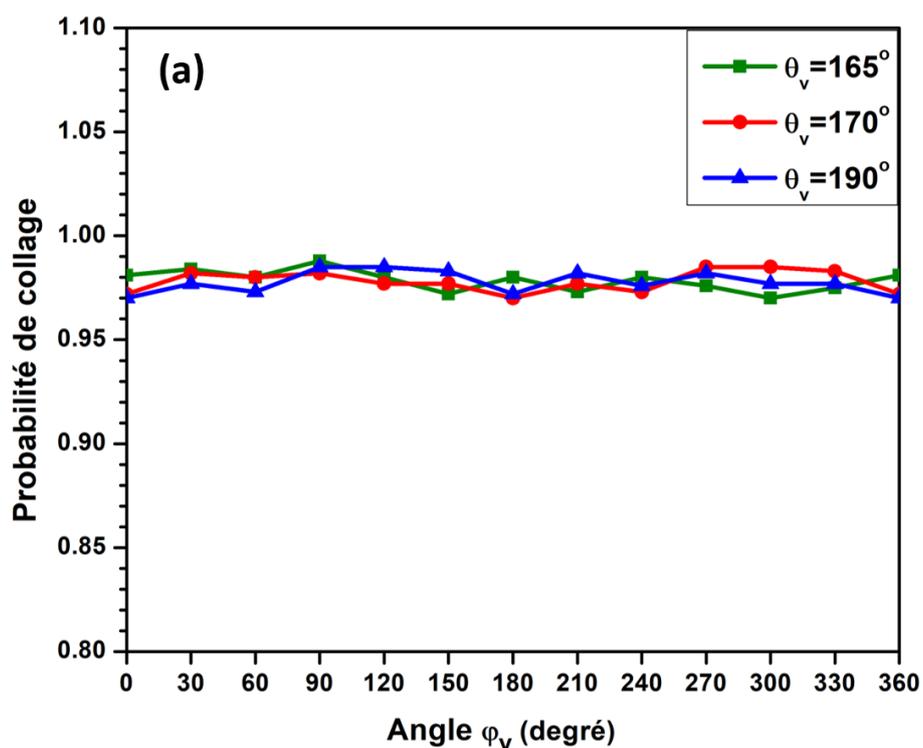


FIGURE 4.35 – Variation de la probabilité de collage en fonction de l'angle d'injection φ_v dans le cas d'un fullerène (a) C_{36} et (b) C_{80} .

Cette probabilité montre des fluctuations d'une amplitude de 0,01 pour une valeur moyenne de 0,97. Ces fluctuations sont de l'ordre de l'écart type et sont donc de nature statistique et nous pouvons conclure que cette probabilité ne change quasiment pas avec φ_v . Il est à noter

que les résultats présentés ici correspondent à des angles θ_v autour de 180° pour lesquels la probabilité collage est élevée.

De même, dans le cas du collage d'un atome de carbone sur un fullerène C_{80} elliptique (c.f. Figure 4.35 (b)), les variations des probabilités de collage avec φ_v présentent des fluctuations de l'ordre de 0,4 avec des valeurs moyennes comprises entre 0,70 et 0,75 selon la valeur de l'angle θ_v . Nous constatons donc que la variation de l'angle d'injection φ_v n'affecte pas énormément la probabilité du collage. Comme dans le cas du C_{36} , les courbes de variation de la probabilité de collage en fonction de φ_v sont données pour des valeurs de θ_v pour lesquelles les trajectoires du projectile interceptent le fullerène C_{80} .

Ces calculs permettent de considérer dans première approximation que la probabilité de collage ne dépend pas de l'angle φ_v et donc on peut négliger l'impact de cet angle dans la probabilité globale de collage.

4.5.4 Estimation des sections efficaces

L'estimation de la probabilité globale de collage $p(E_{inc})$ est calculée en multipliant les trois probabilités individuelle détaillées précédemment :

$$p(E_{inc}) = p_v \cdot p_\theta \cdot p_\varphi \quad (4.31)$$

avec $p_\varphi = 1$ (car on considère qu'il n'y a pas d'effet angle φ).

La probabilité de collage intégrée permet ensuite de remonter à la section efficace de collage. Dans le cas d'un cluster C_{36} , où la surface de la sphère d'interaction utilisée est égale à $1,52 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, la section efficace pour quatre valeurs d'énergie sont donnés dans le Tableau 4.5. Les valeurs diminuent légèrement en augmentant l'énergie car les atomes projetés à plus haute énergie ont moins de chance d'être attirés par les atomes du cluster pour des trajectoires aux angles proche de l'angle du cône d'intersection (angles entre 155° et 165°) et que les probabilités de collage lors de collisions sont les mêmes pour les 4 énergies. Pour le cluster C_{80} , où une sphère d'interaction de surface égale à $2,98 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ est utilisée, le calcul des sections efficaces pour différentes énergies est donné dans le Tableau 4.6. Dans ce cas, les probabilités de collage par collisions directes augmentent avec l'énergie et masquent certainement la diminution de la probabilité d'attraction des atomes frottant le cluster. Il y a donc une augmentation globale de la probabilité de collage lorsque l'énergie augmente.

Énergie du projectile (eV)	p_v	p_θ	Section efficace (cm ²)
0,10	0,97	0,38	$5,60 \times 10^{-14}$
0,13	0,98	0,37	$5,51 \times 10^{-14}$
0,17	0,99	0,35	$5,26 \times 10^{-14}$
0,21	0,99	0,33	$4,96 \times 10^{-14}$

Tableau 4.5 – Sections efficaces calculées dans le cas du collage atome–C₃₆ pour différentes énergies incidentes.

Énergie du projectile (eV)	p_v	p_θ	Section efficace (cm ²)
0,10	0,76	0,23	$5,20 \times 10^{-14}$
0,13	0,76	0,24	$5,43 \times 10^{-14}$
0,17	0,83	0,25	$6,18 \times 10^{-14}$
0,21	0,88	0,26	$6,81 \times 10^{-14}$

Tableau 4.6 – Sections efficaces calculées dans le cas du collage atome–C₈₀ pour différentes énergies incidentes.

4.6 Probabilités de collage atome-graphene

Dans cette section, nous présentons l'étude du collage d'un atome de carbone sur un graphène C₃₆. Nous discutons d'abord la probabilité de collage pour une injection dirigée vers le centre du graphène, en détaillant le nombre des cas collés au bord et à l'intérieur du cluster. Ensuite, nous étudions la probabilité de collage pour une injection dirigée vers le bord du graphène C₃₆.

4.6.1 Cas d'un impact dans la région centrale du graphène C₃₆

Dans le but d'étudier l'impact de l'énergie incidente de l'atome projectile sur la probabilité de collage, nous avons effectué des simulations avec différentes énergies incidentes de l'atome projectile pour une injection dirigée vers le centre d'un graphène C₃₆ initialement équilibré à

une température de 300K et placé au centre d'une sphère d'interaction de rayon $R=11 \text{ \AA}$ (c.f. Figure 4.36).

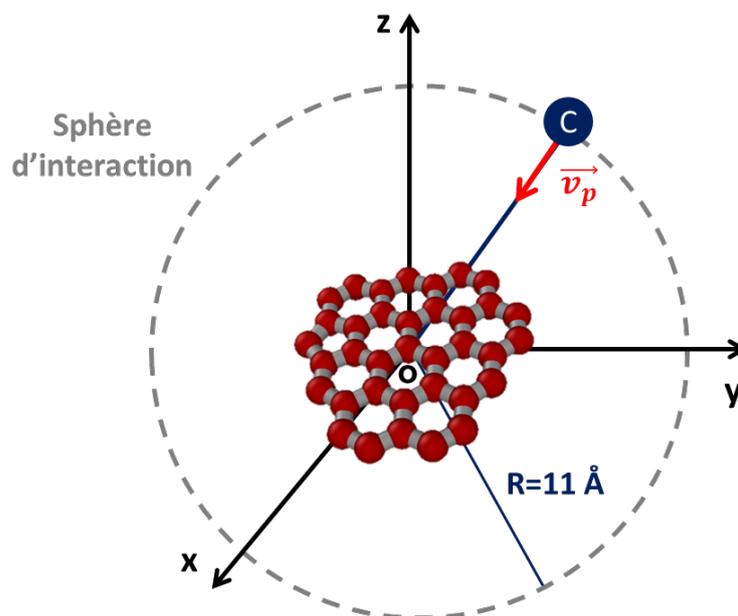


FIGURE 4.36 – État initial d'un atome de carbone injecté vers le centre d'un graphène C_{36} initialement placé au centre de la sphère d'interaction.

Les résultats sont montrés sur la Figure 4.37. Pour une faible énergie incidente ($E_{inc} \leq 0,21 \text{ eV}$), nous observons que la probabilité de collage diminue en augmentant l'énergie incidente jusqu'à atteindre 0,4 à une énergie de 0,21 eV. Dans cette zone d'énergie, nous observons que tous les atomes collés le sont au bord du graphène (c.f. Figure 4.38). Cela est justifié par le fait que les liaisons formées par les atomes du centre sont beaucoup plus fortes que celles formées par les atomes du bord, comme montré sur la Figure 4.39 où on observe que l'énergie potentielle est plus élevée en valeur absolue au centre du graphène, la différence pouvant atteindre 2,5 eV/atomes. La prédominance du collage au bord du graphène tend à indiquer la forte probabilité d'une diffusion sur la surface du graphène avant l'établissement de la structure définitive. La probabilité de collage au centre pour des énergies inférieures à 0.4 eV est inférieures à 10^{-2} , voire 10^{-3} et donc négligeable. Ces résultats semblent ainsi indiquer que le collage au centre du graphène nécessite une énergie d'activation significative.

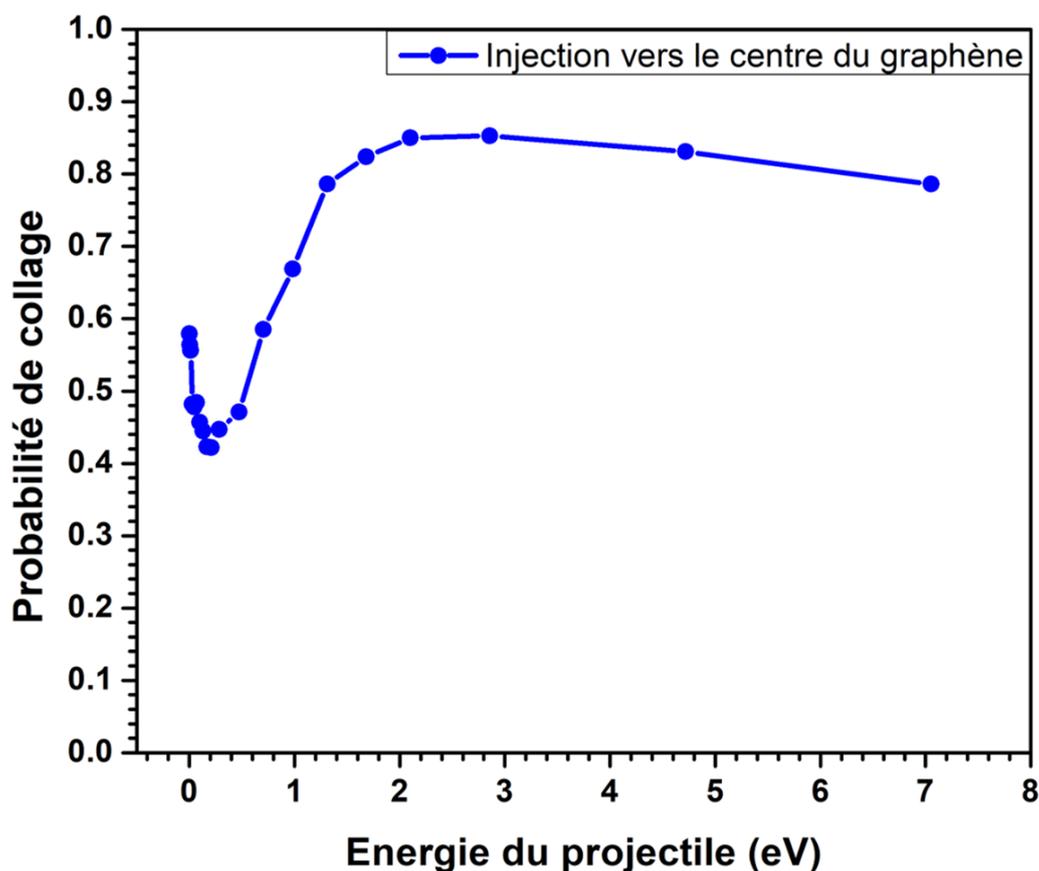


FIGURE 4.37 – Variation de la probabilité de collage d'un atome de carbone qui vise le centre du graphène en fonction de l'énergie incidente du carbone projectile.

Pour une énergie incidente comprise entre $0.28 \leq E_{inc} \leq 2.1$ eV, on observe que la probabilité de collage augmente avec l'énergie incidente jusqu'à atteindre 0,85 à 2,1 eV. Dans cette zone d'énergie incidente, nous remarquons que le nombre de cas collés au bord diminue, alors que le nombre de cas collés à l'intérieur du graphène augmente et représente 47% des cas collés à 2.1 eV.

Au-delà de cette valeur d'énergie incidente, une faible diminution de la probabilité de collage est observée. En réalité, la probabilité de collage avec un atome situé à l'intérieur du cluster reste constante et égale à 0,5, lorsque l'on augmente l'énergie du projectile. C'est la probabilité de collage au bord qui diminue légèrement avec l'énergie. Comme montré précédemment (c.f. Figure 4.24), le collage aux bords du graphène est le résultat d'un impact au centre puis d'une diffusion de l'atome sur les bords ou d'un impacte directe proche du bord. Ainsi, la diminution du collage avec l'énergie peut résulter d'une rétrodiffusion de l'atome au lieu d'une diffusion à la surface du graphène et également de diminution de la probabilité de collage directe sur les bords à cause d'une énergie cinétique importante réduisant l'attraction des atomes.

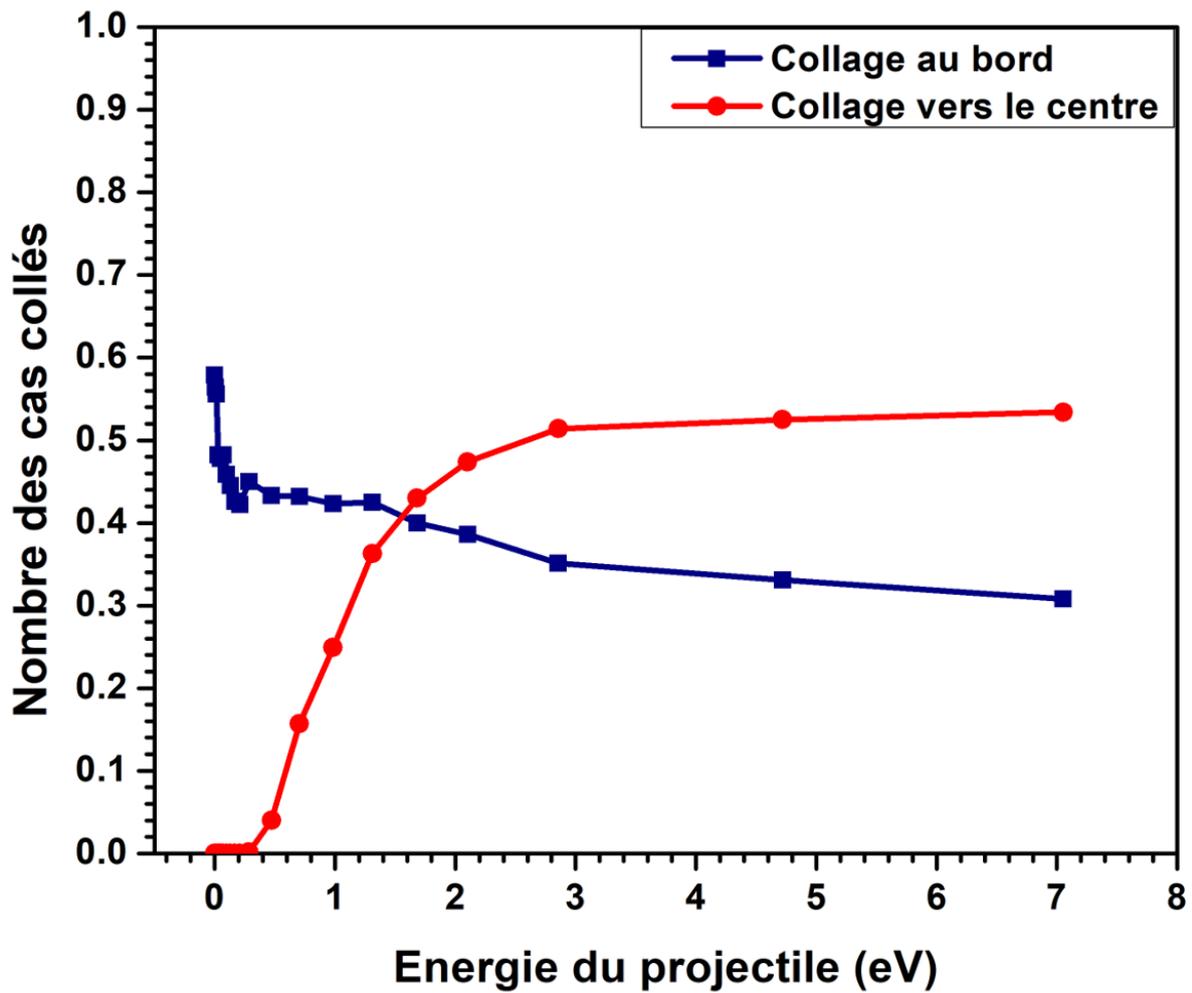


FIGURE 4.38 – Différents types de collage obtenus dans le cas d’une injection d’un carbone vers le centre d’un graphène C₃₆.

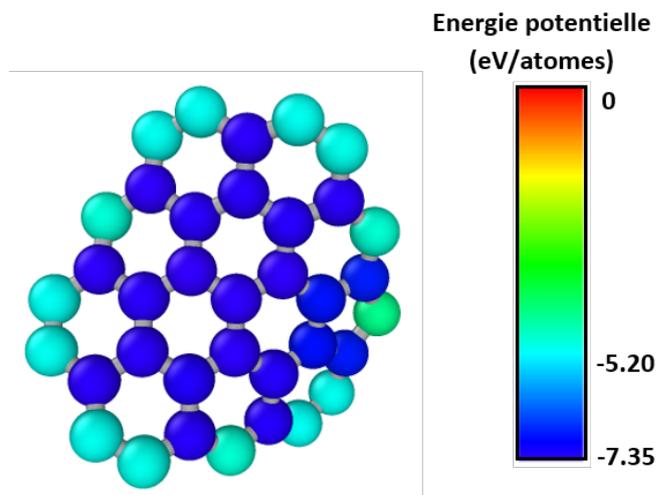


FIGURE 4.39 – Cartographie montrant les énergies potentielles de chaque atome dans la structure du graphène C₃₆.

4.6.2 Cas d'un impact sur la région périphérique du graphène C_{36}

Il est également possible d'étudier les processus de collage pour un autre angle de visée (trajectoire lorsque $\theta = \varphi = 0$). Nous proposons ici d'effectuer des simulations en injectant les atomes de carbone directement à un atome du bord (au lieu du centre). Dans ce cas, le graphène est déplacé de sorte qu'un de ces bords coïncide avec le centre de la sphère d'interaction. Les atomes de carbone sont toujours injectés vers le centre de la sphère d'interaction (c.f. Figure 4.40).

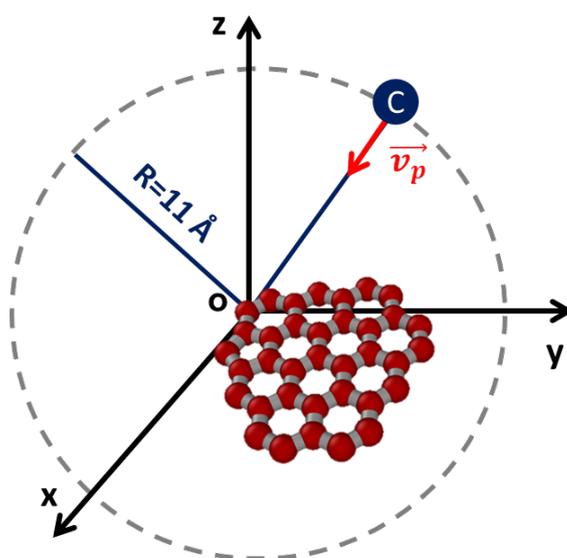


FIGURE 4.40 – État initial d'un atome de carbone injecté vers le bord d'un graphène C_{36} coïncidant avec le centre de la sphère d'interaction.

Les résultats sont montrés sur la Figure 4.41. Nous observons que pour des injections dirigées vers un atome du bord du graphène cible, la probabilité de collage est élevée pour toutes les valeurs d'énergies incidentes étudiées. Plus précisément, à très faible énergie incidente ($0,58 \text{ meV}$), cette probabilité est à peu près égale à 0,9. Elle diminue pour atteindre 0,8 à $0,28 \text{ eV}$. Au-delà de cette valeur d'énergie, nous observons une faible augmentation de la probabilité de collage qui atteint 0,88 à $0,98 \text{ eV}$ avant de légèrement diminuer de nouveau et atteindre $0,75$ à $7,05 \text{ eV}$.

Notons que presque tous les cas collés le sont au bord du graphène (c.f. Figure 4.42). Il apparaît que la diffusion sur la surface du cluster qui permet le collage au centre n'est activée que pour des énergies supérieures à $1,2 \text{ eV}$. Ce processus de diffusion ne semble pas diminuer avec l'énergie du projectile puisque la probabilité de collage au centre augmente puis reste constante avec l'énergie du projectile.

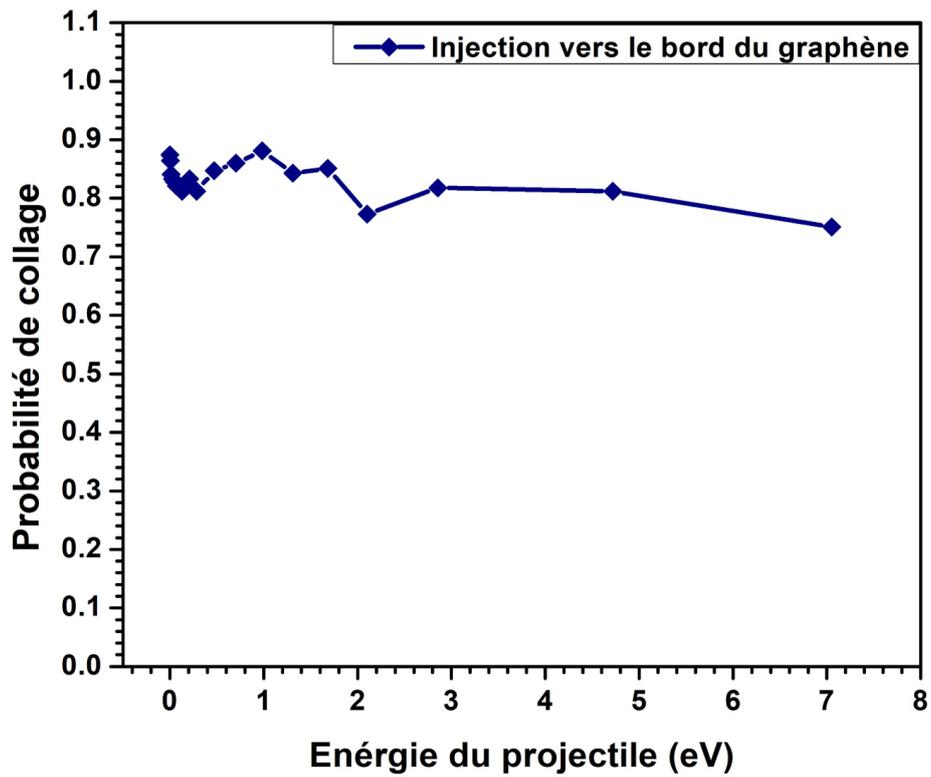


FIGURE 4.41 – Variation de la probabilité de collage d'un atome de carbone injecté vers le bord du graphène en fonction de l'énergie incidente du carbone projectile.

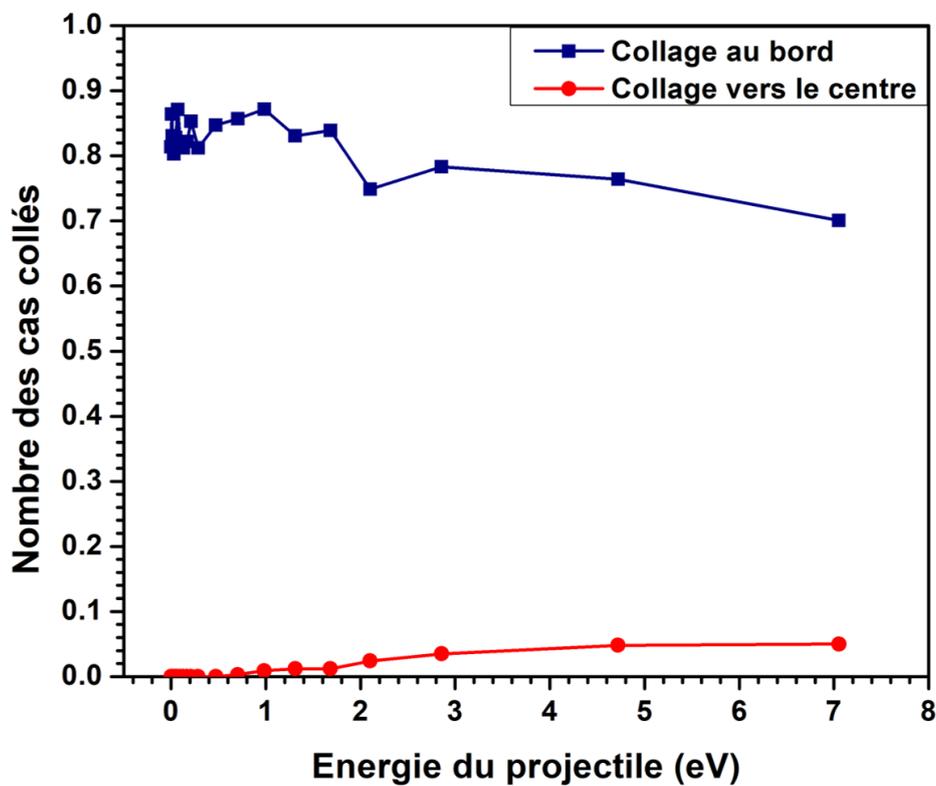


FIGURE 4.42 – Différents types de collage obtenus dans le cas d'une injection d'un carbone vers le bord d'un graphène C₃₆.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les dynamiques de réaction de collage d'un atome de carbone avec différents types de clusters carbonés ont été étudiées en utilisant la dynamique moléculaire classique. Nous nous sommes focalisés sur la détermination de la nature et les probabilités de collage permettant notamment d'estimer les sections efficaces.

L'étude de la cinétique de collage a permis d'isoler quatre types de collage en fonction du nombre de liaisons et donc de voisins lors du collage de l'atome de carbone sur les structures. Pour chaque type, les mécanismes d'inclusion de l'atome dans le réseau de la cible ont été isolés. Les phases de recuit après le collage sont particulièrement importantes pour stabiliser la structure. Pour le graphène, il est possible de différencier le collage en périphérie de la structure ou au centre, ainsi que la diffusion de l'atome à la surface de la structure avant son incorporation dans le réseau.

Du point de vue méthodologique, les probabilités de collage ont été déterminées en lançant réalisant plusieurs milliers de lancers d'atomes à partir d'une sphère d'interaction entourant le cluster cible. Pour mettre en œuvre cette approche, nous avons mené le travail en quatre étapes :

1. Premièrement, nous avons positionné aléatoirement un grand nombre de projectiles sur la sphère d'interaction en échantillonnant deux angles θ_s et φ_s . La valeur du rayon de la sphère a été choisie au plus proche de la cible tout en étant supérieure à la distance maximale d'interaction entre deux atomes définie dans le potentiel utilisé.
2. Pour chaque position (θ_s, φ_s) des projectiles, nous avons étudié l'impact de l'énergie incidente du projectile en se focalisant sur l'étude des collisions avec un paramètre d'impact nul i.e. en injectant les projectiles vers le centre de la sphère sans prendre en compte l'impact des angles d'injections θ_v et φ_v qui sont fixés à π et 0 respectivement.
3. Pour chaque position (θ_s, φ_s) , et pour 4 valeurs bien choisies de la vitesse du projectile, nous avons étudié l'impact de l'angle d'injection θ_v sur la probabilité de collage pour deux valeurs d'angles φ_v , 0 et π .
4. Dans la dernière étape, nous avons étudié l'impact de l'angle φ_v pour chaque position (θ_s, φ_s) , une valeur de la vitesse et quatre valeurs de l'angle θ_v .

Nous avons appliqué cette méthodologie premièrement à l'étude de collage d'un atome de carbone sur les fullerènes C_{36} et C_{80} . Pour une injection vers le centre de la sphère d'interaction, nous avons montré que l'allure générale de la variation de la probabilité de collage

en fonction de l'énergie incidente de l'atome projectile est similaire pour les deux tailles de fullerènes étudiés i.e. dans les deux cas, nous avons observé une forte augmentation de la probabilité de collage à basse énergie et qui par la suite atteint un maximum avant de décroître et sera presque constante à haute énergie incidente. Malgré ces similarités, nous avons observé que la probabilité de collage d'un atome sur un fullerène C_{36} est beaucoup plus important que celle obtenue dans le cas d'un fullerène de grand taille C_{80} . Nous avons également différencié plusieurs types de collage et nous avons montré que le collage à la surface avec 1 voisin i.e. sans pénétration de l'atome dans la structure de la cible est dominant à très basse énergie ; alors que le collage avec 2 et 3 voisins augmente progressivement avec l'augmentation de l'énergie du projectile.

Dans un second temps, nous avons appliqué la même méthode en remplaçant le fullerène par un graphène de taille C_{36} . Nous avons montré que le collage au bord du graphène est beaucoup plus important que le collage à l'entourage du centre du graphène ; cela est expliqué par le fait que le collage au centre nécessite une énergie d'activation significative.

Finalement, la méthode développée dans ce chapitre peut être étendue pour étudier la cinétique de collage cluster-cluster quelle que soit la taille et la forme des clusters. Dans l'annexe D nous présentons des résultats obtenus dans le cas du collage d'un dimère de carbone C_2 sur un fullerène C_{36} .

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans le but de caractériser les clusters de carbone retrouvés dans les plasmas poussiéreux et la dynamique de collage d'un atome de carbone sur ces structures, plusieurs méthodes de simulation par dynamique moléculaire classique (DM-c) ont été proposées. Ces méthodes permettent de (i) déterminer les abondances relatives des différentes isomères des clusters carbonés neutres de taille variant entre 2 et 54 atomes ainsi que l'isomère le plus stable de chaque taille ; et (ii) de mettre en évidence la nature et les mécanismes de collage puis en calculer leurs probabilités.

Un premier travail bibliographique s'est concentré sur le choix des paramètres nécessaires pour la réalisation de ces simulations par DM-c. Compte-tenu de la nature des clusters étudiés, nous avons décidé d'utiliser le potentiel d'ordre de liaison SREBO ([Brenner et al., 2002](#)) qui permet une bonne description à l'échelle atomique des interactions entre les atomes de carbone.

Une méthode de condensation-recuit combinés (CRC) a été mise en œuvre pour déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques ainsi que les abondances des clusters C_n . Elle permet de passer d'une distribution initiale aléatoire d'atomes de carbone (sous forme de gaz monoatomique) vers une structure compacte après un cycle thermique comportant une phase de chauffage, une phase à un régime de température constante (RTC) et une phase de refroidissement. Nous avons en particulier étudié l'impact des paramètres du cycle thermique (e.g. température de chauffe, vitesse de chauffe, durée de la phase RTC, etc) sur l'abondance statistique des isomères des clusters étudiés.

Les simulations numériques ont montré que la détermination des abondances statistiques nécessite au moins 100 ns de phase de chauffage, 100 ns de phase RTC à la température de recuit et 100 ns de phase de refroidissement, tandis que les structures à plus faible énergie ont été atteintes en utilisant une phase RTC courte, soit 100 ps.

Les clusters obtenus par les simulations CRC sont dominés par des structures linéaires pour $n = 2-5$, monocycles pour $n = 6-15$, structures polycycliques pour $n = 16-18$, structure 2D

de type graphène pour les tailles dans la gamme $n = 19-29$ et structure en forme de cage au-dessus de $n = 30$. Les structures en cage ouverte sont obtenues à une température voisine de 2000 K, tandis que les structures en cage fermée dominent à 3000 K. Pour une température encore plus grande, soit 4000 K, les structures dominantes sont des structures polycycliques 2D et 3D, la structure de type graphène reste aussi abondante.

Les propriétés structurales et thermodynamiques obtenues avec notre méthode sont similaires à celles proposées dans la littérature. L'originalité principale de ce travail est la détermination des abondances à différentes conditions de température rencontrées dans le plasma.

Une méthode de projection d'atomes de carbone sur des clusters cibles a ensuite été mise en place pour étudier les mécanismes de collage C- C_n et les probabilités associées. Dans ce cas, une distribution uniforme d'atomes de carbone sur une sphère d'interaction de rayon dépendant de la taille de chaque cluster est d'abord générée et dont le centre coïncide avec le centre du cluster cible. Chaque atome est envoyé sur la cible indépendamment les uns des autres (simulations indépendantes) dans différentes conditions : soit un paramètre d'impact nul i.e. le cas d'une direction vers le centre du cluster, soit en considérant un angle par rapport à cette direction.

Les différents lancers ont permis d'isoler quatre types de collage en fonction du nombre de liaisons créées lors du collage de l'atome de carbone sur les structures. Pour chaque type, les mécanismes d'inclusion de l'atome dans le réseau de la cible ont été isolés. Les phases de recuit après le collage sont particulièrement importantes pour stabiliser la structure. Pour le graphène, il est possible de différencier le collage en périphérie de la structure ou au centre, ainsi que la diffusion de l'atome à la surface de la structure avant son incorporation dans le réseau. Ces descriptions fines des processus de collage sont encore très peu documentées dans la littérature.

Pour le collage C-fullerène, l'allure de la variation de la probabilité de collage, pour une injection vers le centre, en fonction de l'énergie est la même pour les tailles des fullerènes étudiées : la probabilité de collage augmente fortement à faible énergies (à partir de 0,58 meV), puis atteint un maximum proche de 1 avant de décroître et reste quasiment constante à des énergies situées entre 2 et 7 eV. Cependant, les valeurs de probabilité à basses énergies pour un fullerène de grand taille C_{80} est plus faible que celles obtenues dans le cas d'un fullerène de taille moyenne C_{36} (respectivement de 0,56 et 0,90). Le maximum est atteint à des plus hautes énergies pour le C_{80} (47 meV) que pour le C_{36} (21 meV). Le collage à la surface avec un voisin du cluster cible i.e. sans pénétration du projectile dans la structure de

la cible est dominant à faibles énergies incidentes entre 0,58 meV et 2 eV alors que le collage avec 2 ou 3 voisins apparaît lorsqu'on augmente l'énergie. Les probabilités ont également été calculées en faisant varier les angles d'incidence du projectile pour les faibles énergies incidentes. Les valeurs pour différents angles d'injection θ_v diminuent fortement dès que les trajectoires sortent à l'intérieur du cône interceptant le fullerène. La distance du lancer par rapport au cluster cible dépendant de la taille de celui-ci, l'angle limite est approximativement le même dans les deux cas (155°). Compte tenu de la forme quasi sphérique des fullerènes étudiés, la variation de l'angle φ_v n'affecte pas la valeur de la probabilité de collage.

La même méthode a été appliquée sur le collage C-graphène, cependant dans le but différencier les mécanismes de collage entre les bords du graphène et son centre, nous avons étudié deux cas d'injection selon que le centre de la sphère d'interaction coïncide avec le centre ou un bord du graphène. Pour les énergies jusqu'à 0,4 eV, la probabilité de collage au centre est quasiment nulle car les liaisons entre les atomes cibles du bord sont moins fortes que celles du centre et donc forme plus facilement de liaisons. Il faut atteindre 2,1 eV pour le collage au centre soit significatif.

Une première perspective directe de ce travail est l'étude plus systématique sur les données de collage de C et C₂ sur une gamme de clusters de taille comprise entre 2 et 80 atomes en se focalisant sur l'impact des différents types d'isomères sur la probabilité de collage. Les probabilités ainsi calculées alimenteraient les codes fluides développés au LSPM. La prise en compte des interactions avec l'hydrogène est envisagée pour aider à décrire la formation des hydrocarbures dans les plasmas.

Dans nos études, compte-tenu du potentiel de dynamique moléculaire utilisé, seuls les espèces neutres ont été considérées. Les interactions ions-cluster ont été indirectement prises en compte en augmentant l'énergie cinétique du projectile (en convertissant l'énergie électrostatique en énergie cinétique). Cette première approche a permis d'éprouver les méthodes utilisées pour de nombreux clusters et pour des temps de calculs raisonnables. Une autre perspective à ce travail est donc l'extension de nos méthodes en utilisant le potentiel ReaxFF (Van Duin et al., 2001) qui permettrait d'étudier l'effet des charges électriques partielles les propriétés structurales et de collage des clusters mais pour un coût numérique plus important. L'utilisation d'autres potentiels tels que e-ReaxFF (Islam et al., 2016) et EFF (Jaramillo-Botero et al., 2011) autoriserait en plus la prise en compte explicite de la charge des électrons et pourrait modifier les mécanismes de collage.

Enfin, les méthodologies pourront être appliquées pour décrire la croissance des poussières

métalliques en particulier le béryllium et le tungstène, et leurs interactions avec les isotopes d'hydrogène. Ces deux métaux intéressent en effet la communauté travaillant autour des problématiques de la mise en service du tokamak ITER : il manque notamment des données sur les énergies d'adsorption (de désorption) d'hydrogène sur ces poussières.

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE : DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AUX PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'ENSEMBLES À N CORPS

Même si les conditions les plus naturelles pour la mise en œuvre des simulations de DM correspondent au cas où l'énergie du système est constante, les situations les plus rencontrées en pratiques correspondent plutôt à des systèmes isothermes, isobares ou à potentiel chimique constant. L'étude par DM de ces situations d'intérêt pratiques nécessite cependant le développement de méthodes spécifiques.

En particulier, ces contraintes définissent le type d'ensemble thermodynamique auquel appartient le système étudié et le type de relations permettant de remonter aux propriétés macroscopiques du système à partir des fonctions de distributions de probabilité dans l'espace des phases qui sont extraites des simulations de dynamique moléculaire.

Nous commençons dans un premier temps par un court rappel sur les définitions d'un micro-état, d'un ensemble statistique et d'une fonction de partition. Puis nous présentons les différents types d'ensembles thermodynamiques et les relations permettant de remonter aux propriétés thermodynamiques à partir des fonctions de partition caractérisant chaque type d'ensemble. Nous donnons également le lien entre ces fonctions de partitions et les fonctions de distribution des probabilités dans l'espace des phases qui sont effectivement fournies par les simulations de DM.

A.1 Rappel et définitions

A.1.1 Microétats

Un système réel constitué d'un grand nombre de particules est décrit par un ensemble de micro-états dit ensemble statistique. Dans le cas simple où ces particules n'ont pas de modes internes, ces micro-états correspondent à un jeu donné de positions et vitesses des particules constituant le système. Ces micro-états partagent certaines propriétés macroscopiques telles que la température, la pression, le volume et l'énergie. Le calcul de ces données thermo-physiques à partir des propriétés microscopiques (positions atomiques et vitesses) données par une simulation de dynamique moléculaire se fait via la mécanique statistique qui fournit les expressions mathématiques qui relient les propriétés macroscopiques aux caractéristiques statistiques des micro-états, e.g., densités de probabilités des positions et des vitesses des particules constituant le système à N corps. Certains concepts de mécanique statistique utilisés dans cette étude sont examinés dans cette section.

Comme discuté dans la section 2.1.1, à chaque instant d'une simulation par DM, le système est défini par l'ensemble des positions et des vitesses de toutes les particules qu'il contient. En raison des forces intermoléculaires, les vitesses, et donc les positions, des particules changent avec le temps. Chaque instant, t , est ainsi caractérisé par une configuration (ensemble des positions et des vitesses de toutes les particules) qui définit ce qu'on appelle un micro-état. Autrement dit, un micro-état peut être considéré comme un état instantané du système que l'on peut représenter par la suite par $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ où \vec{q}_i est le vecteur position et \vec{p}_i est la quantité de mouvement (ou impulsion). En pratique, les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées en imposant des contraintes spécifiques au système, e. g. pression constante, température constante, potentiel chimique constant, etc. De telles contraintes, affectent forcément la distribution de ces micro-états et, au moins en partie, des propriétés macroscopiques déduites des simulations de dynamique moléculaire. L'évolution en temps du système entraîne donc le passage d'un micro-état à un autre comme montre la Figure A.1.

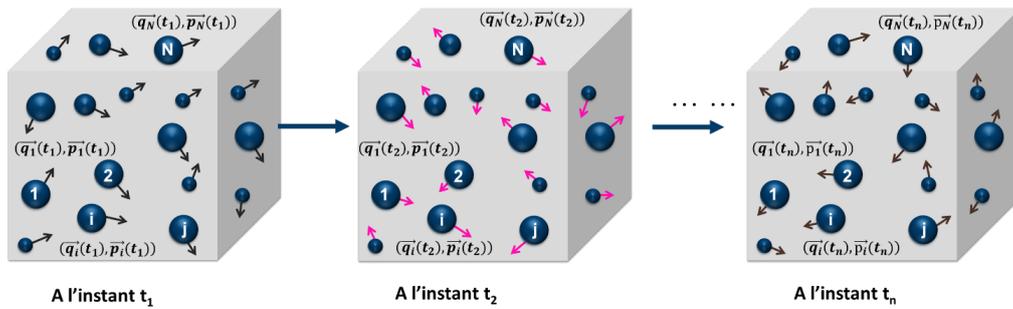


FIGURE A.1 – Schéma montrant le passage du système d'un micro-état à un autre en fonction du temps ; t_1, t_2, \dots, t_n représentent des pas de temps différents.

A.1.2 Définition d'un ensemble statistique

Chaque micro-état du système est représenté par un point dans l'espace des phases $\Gamma(q, p)$ qui est un espace cartésien multidimensionnel des positions et des impulsions. Pour un système de N particules sans modes internes, cet espace est de dimension $6N$. La Figure A.2 montre une représentation à deux dimensions de cet espace des phases. L'ensemble formé par un grand nombre de micro-états ayant des propriétés thermo-physiques identiques est appelé ensemble statistique. Chaque macro-état est caractérisé par la densité de probabilité dans l'espace des phases $\omega(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\})$ définie tel que $\omega(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) \cdot d\vec{q}_i d\vec{p}_i$ représente la probabilité de trouver le système dans un micro-état situé dans un volume $d\vec{q}_i d\vec{p}_i$ centré autour du point $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ de l'espace des phases.

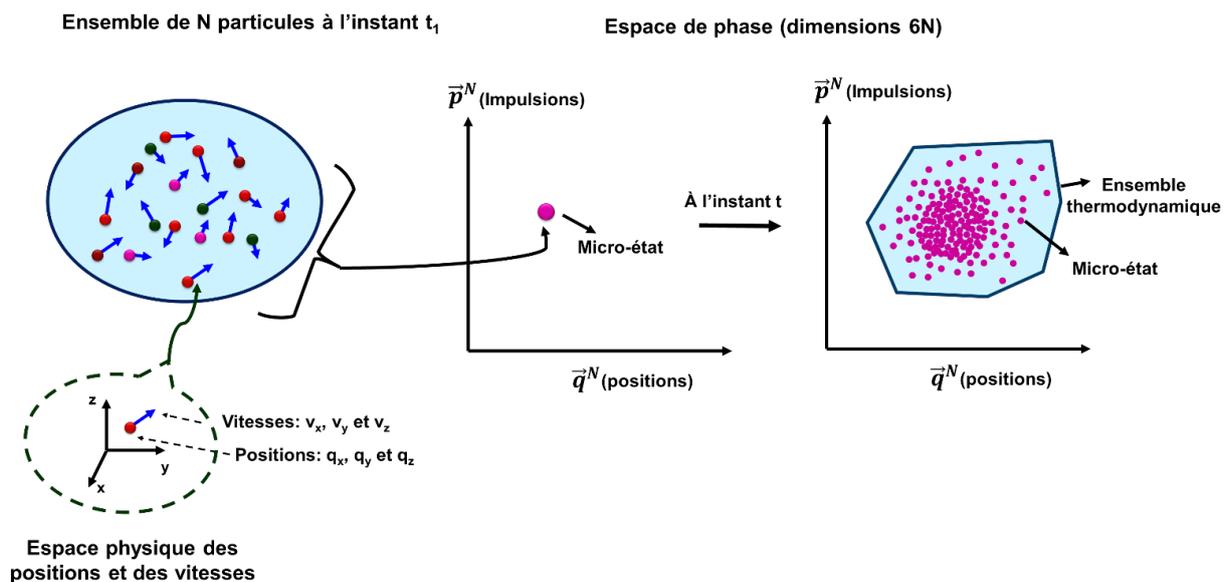


FIGURE A.2 – Schéma montrant l'espace des phases en deux dimensions pour un système à N particules sans modes internes. C'est un espace de $6N$ dimensions définissant les positions \vec{q} et les impulsions \vec{p} de toutes les particules dans le système.

A.1.3 Fonction de partition

Considérons l'exemple d'un système isolé de particules en interaction, c'est-à-dire sans influences extérieures. Sous l'effet d'un champ de forces ces particules vont interagir et échanger de l'énergie et du moment jusqu'à ce que l'ensemble statistique (ensemble des micro-états) caractérisé par un état thermodynamique défini par l'ensemble des paramètres macroscopiques thermo-physiques comme la pression P , le volume V , la température T , le potentiel chimique μ et le nombre de moles n restent invariants dans le temps. Dans ce cas, on dit que le système est dans un état d'équilibre thermodynamique. A l'équilibre thermodynamique, une fonction qui décrit toutes les propriétés statistiques du système peut être définie. Cette fonction est appelée fonction de partition. Elle dépend de la température, du volume ainsi que d'autres paramètres thermodynamiques. Par l'intermédiaire de la fonction de partition et de ses dérivées, on peut remonter à la plupart des variables thermodynamiques, comme l'énergie totale, l'énergie libre, l'entropie, la pression, etc, qui caractérisent un système. Les expressions reliant la fonction de partition aux caractéristiques thermodynamiques macroscopiques du système différent selon la situation et les contraintes physiques auxquelles est soumis l'ensemble statistique.

Dans la suite, nous présentons les expressions des fonctions de partition pour chaque type d'ensemble statistique principal (micro-canonique, canonique, grand canonique et isobare-isotherme), ainsi que les expressions des variables thermodynamiques essentielles qui en découlent.

A.1.4 Types d'ensembles statistiques en DM

A.1.4.1 Ensemble micro-canonique

Un ensemble micro-canonique NVE correspond à un état thermodynamique caractérisé par un nombre d'atomes N fixe, un volume V fixe, et une énergie E fixe. Thermodynamiquement, il représente donc un système isolé à énergie constante, c'est-à-dire un système qui n'échange pas de l'énergie et de la matière avec l'extérieur. Dans l'ensemble NVE l'énergie totale est conservée alors que l'énergie cinétique moyenne par particule, et donc la température, est variable. La température dans un système formé de N atomes, est en général définie par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{A.1})$$

Où T est la température, N représente le nombre d'atomes, k_B est la constante de Boltzmann, et $p_i = m_i v_i$ est le module de la quantité de mouvement.

Dans un ensemble micro-canonique, tous les micro-états sont équiprobables et la probabilité d'un micro-état est alors donnée par : $P_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$ où $\Omega(N, V, E)$ est la fonction de partition d'un ensemble micro-canonique qui représente dans ce cas le nombre des micro-états possibles avec N particules dans un volume V et une énergie totale. A deux valeurs différentes, E_1 et E_2 , de l'énergie E du système vont correspondre deux valeurs de la fonction de partition, $\Omega_1 = \Omega(N, V, E_1)$ et $\Omega_2 = \Omega(N, V, E_2)$, qui représentent également les dégénérescences des niveaux d'énergie E_1 et E_2 .

Si le système dans l'espace des phases $\Gamma(q, p)$ est défini par un hamiltonien $\mathcal{H}(q, p) = E_c(p) + V(q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q)$, alors la fonction de partition $\Omega(N, V, E)$ s'exprime comme suivante :

$$\Omega(N, V, E) = \int dq dp \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \quad (\text{A.2})$$

À partir de la fonction de partition $\Omega(N, V, E)$ on définit l'entropie, $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$, dont l'opposé, $-S$, représente le potentiel thermodynamique du système i.e. la fonction d'état dont le minimum détermine l'équilibre du système thermodynamique et à partir de laquelle nous déduisons toutes les propriétés du système à l'équilibre. La différentielle de la fonction d'entropie permet de remonter aux variables thermodynamiques telles-que : la température T , la pression P et le potentiel chimique μ à partir des équations suivantes :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N, E} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (\text{A.6})$$

Nous constatons donc que si nous connaissons la fonction $\Omega(N, V, E)$ d'un système micro-canonique, nous pouvons remonter aux variables thermodynamiques macroscopiques, T , P et μ qui caractérisent ce système.

A.1.4.2 Ensemble canonique

Considérons un système fermé de N atomes ; ce système est maintenu en contact et à l'équilibre thermique avec un réservoir thermique à une température constante T . Le réservoir permet au système de garder une température constante, moyennant des échanges d'énergie. L'énergie totale E du système n'est donc pas fixe. Dans un tel cas où le volume et le nombre de particules restent constants, i.e., pas d'échange de matière et de travail, on dit que l'ensemble canonique (NVT) est appliqué au système. La fonction de partition canonique s'exprime donc en fonction de T , V et N comme suit :

$$Z(N, V, T) = \sum_m \exp\left(\frac{-\varepsilon_m}{k_b T}\right) = \sum_\varepsilon g(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T}\right) \quad (\text{A.7})$$

Où m indexe les micro-états du système, ε_m désigne l'énergie d'un micro-état 'm' et $g(\varepsilon)$ est la dégénérescence du niveau d'énergie ε .

L'énergie interne du système U représente la moyenne de l'énergie ε et s'exprime comme suit :

$$U = \frac{1}{Z} \sum_m \varepsilon_m \exp\left(\frac{-\varepsilon_m}{k_b T}\right) = \frac{1}{Z} \sum_\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_b T}\right) \quad (\text{A.8})$$

Dans cet ensemble, l'énergie libre $F = U - TS$ représente le potentiel thermodynamique, i.e., la fonction dont le minimum détermine l'équilibre du système. L'énergie libre s'exprime donc à partir de la fonction de partition canonique comme suit :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (\text{A.9})$$

Elle est une fonction de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la température T .

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (\text{A.10})$$

De la différentielle de l'énergie libre (équation 2.35), on déduit toutes les autres variables thermodynamiques, ainsi que l'énergie interne U en fonction de la fonction de partition comme suit :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (\text{A.11})$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (\text{A.12})$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (\text{A.13})$$

$$U = F + TS = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\text{A.14})$$

A.1.4.3 Ensemble grand canonique

Considérons un système ouvert de particules, en équilibre avec un réservoir avec lequel il peut échanger de l'énergie et de la matière. Le réservoir est considéré comme trop grand par rapport au système, ce qui implique que les échanges thermiques et de particules système-réservoir ne modifient ni la température, T , ni le potentiel chimique, μ , du réservoir qui sont supposés constants. Les conditions d'équilibre thermique et de composition entre le réservoir et le système font que la température et le potentiel chimique du système sont égaux à ceux du réservoir et donc constants. Ce type d'ensemble thermodynamique est nommé ensemble grand canonique (μVT) et il est donc caractérisé par un potentiel chimique μ constant, un volume V constant et une température T constante.

Dans cet ensemble, la fonction de partition dépend de la température et du potentiel chimique. Elle est donnée par :

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{E, N} \exp\left(-\frac{E - \mu N}{T}\right) \quad (\text{A.15})$$

Comme dans le cas d'un ensemble canonique, un potentiel thermodynamique est défini. Il est appelé grand potentiel dans ce cas et il est donné par :

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad (\text{A.16})$$

La forme différenciée de $\Phi(T, V, \mu)$ est la suivante :

$$d\Phi(T, V, \mu) = dU - TdS - S dT - \mu dN - N d\mu = -P dV - S dT - N d\mu \quad (\text{A.17})$$

Comme précédemment, le grand potentiel est directement lié à la fonction de partition par la relation :

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Q(T, V, \mu) \quad (\text{A.18})$$

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimés en fonction de $\Phi(T, V, \mu)$ en utilisant l'équation (A.17) par :

$$N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{A.19})$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\mu, V} = -k_B \left(\frac{\partial T \ln Q}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad (\text{A.20})$$

$$U = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{N, V} - N \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{A.21})$$

A.1.4.4 Ensemble isobare-isotherme NPT

Considérons un système fermé de particules (c'est-à-dire pas d'échange de la matière avec l'extérieur), couplé à un réservoir thermique et un piston qui permet de régler son volume de manière que la pression reste constante. Le système est décrit par l'ensemble isobare-isotherme NPT qui est caractérisé par un nombre de particules N fixe, une température T fixe et une pression P fixe.

La fonction de partition caractérisant un ensemble NPT est donnée par :

$$\bar{Z}(T, P, N) = \sum_m \exp \left(\frac{-(\varepsilon_m + PV_m)}{k_B T} \right) \quad (\text{A.22})$$

Avec ε_m et v_m représente l'énergie et le volume d'un micro-état respectivement.

Le potentiel thermodynamique de l'ensemble NPT est l'enthalpie libre. Celle-ci s'exprime :

$$G(N, P, T) = U + PV - TS \quad (\text{A.23})$$

La forme différenciée de $G(N, P, T)$ est la suivante :

$$dG(N, P, T) = dU + P dV + V dP - T dS - S dT = V dP - S dT + \mu dN \quad (\text{A.24})$$

Et en termes de fonction de partition, l'enthalpie libre s'écrit comme :

$$G = -k_B T \ln \bar{Z}(T, P, N) \quad (\text{A.25})$$

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimés en fonction de G en utilisant l'équation 2.49 par :

$$V = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N, T} = +k_B T \left(\frac{\partial \ln \bar{Z}}{\partial P} \right)_{N, T} \quad (\text{A.26})$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, P} = +k_B \left(\frac{\partial T \ln \bar{Z}}{\partial T} \right)_{N, P} \quad (\text{A.27})$$

$$U = G + P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N, T} - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, P} \quad (\text{A.28})$$

Comme démontré dans cette section, l'expression des grandeurs thermodynamiques dérivent du potentiel thermodynamique qui dépend du type d'ensemble statistique choisi, i.e., entropie S pour un ensemble micro-canonique, (NVE), l'énergie libre pour un ensemble canonique (NVT) Les propriétés thermo-physiques obtenues à partir des dérivées premières des potentiels thermodynamiques sont identiques pour tous les ensembles statistiques. Cependant, les propriétés obtenues à partir des dérivées supérieures, e.g., la compressibilité, ainsi que les fluctuations des différentes grandeurs thermo-physiques dépendent fortement de l'ensemble statistique adopté pour la simulation. Il est donc important de veiller à ce que les simulations de dynamique moléculaire soient mises en œuvre sur un ensemble statistique bien identifié et correspondant à la situation expérimentale que l'on désire décrire.

LE POTENTIEL DE MORSE

Le potentiel de Morse est un potentiel de pair conçu pour étudier les interactions entre atomes au sein des molécules diatomiques (Morse, 1929). Ce potentiel joue un rôle important dans la description des modes de vibration des molécules diatomiques, ce qui justifie son utilisation répandue en physique moléculaire. Il était largement utilisé dans les études de mécanique quantique, alors que son emploi en mécanique et physique classiques est beaucoup plus limité. En particulier, certains travaux ont étudié les trajectoires d'une particule subissant des vibrations unidimensionnelles soumise à un potentiel de Morse (DeMarcus, 1978). Dans la suite, nous présentons les formes classique et quantifiée de ce potentiel.

B.1 Étude classique du potentiel de Morse

Considérons l'exemple simple d'une molécule diatomique. La dynamique du système des deux atomes peut être décrite par celle beaucoup plus simple d'une particule fictive caractérisée par une masse réduite $\mu = \frac{m_i + m_j}{m_i m_j}$ et interagissant avec un point fixe selon un potentiel identique à celui gouvernant l'interaction moléculaire. Outre sa masse, la particule fictive est également caractérisée par sa distance au point fixe et qui correspond à la distance interatomique dans la molécule étudiée. Ainsi la particule fictive oscille autour d'une position d'équilibre x_e correspondant à la longueur d'équilibre de la liaison interatomique (c.f Figure B.1).

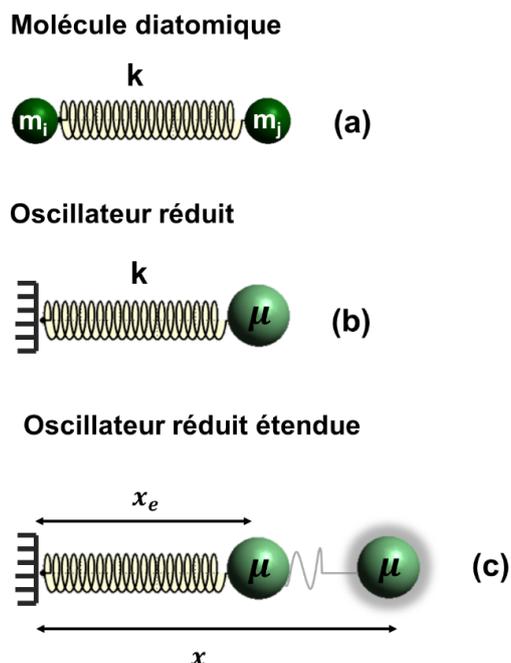


FIGURE B.1 – Représentation d’une molécule diatomique formée de deux atomes i et j de masses m_i et m_j respectivement (a). Cette molécule est équivalente à une particule fictive de masse réduite μ (b). La dynamique de la molécule diatomique peut être décrite par la dynamique de la particule fictive interagissant avec un point fixe et oscillant autour d’une position d’équilibre x_e (c).

La dynamique du système réduit est décrite par le potentiel de Morse donné par l’expression suivante :

$$V_M(x) = -D_e + D_e[1 - \exp(-\alpha(x - x_e))]^2 \quad (\text{B.1})$$

Où D_e et α sont des paramètres liés, respectivement, à la profondeur et à la largeur du puits du potentiel et x_e représente la position à l’équilibre de la particule fictive.

La force agissant sur la particule réduite se dérive du potentiel $V_M(x)$ et s’exprime sous la forme suivante :

$$F(x) = -2\alpha D_e \sum_{n=1}^2 (-1)^n \exp(-\alpha(3-n)(x - x_e)) \quad (\text{B.2})$$

L’évolution du mouvement de la particule fictive soumise au potentiel de Morse (équation (B.1)) en fonction du temps est gouvernée par l’équation de mouvement de Newton qui s’écrit :

$$\mu \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) = -2\alpha D_e \sum_{n=1}^2 (-1)^n \exp(-\alpha(3-n)(x-x_e)) \quad (\text{B.3})$$

L'équation (B.3) peut être facilement réécrite comme suit :

$$\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - \sum_{n=1}^2 \frac{\beta(-1)^n}{(3-n)\alpha} \exp(-\alpha(3-n)(x-x_e)) \right] = 0 \quad (\text{B.4})$$

L'équation (B.4) exprime la constance de l'énergie totale du système. Elle est facilement intégrée pour obtenir une expression de la forme :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - \sum_{n=1}^2 \frac{\beta(-1)^n}{(3-n)\alpha} \exp(-\alpha(3-n)(x-x_e)) = \varepsilon = \frac{2}{\mu} E \quad (\text{B.5})$$

Où E est l'énergie totale (constante) du système et μ sa masse réduite.

Pour trouver la forme analytique de la trajectoire de la particule réduite soumise à un potentiel de Morse, nous introduisons une nouvelle variable $y = \exp(\alpha(x-x_e))$ et nous dérivons y par rapport à x en utilisant l'équation (B.5), nous obtenons :

$$\left(\frac{dy}{dt} \right) = \alpha \left[\varepsilon y^2 + \frac{\beta}{\alpha} y - \frac{\beta}{2\alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

L'équation peut être exprimée autrement comme suit :

$$\frac{dy}{\alpha \left[\varepsilon y^2 + \frac{\beta}{\alpha} y - \frac{\beta}{2\alpha} \right]^{\frac{1}{2}}} = dt \quad (\text{B.7})$$

L'intégration de l'équation (B.7) donne trois formes de trajectoires en fonction de la valeur de ε (qui représente une énergie par unité de masse) :

$$x(t) = x_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{1 + \omega_0^2 (t-t'_i)^2}{2} \right) \quad \text{si } \varepsilon = 0$$

$$x(t) = x_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \frac{D_e}{E} \left(\sqrt{\frac{E+D_e}{D_e}} \cosh \left(\left(\frac{E}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t-t'_i) \right) - 1 \right) \right\} \quad \text{si } \varepsilon > 0$$

$$x(t) = x_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ -\frac{D_e}{E} \left(1 - \sqrt{\frac{E+D_e}{D_e}} \cos \left(\left(\frac{-D_e}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t-t'_i) \right) \right) \right\} \quad \text{si } \varepsilon < 0$$

Avec $\omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$, la fréquence associée au potentiel de Morse et $t'_i = t_i - \frac{2}{\beta} \left(\frac{\beta}{\alpha} y_i - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Le cas $\varepsilon = 0$ décrit les trajectoires des particules infiniment éloignés avec une énergie cinétique nulle, i.e., $x(t)$ est une fonction croissante de t alors que $\dot{x}(t)$ est une fonction décroissante de t (c.f. Figure B.2).

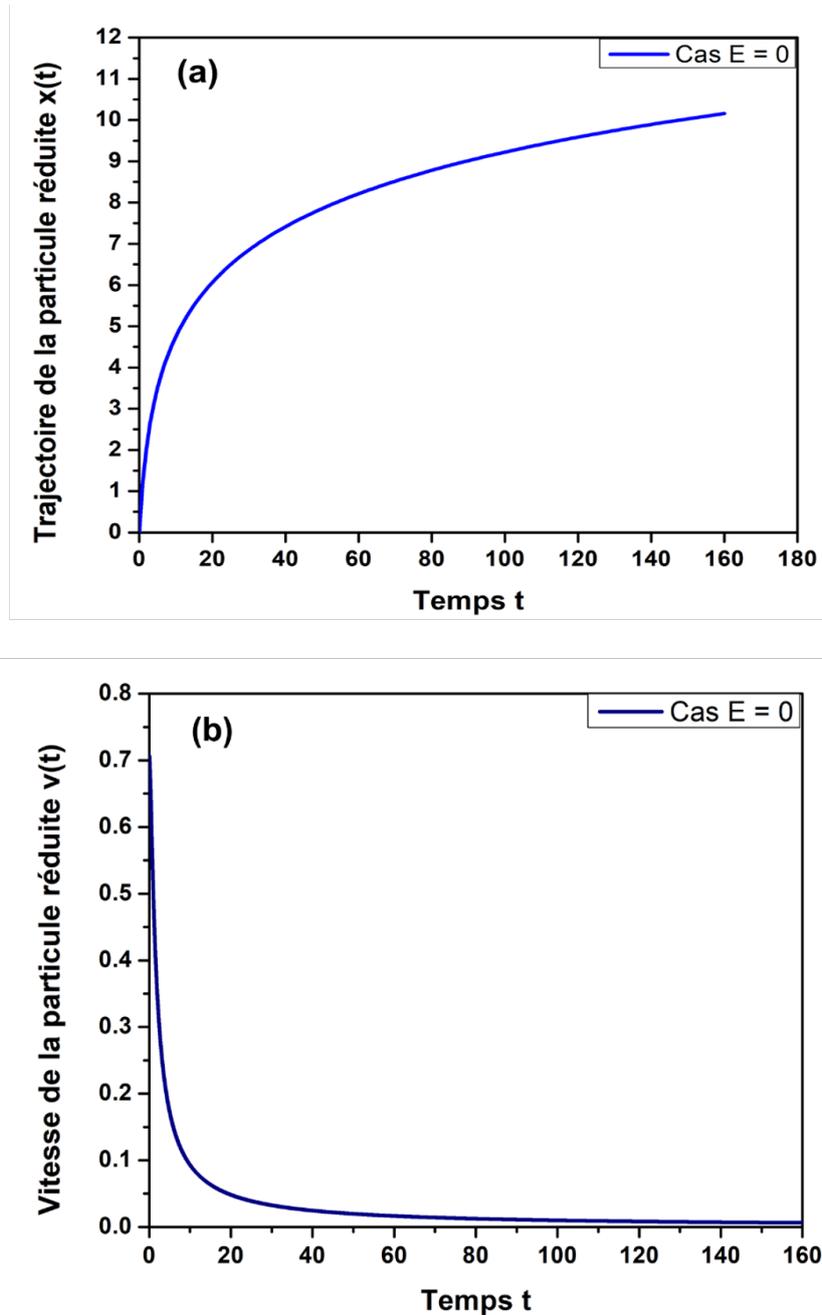


FIGURE B.2 – Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ (a) et de la vitesse $v(t)$ (b) de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).

Le cas $\varepsilon > 0$ correspond à des particules libres, i.e. des particules qui s'éloignent infiniment

($x \rightarrow \infty$) avec une énergie cinétique non nulle et une vitesse qui tend vers $\sqrt{\frac{2E}{\mu}}$ (c.f. Figure B.3).

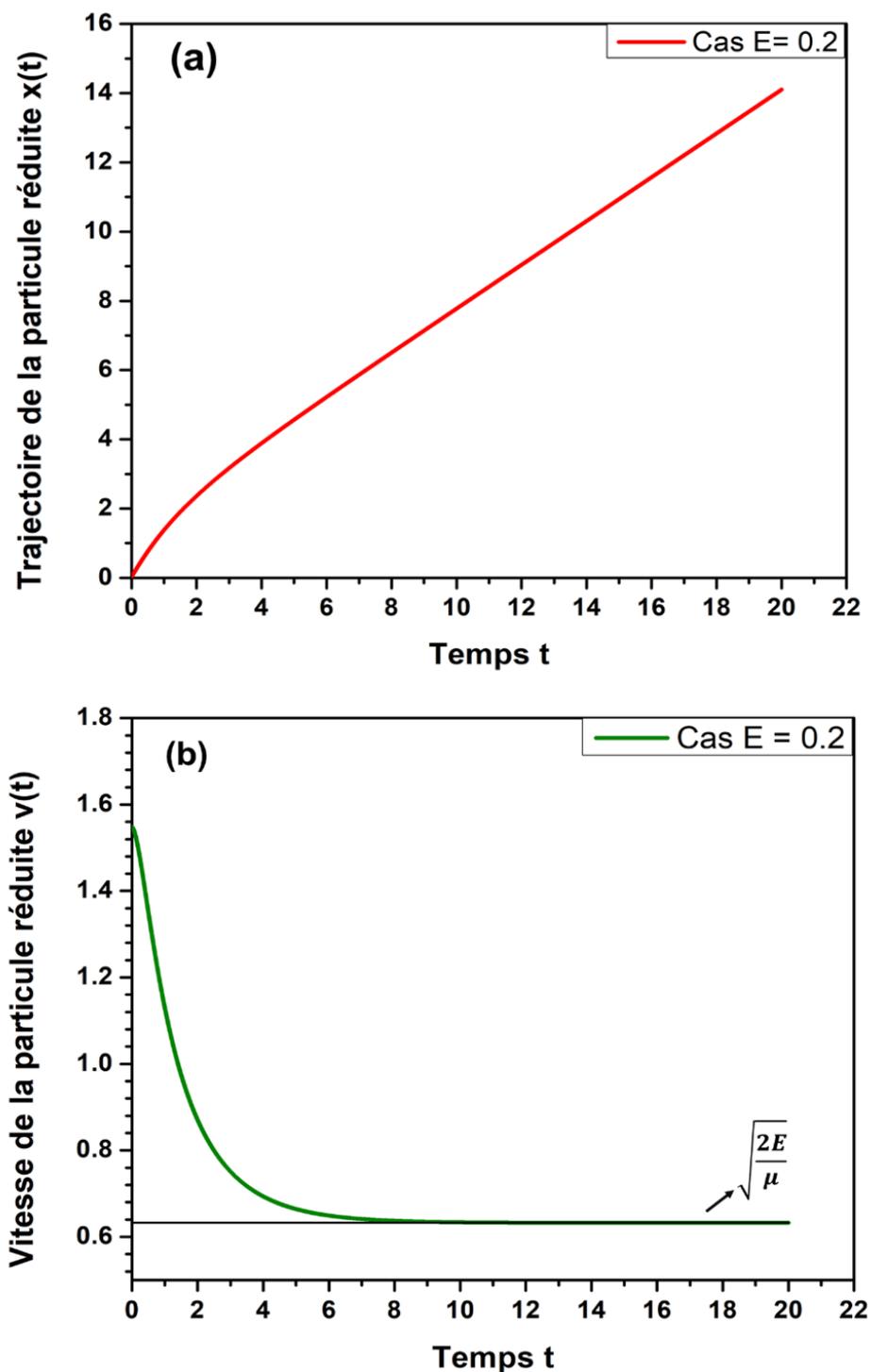


FIGURE B.3 – Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ (a) et de la vitesse $v(t)$ (b) de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = 0.2$, $x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).

Le cas $\varepsilon < 0$ correspond aux particules liées, i.e. le cas où les particules sont piégées dans

le puit du potentiel et subissent un mouvement oscillatoire autour de leurs positions d'équilibre (c.f. Figure B.4) (Reguera and Birnbaum, 2006).

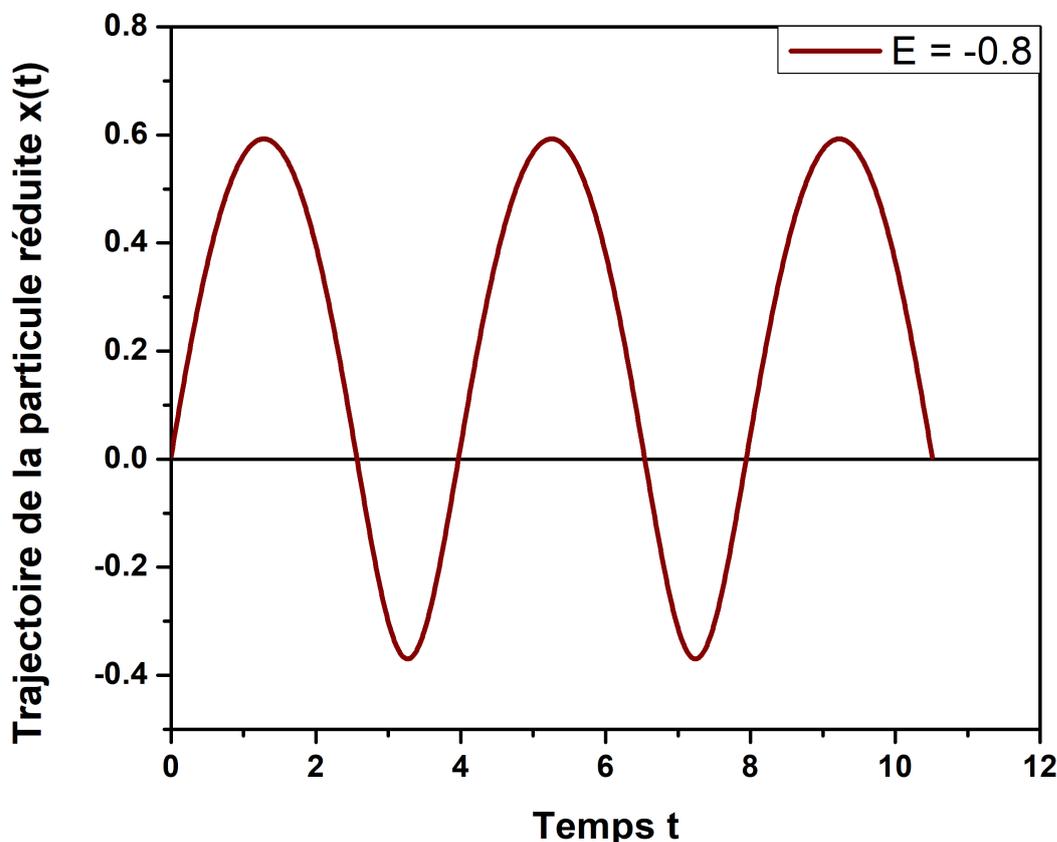


FIGURE B.4 – Illustration de la variation de la trajectoire $x(t)$ de la particule réduite sous l'action du potentiel de Morse dans le cas où : $E = -0.8$, $x_0 = t_i = 0$ et $\mu = D_e = \alpha = y_i = 1$ (Barboza et al., 2007).

Plus de détails sur le calcul de ces trajectoires se trouvent dans les références (DeMarcus, 1978; Reguera and Birnbaum, 2006; Barboza et al., 2007).

Au voisinage de l'équilibre, $x \simeq x_e$, le potentiel de Morse se comporte comme un simple potentiel harmonique avec une fréquence d'oscillation ω_0 . Un développement en série de Taylor au second ordre de $V(x)$ (équation (B.1)) au voisinage de x_e permet d'exprimer ce potentiel harmonique :

$$V(x) \simeq V(x_e) + \frac{1}{2}(2D_e\alpha^2)(x - x_e)^2 \quad (\text{B.8})$$

B.2 Étude quantique du potentiel du Morse

En mécanique quantique, l'état d'un système moléculaire est caractérisé par une fonction d'onde $\psi(x)$ qui est une solution de l'équation de Schrödinger stationnaire suivante :

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{B.9})$$

Où $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}(x)$ est l'opérateur Hamiltonien égale à la somme des opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle et $\hat{p} = -i\hbar\partial_x$ est l'opérateur quantité de mouvement. A chaque fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger correspond une énergie E .

Avant de présenter les états quantifiés du potentiel de Morse, voici un petit rappel du modèle d'oscillateur harmonique quantique. Compte tenu de l'expression du potentiel harmonique (équation (2.15)), un oscillateur harmonique est représenté par l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_H = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}m\omega_H^2\hat{x}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\hat{x}^2} + \frac{1}{2}m\omega_H^2\hat{x}^2 \quad (\text{B.10})$$

Tel-que $\omega_H = \sqrt{\frac{K}{m}}$ est la fréquence de l'oscillateur harmonique classique, \hbar est la constante de Planck réduite.

Le spectre de cet Hamiltonien, i.e. les valeurs propres d'énergie associées aux états propres, est de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H, \quad \text{Avec } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.11})$$

Les niveaux d'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique quantique sont alors régulièrement espacés de $\hbar\omega_H$ (c.f Figure B.5). Cela signifie que durant la vibration d'une molécule diatomique, sa longueur de liaison oscille toujours autour de la même valeur moyenne, même si l'état vibratoire de la molécule change. Aussi dans le modèle de l'oscillateur harmonique, plus la distance entre les deux atomes augmente plus la force de rappel augmente. L'oscillateur harmonique ne permet pas de décrire la dissociation de la molécule qui aura lieu quand les atomes sont loin l'un de l'autre. Ceci limite la validité du modèle de l'oscillateur harmonique à des longueurs de liaisons proche du point d'équilibre, ce qui a motivé, le développement de potentiels anharmoniques comme celui de Morse qui inclut explicitement les effets de la rupture de la liaison à long distance interatomique.

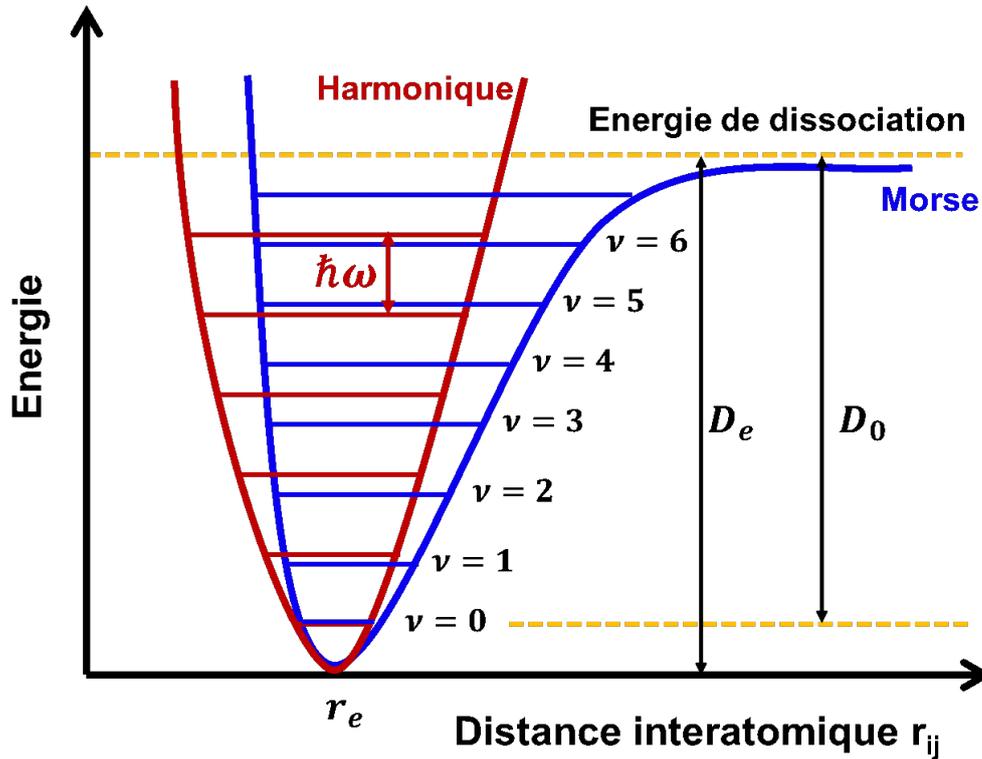


FIGURE B.5 – Figure montrant la différence entre les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique (courbe en rouge) et du potentiel anharmonique de Morse (courbe en bleu). Les niveaux d'énergies générées par le potentiel de Morse sont des niveaux asymétriques.

Le modèle de Morse quantique pour une molécule diatomique de masse réduite μ est représenté par un Hamiltonien H_M où l'opérateur d'énergie potentiel $V_M(\hat{x})$ dérive du potentiel de Morse donné par l'équation (B.1).

$$\hat{H}_M = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\hat{x}^2} + V_M(\hat{x}) \quad (\text{B.12})$$

On peut montrer que les valeurs propres d'énergie associées aux états propres de l'Hamiltonien de Morse sont de la forme (Morse, 1929) :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_M - \frac{[\hbar\omega_M \left(n + \frac{1}{2}\right)]^2}{4D_e} \quad (\text{B.13})$$

Tel-que $\omega_M = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$ est la fréquence du potentiel de Morse classique, \hbar est la constante de Planck réduite et $n \in \mathbb{N}$.

L'espacement entre les niveaux d'énergies du potentiel de Morse est donné par l'expression suivante :

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_M - (n+1) \frac{[\hbar\omega_M]^2}{2D_e} \quad (\text{B.14})$$

L'équation (B.14) montre que l'espacement entre les niveaux d'énergie du potentiel de Morse diminue à mesure que l'énergie s'approche de l'énergie de dissociation, définie comme

la différence entre l'énergie de l'état fondamental et l'état où les atomes sont infiniment éloignés et égale à $D_0 = D_e - E_0$; cela montre aussi que dans un potentiel de Morse, la probabilité d'avoir un état avec une position $x > x_e$ est beaucoup plus importante que pour $x < x_e$. Ceci rend le potentiel de Morse différent du potentiel harmonique où la probabilité de présence du système est équivalente à droite et à gauche de la position d'équilibre x_e . Cette anharmonicité donne au potentiel de Morse la capacité de décrire la liaison chimique d'une molécule diatomique dans des conditions usuelles.

BOND ORDER

Dans cet annexe, nous nous appuyons sur des résultats que nous avons obtenus dans le cas des systèmes simples (dimère et trimère de silicium) pour appréhender la notion d'ordre de liaison et illustrer comment la longueur et l'énergie d'une liaison sont impactée par l'environnement.

Nous avons appliqué le potentiel de Tersoff pour le silicium et nous avons recodé ce potentiel en OCTAVE dans le but de déterminer l'état minimale à l'équilibre (longueur de la liaison, l'énergie de la liaison) pour deux systèmes différents. Le premier système est celui d'un dimère de silicium où aucun atome voisin n'affecte la liaison, alors que le deuxième système est celui d'un trimère (linéaire et cyclique) du silicium où l'ajout d'un troisième atome sur le système formé par deux atomes de silicium a perturbé la liaison entre ces deux atomes. L'impact du voisinage de la liaison sur l'ordre, la longueur et l'énergie de la liaison a été étudié. Les résultats obtenus sont discutés ci-dessous.

C.1 Étude du silicium avec le potentiel de Tersoff 1986

C.1.1 Cas d'un dimère de silicium Si_2

Considérons deux atomes de silicium placés à une distance r l'un de l'autre. Le but est d'étudier la variation de l'énergie totale du système en fonction de la distance interatomique r . Il s'agit également de discuter l'efficacité de ce potentiel dans la description de l'état d'équilibre

d'un dimère de silicium en comparant avec des résultats obtenus théoriquement d'une part, et des résultats obtenus en utilisant un potentiel de paires de Lennard-Jones d'autre part. Cette comparaison est donnée sur la Figure C.1 qui montre que pour une distance r supérieur à un rayon de coupure égale à 3.2 Å imposé par la fonction du coupure $f_c(r_{ij})$, la liaison entre les atomes de silicium est brisée et l'énergie totale du système s'annule. Dès que les atomes s'approchent l'un de l'autre l'énergie totale diminue jusqu'à atteindre l'état d'équilibre caractérisé par une distance interatomique de 2.250 Å correspondant à une énergie de -3.20 eV. Cette énergie de liaison est comparable à celle obtenue en utilisant la méthode ab-initio qui donne une valeur de -3.17 eV à 2.230 Å de distance. Ces résultats sont un peu différents de ceux obtenus avec le potentiel de Lennard-Jones (-3.15 eV à 2.060 Å de distance à l'équilibre).

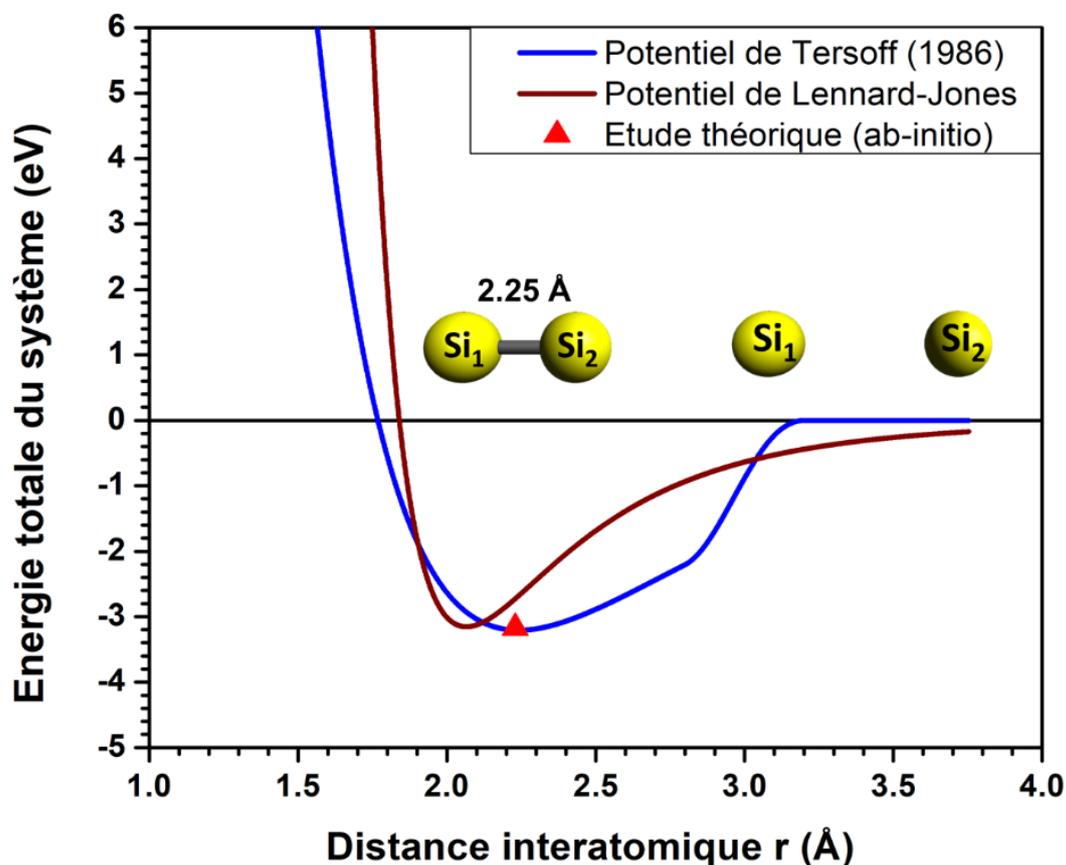


FIGURE C.1 – Variation de l'énergie totale d'un système formé de deux atomes de silicium en fonction de la distance interatomique entre les deux atomes (courbe en bleu). Cette variation a été comparée à celle obtenue pour le même système mais avec un potentiel de paires de Lennard-Jones. Le triangle en rouge représente les résultats obtenus à l'équilibre avec une étude théorique ab-initio.

L'épaule dans la courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance dans le cas du potentiel de Tersoff 1986 provient de l'effet de coupure, i.e., le rayon de coupure $r_{cut} = R+D$ (D distance de coupure). Cet épaule peut être éliminé en ajustant la distance de

coupure. Ainsi en adoptant une distance de coupure de 0.4 Å au lieu de 0.2 Å, nous obtenons une courbe de variation énergie-distance beaucoup plus régulière (c.f. Figure C.2) tout en gardant les mêmes valeurs d'énergie et de longueur de la liaison minimale du système.

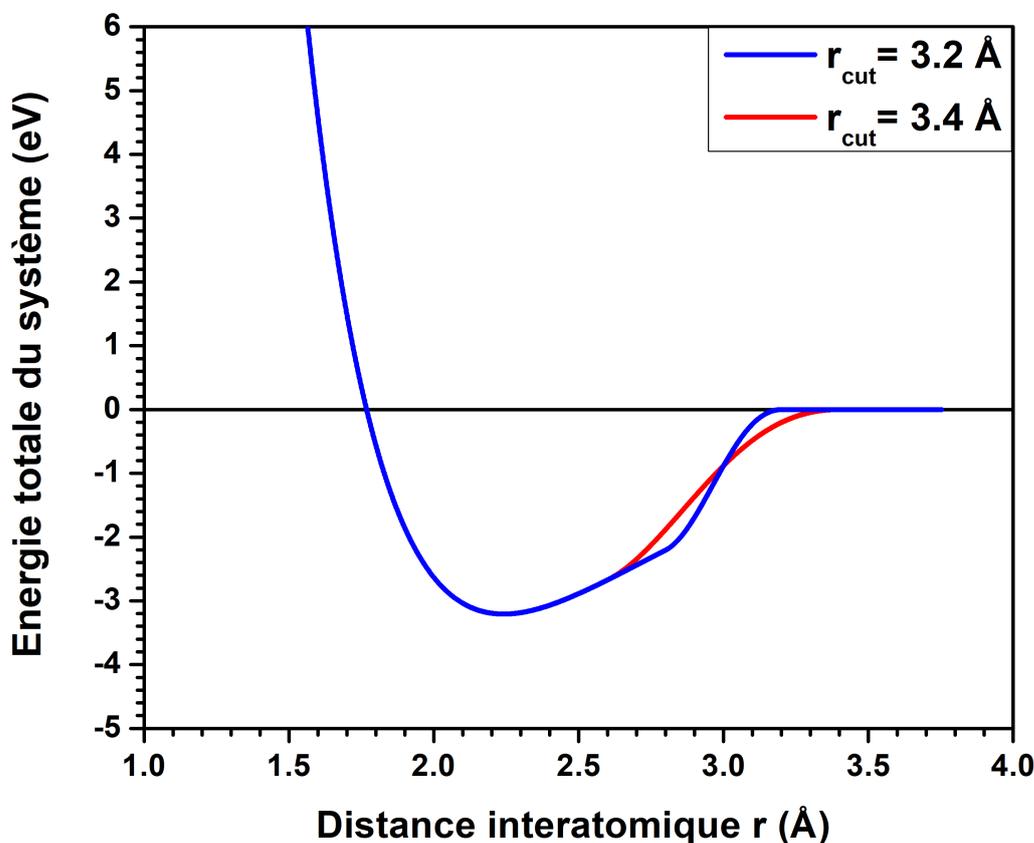


FIGURE C.2 – Figure montrant la résolution du problème d'épaulement d'énergie dans le potentiel de Tersoff 1986 en modifiant le rayon de coupure r_{cut} de la fonction de coupure $f_c(r)$ en changeant le paramètre D du potentiel.

Comme conclusion de cette étude, nous constatons que la première version du potentiel de Tersoff permet une bonne description de la liaison formée dans un dimère de silicium. Cela provient du fait que les données de base utilisées pour ajuster les paramètres de ce potentiel prennent en compte la correction de l'énergie d'un dimère de silicium.

C.1.2 Cas d'un trimère linéaire de silicium Si_3

Dans le but d'étudier l'impact d'un troisième atome sur la liaison formée par le dimère de silicium, nous avons mené une étude qui consiste à prendre un dimère de silicium initialement à l'équilibre i.e la longueur de la liaison 1-2 est égale à la distance d'équilibre obtenue précédemment dans le cas du dimère Si_2 ($r_{12} = 2.25 \text{ \AA}$), et ajouter un troisième atome de sorte que

la structure du trimère soit linéaire. L'idée de base de cette étude est de faire varier la distance r_{23} entre les atomes 2 et 3 sans modifier la distance r_{12} entre les atomes 1 et 2, ce qui nous permet d'étudier l'impact de la liaison 2-3 sur l'ordre de la liaison 2-1 et sur l'énergie de liaison du dimère de silicium. En d'autres termes cela nous permet d'étudier l'impact sur la liaison de son propre voisinage.

L'impact de la liaison 2-3 sur la liaison 2-1 a été étudié en suivant la variation de l'ordre de la liaison B_{1-2} et l'énergie du dimère E_{1-2} en fonction de la distance r_{23} . Les résultats sont présentés sur la Figure C.3 et la Figure C.4.

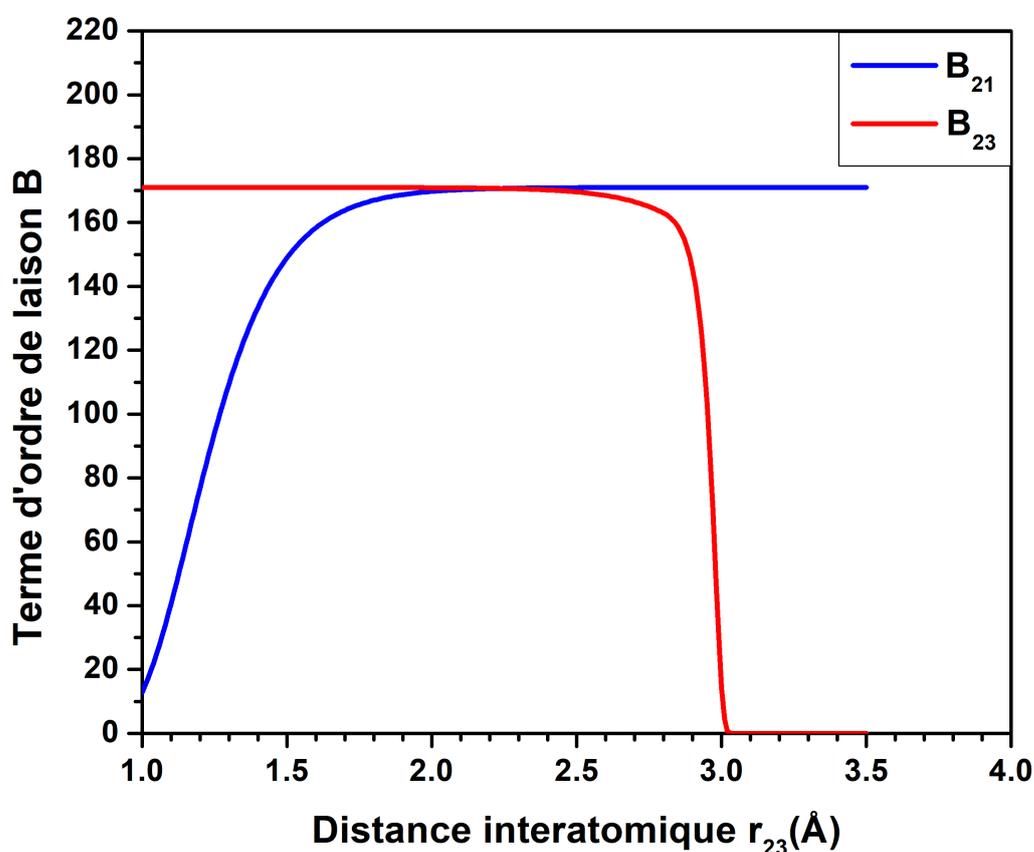


FIGURE C.3 – Variation de l'ordre de la liaison 2-1 et 2-3 en fonction de la distance r_{23} entre l'atome 2 et 3.

La Figure C.3 montre que lorsque r_{23} est grand (i.e. l'atome 3 est loin de l'atome 2) l'ordre de la liaison 2-1 (B_{21}) est constant et maximum. Cela veut dire que l'atome 3 n'affecte plus l'ordre de la liaison 2-1 et que la liaison 2-1 aura tendance à être multiple. Dans ce cas, l'énergie de liaison du dimère est toujours égale à sa valeur à l'équilibre -3.20 eV en absence de l'atome 3 (voir Figure C.4). En revanche, lorsque l'atome 3 s'approche de la liaison 2-1

(i.e $r_{23} < 2 \text{ \AA}$), le terme d'ordre de liaison 2-1 décroît. Cette décroissance se traduit par une diminution de la valeur absolue de l'énergie de la liaison 1-2 (Figure 20) et l'attraction entre les atomes 1 et 2 devient donc moins forte. La liaison 2-1 peut même être rompue si l'impact de l'atome 3 est important. L'impact de la fonction de coupure se voit clairement pour une distance $r_{23} > 3.1 \text{ \AA}$, où le terme d'ordre de liaison B_{23} s'annule i.e pas de liaison entre les atomes 2 et 3. Lorsque l'atome 3 s'approche de l'atome 2, l'ordre de la liaison 2-3 augmente jusqu'à atteindre son maximum à $r_{23} = 2.24 \text{ \AA}$ et au-delà de cette valeur, il reste quasiment constant.

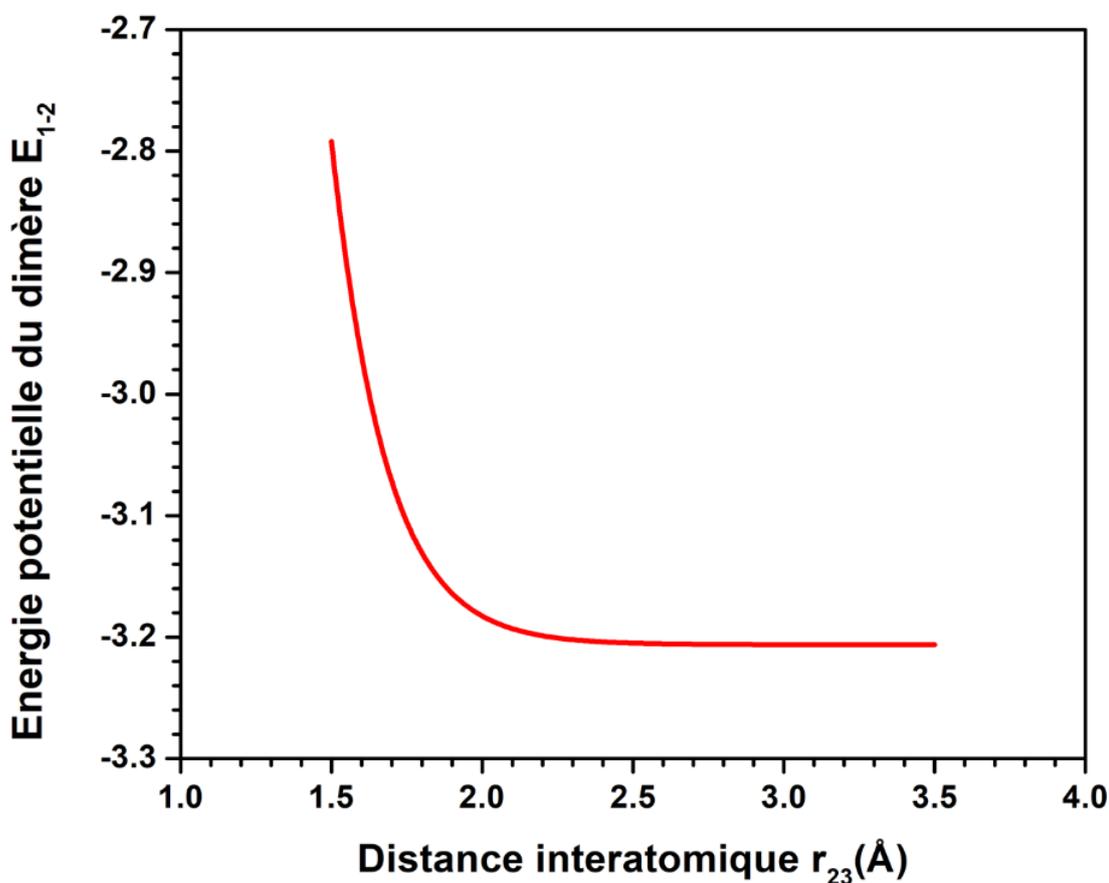


FIGURE C.4 – Variation de l'énergie potentielle de la liaison 1-2 en fonction de la distance r_{23} entre l'atome 2 et 3.

La variation de l'énergie totale du trimère linéaire en fonction de la distance r_{23} est donnée dans la Figure C.5. Les résultats montrent que lorsque l'atome 3 est à une distance supérieure à la distance de coupure du potentiel, la liaison du dimère formé entre 1 et 2 n'est pas gênée et l'énergie est égale à l'énergie de liaison du dimère Si_2 . L'équilibre est atteint lorsque l'atome 3 se situe à une distance de 2.240 \AA de l'atome 2 et l'énergie d'équilibre associée à un trimère linéaire Si_3 est égale à -6.40 eV .

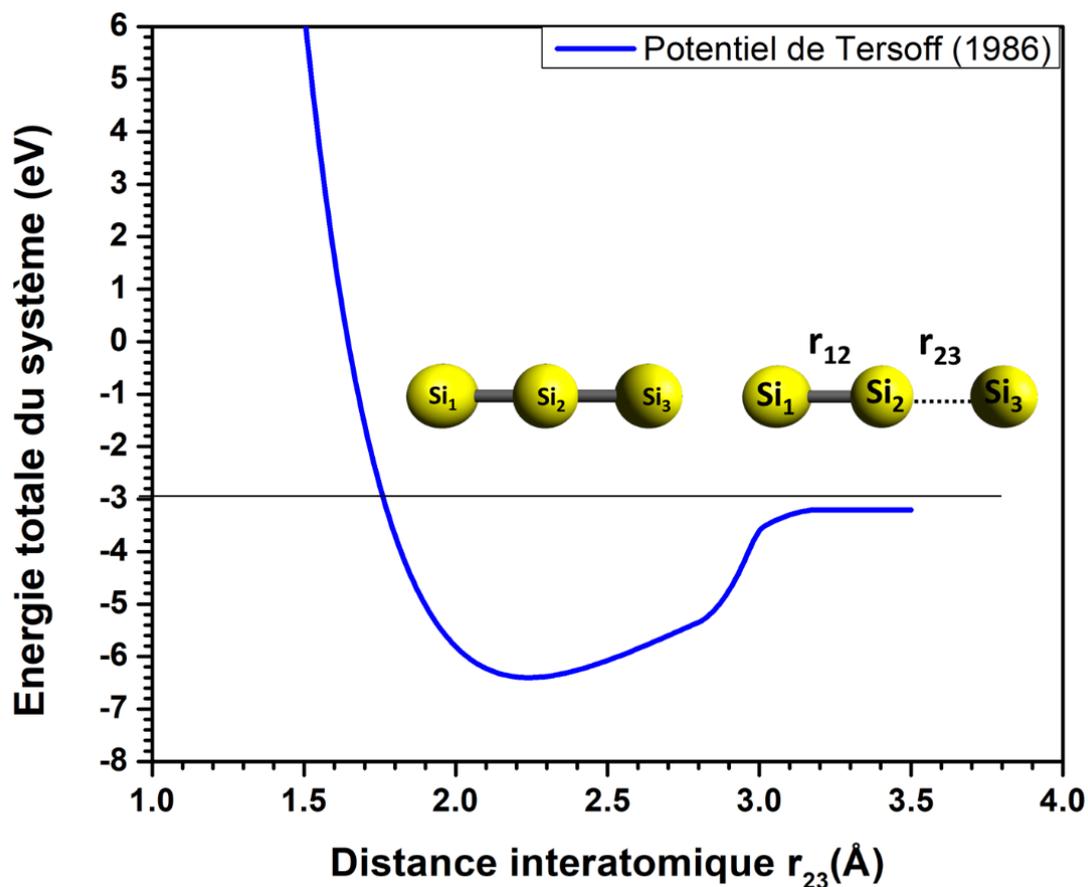


FIGURE C.5 – Variation de l'énergie totale d'un système formé de trois atomes de silicium en fonction de la distance interatomique r_{23} entre les atomes 2 et 3. La distance entre les atomes 1 et 2 est fixée à la longueur de liaison à l'équilibre du dimère déjà calculée précédemment ($r_{12} = 2.250$ Å)

Une étude plus générale impliquant la variation à la fois de la distance r_{12} et de la distance r_{23} dans le référentiel lié à l'atome 2 (i.e $x_2=0$ et $y_2=0$) est effectuée dans le but de déterminer l'état d'équilibre réel d'un trimère linéaire Si_3 , vu que la liaison entre l'atome 2 et 3 va sûrement affecter la longueur à l'équilibre de la liaison entre les atomes 1 et 2. La Figure C.6 montre un comportement symétrique de l'énergie de liaison du système en fonction de r_{12} et r_{23} . L'énergie de liaison à l'équilibre est égale à -6.74 eV pour une distance $r_{12} = r_{23} = 2.240$ Å. La variation du terme d'ordre de liaison B_{21} en fonction des distances r_{12} et r_{23} est donnée Figure C.7.

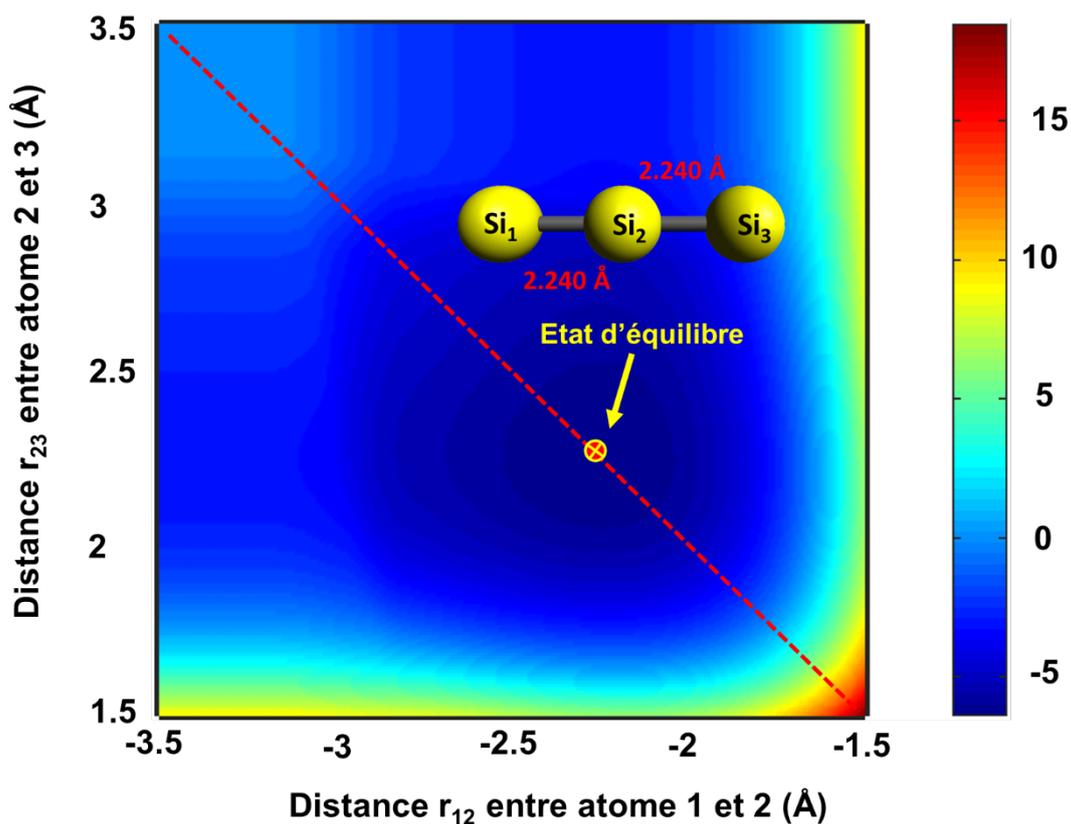


FIGURE C.6 – L'énergie de liaison totale d'un système formé de trois atomes de silicium en variant à la fois la distance r_{12} et la distance r_{23} . L'énergie totale est mesurée en eV. Le point marqué sur la figure représente l'état d'équilibre obtenue pour $r_{12} = r_{23} = 2.240 \text{ \AA}$ et une énergie minimale égale à -6.74 eV .

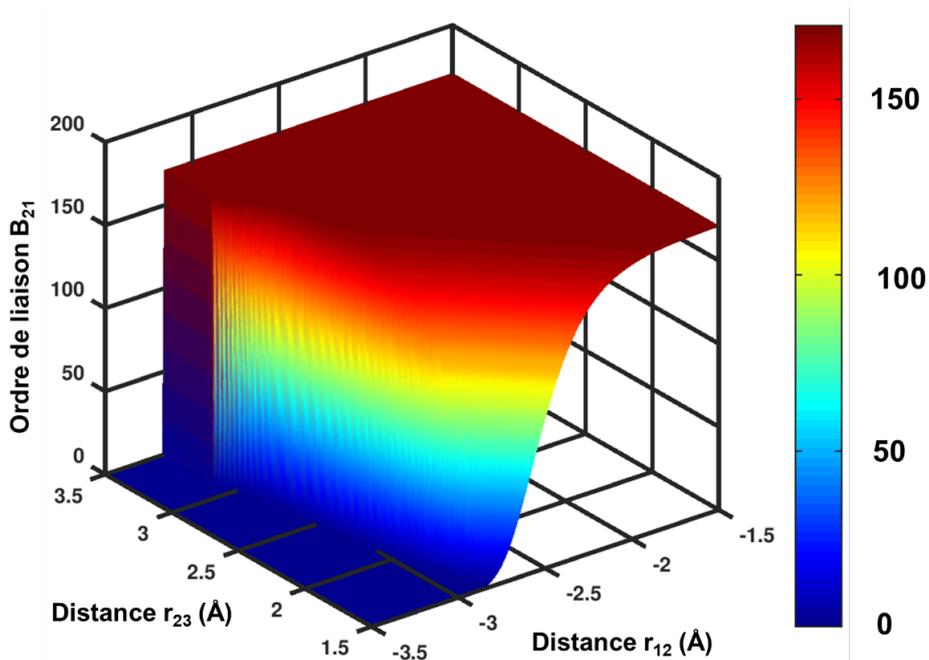


FIGURE C.7 – Variation du terme d'ordre de liaisons B_{21} en fonction des distances r_{12} et r_{23} .

C.1.3 Cas d'un trimère triangulaire de silicium Si_3

Le terme d'ordre de liaison dépend non seulement de la distance interatomique mais également de l'angle formé par deux liaisons voisines. Cela implique implicitement que la nature d'une liaison dépend de l'angle qu'elle établit avec les liaisons voisines. Pour montrer l'impact de l'angle sur l'état d'équilibre d'un système, nous avons étudié le cas d'un trimère du silicium triangulaire, en utilisant le même potentiel de Tersoff 1986. Dans ce cas, nous nous sommes placés dans le référentiel de l'atome 2 et nous avons fait varier de manière identique les distances r_{12} et r_{23} et l'angle θ_{123} . Nous avons étudié la variation de l'énergie de liaison du système en fonction de la distance interatomique et de l'angle θ_{123} . Le résultat est présenté sur la Figure C.8. Celle-ci montre que l'énergie (totale) des liaisons d'un trimère triangulaire est minimale et égale à -7.62 eV pour des longueurs de liaisons $r_{12} = r_{23} = 2.326$ Å et un angle $\theta_{123} = 60^\circ$ (c.f Figure C.9), i.e lorsque les atomes forme un triangle équilatérale. En comparant l'énergie de liaison du trimère triangulaire avec celle du trimère linéaire calculé précédemment (-6.74 eV), nous constatons que le trimère triangulaire équilatérale est plus stable que le trimère linéaire.

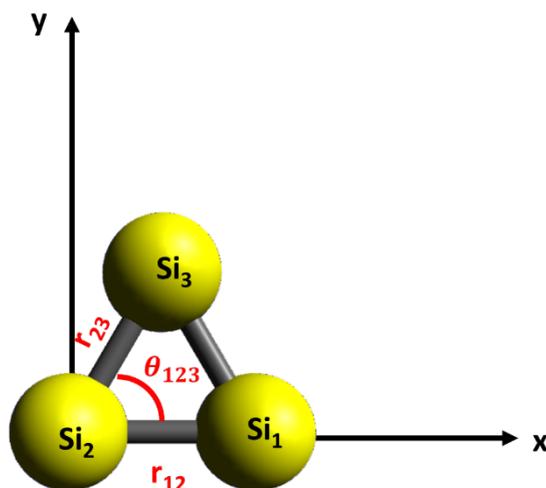


FIGURE C.8 – Représentation de l'état initiale d'un trimère triangulaire du silicium Si_3 dans le référentiel lié à l'atome 2. r_{12} et r_{23} représentent respectivement la distance entre l'atome 1 et 2 et l'atome 2 et 3. L'angle θ_{123} est l'angle formé par les liaisons 2-1 et 2-3.

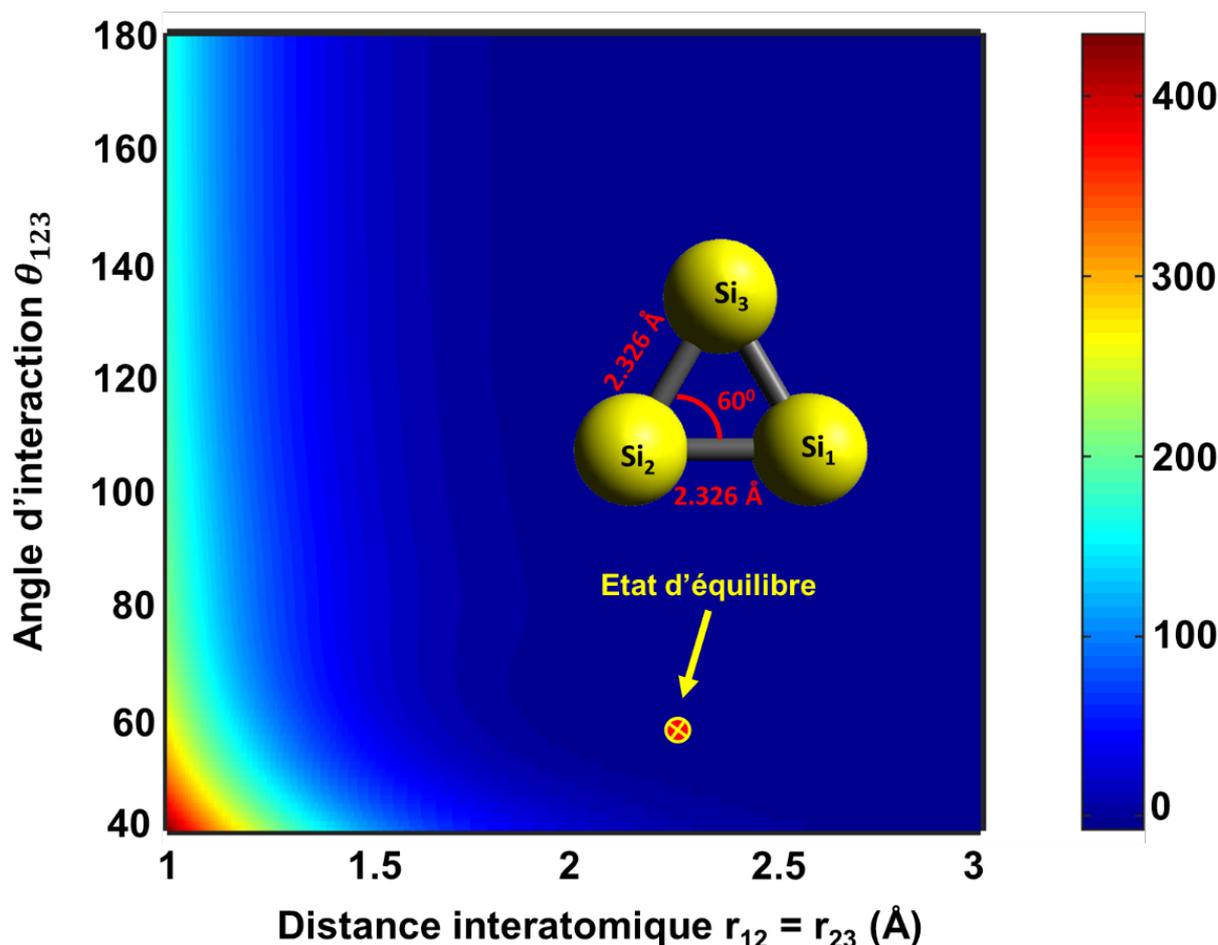


FIGURE C.9 – L'énergie de liaison totale d'un système formé de trois atomes de silicium en variant à la fois la distance r_{12} , r_{23} et l'angle θ_{123} . L'énergie totale est mesurée en eV. Le point marqué sur la figure représente l'état d'équilibre obtenue pour $r_{12} = r_{23} = 2.326 \text{ \AA}$ et une énergie minimale égale à -7.620 eV .

C.1.4 Validation des résultats avec LAMMPS

Dans cette section, nous comparons les résultats obtenus en étudiant les mêmes systèmes en utilisant notre code en OCTAVE et LAMMPS. Avec OCTAVE, nous avons recodé les fonctions des potentiels Tersoff 1988 et Tersoff 1989 et nous avons calculé la valeur de l'énergie minimale ainsi que les distances à l'équilibre entre les atomes des clusters étudiés. Dans LAMMPS, nous avons pris la même état initial, puis nous avons effectué une simple minimisation en utilisant la méthode de gradient conjugué. Les énergies et les longueurs de liaison obtenus dans le cas d'un dimère Si_2 et d'un trimère linéaire Si_3 sont montrés dans le Tableau C.1 et Tableau C.2 respectivement.

En comparant ces résultats, nous observons que les énergies et les longueurs de liaisons obtenus dans le cas du dimère de silicium Si_2 sont exactement les mêmes en utilisant ces

deux versions du potentiel de Tersoff dans LAMMPS et avec OCTAVE. Une petite différence a été observée dans le cas du trimère linéaire Si_3 avec le potentiel de Tersoff 1989 implémenté dans LAMMPS. Malgré cette différence, avec ces résultats, nous avons pu valider certaine forme de potentiel qui existe dans LAMMPS ce qui nous a conforté dans l'utilisation des outils de simulation.

Energie de liaison (eV)				
Structures	OCTAVE		LAMMPS	
	Tersoff 1988	Tersoff 1989	Tersoff 1988	Tersoff 1989
Dimère Si_2	-2.623	-2.665	-2.623	-2.669
Trimère Si_3 linéaire	-5.247	-5.035	-5.247	-6.008

Tableau C.1 – Energie de liaison à l'équilibre calculée en utilisant les potentiels de Tersoff en OCTAVE et en LAMMPS.

Longueur de liaison en Å				
Structures	OCTAVE		LAMMPS	
	Tersoff 1988	Tersoff 1989	Tersoff 1988	Tersoff 1989
Dimère Si_2	2.231	2.300	2.313	2.295
Trimère Si_3 linéaire	2.313	2.182	$r_{12}= 2.352$ $r_{23}= 2.333$	$r_{12}= 2.704$ $r_{23}= 2.269$

Tableau C.2 – Longueur de liaisons à l'équilibre calculée en utilisant les potentiels de Tersoff en OCTAVE et en LAMMPS.

COLLAGE C₂-FULLERÈNE

Dans cet annexe, nous appliquons la même méthode présentée dans le chapitre 4 pour étudier la probabilité de collage d'un dimère de carbone sur un fullerène C₃₆. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce cas aux effets de l'orientation du dimère au moment de l'impact et de l'énergie de rotation.

D.1 Probabilités et types de collage C₂–fullerène

Lorsque l'on s'intéresse à la simulation du collage d'un dimère sur un autre cluster carboné par dynamique moléculaire, la différence essentielle par rapport au cas d'un atome de carbone discuté dans le chapitre 4 provient de l'apparition de deux degrés de liberté additionnels provenant de la rotation du dimère : l'angle β entre l'axe du dimère et la vitesse de son centre de gravité et l'angle γ entre la projection du dimère et le vecteur \vec{u}_{θ_s} dans le plan $(\vec{u}_{\theta_s}, \vec{u}_{\varphi_s})$. Nous distinguons en particulier deux configurations limites : une configuration d'impact parallèle où l'axe du dimère est parallèle à la vitesse de son centre de gravité et une configuration d'impact perpendiculaire où l'axe du dimère est perpendiculaire à la vitesse de son centre de gravité.

Nous avons par ailleurs deux situations quant à l'influence de l'énergie de rotation sur l'interaction dimère/cluster. La première correspond à des énergies cinétiques élevées, $E_{inc} \gg E_{rot}$, du centre de gravité du dimère. Dans ce cas le dimère n'a pas le temps de tourner lorsqu'il traverse la sphère d'interaction. En outre l'énergie cinétique de rotation peut être négligée par rapport à l'énergie cinétique de translation du dimère. La seconde correspond à des énergies du centre de gravité du dimère du même ordre ou inférieure à l'énergie de rotation. Dans ce

cas le dimère peut effectuer plusieurs rotations entre le moment de l'injection et de l'impact sur le cluster. L'énergie de rotation ne peut plus être négligée devant l'énergie cinétique du dimère dans cette deuxième situation.

Dans ce travail, nous considérerons le cas asymptotique relativement simple d'une énergie de rotation nulle. Cela revient à supposer que le dimère n'effectue pas de rotation lors de son excursion dans la sphère d'interaction. Cette situation asymptotique constitue une bonne approximation des conditions où le dimère est (i) animé d'une énergie de dérive plus importante que l'énergie thermique ou (ii) sujet à un fort déséquilibre entre les modes cinétiques et rotationnels.

Nous nous intéresserons donc dans toute la première partie de cette étude à l'analyse des probabilités et configurations de collage en fonction de l'énergie cinétique et de la configuration d'impact pour une énergie rotationnelle négligeable ou nulle. Nous commencerons par l'étude du collage dans le cas d'une configuration parallèle ou le dimère est injecté vers le centre d'un fullerène C₃₆.

Le choix de commencer par cette configuration est motivé par le fait qu'elle est la plus proche des interactions mettant en jeu un atome de carbone et discutées dans les sections précédentes. En particulier, la comparaison entre les résultats obtenus pour cette configuration et dans le cas d'interaction impliquant les atomes de carbone permettra d'appréhender la spécificité introduite par la présence d'un second carbone n'intervenant pas, au moins dans un premier temps, directement dans l'interaction avec le cluster.

Nous étudierons dans un deuxième temps l'impact de la configuration d'impact, i.e., de l'angle β sur la Figure D.7, sur les probabilités et configurations de collage.

Nous reviendrons finalement sur l'hypothèse d'une énergie rotationnelle nulle. Nous comparerons les dynamiques de collage discutées précédemment à celle obtenue pour une configuration parallèle d'impact et une énergie de rotation de 300 K.

D.1.1 Configurations de collage observées dans le cas de collisions dimère-fullerène

Dans le cas du dimère C₂, cinq types de collage sont observés. Ils sont représentés sur la Figure D.1. Nous distinguons une première catégorie de configurations pour lesquelles le dimère ne se dissocie pas suite à son interaction avec le cluster et seul un de ces atomes est lié au cluster, l'autre atome du dimère n'interagissant pas avec le cluster cible. Selon le nombre des voisins avec lesquels l'atome C du dimère est lié, on a différencié trois types de collages : avec 1 voisin, 2 voisins ou 3 voisins (voir Figure D.1, (b) et (c) respectivement). La deuxième catégorie de collage implique la dissociation du dimère et apparaît à forte énergie d'incidence du projectile. Cette catégorie comprend deux configurations. Dans le premier cas, chaque atome du dimère est lié à la surface avec un seul voisin du fullerène et aucun atome du dimère n'est intégré dans la structure du fullerène initial (Figure D.1 (d)). Dans le second cas, un des deux atomes du dimère s'intègre à la structure du fullerène en établissant des liaisons avec deux voisins, alors que l'autre atome est impliqué dans un collage de surface (Figure D.1 (e)).

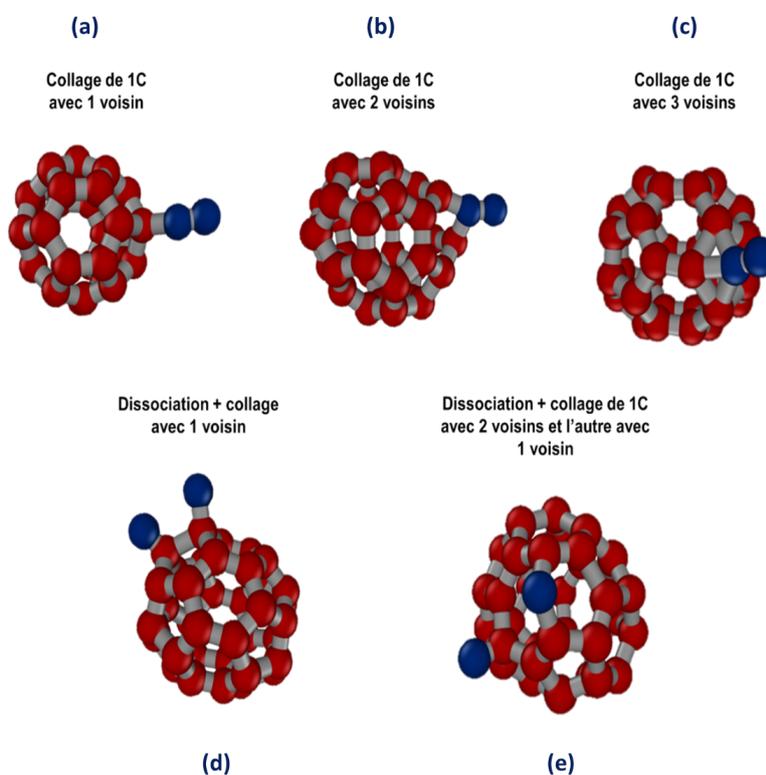


FIGURE D.1 – Illustration des différents types de collage obtenus lorsqu'un dimère de carbone C₂ entre en interaction avec un fullerène C₃₆. Ces types de collage observés sont pris en compte dans le calcul de la probabilité de collage. Les atomes en bleu correspondent aux atomes formant le dimère projectile.

Ces différents types de collage sont obtenus quelque soit l'angle entre l'axe du dimère et sa vitesse. Dans le cas d'une injection en configuration parallèle avec une trajectoire initialement dirigée vers le centre du cluster, le collage avec 1, 2 ou 3 voisins sans dissociation du dimère est similaire au collage d'un seul atome de carbone avec 1, 2 ou 3 voisins, i.e. seul un atome du dimère interagit avec le cluster en s'intégrant éventuellement à sa structure le cluster, alors que le deuxième atome du C₂ reste à la surface. La seule différence au cas de l'interaction avec un atome de carbone est observée lorsque le dimère se dissocie suite à son interaction avec le cluster. Le cas d'un collage avec 1 voisin après dissociation du dimère est illustré sur la Figure D.2, qui montre que lors de l'interaction du dimère avec l'atome i du cluster, c'est d'abord l'atome k qui établit une liaison avec le cluster, i.e. liaison i-k, la liaison joignant les deux atomes du dimère k et m du dimère est également rompue. L'atome du dimère ainsi libéré peut alors interagir avec un deuxième atome du cluster, i.e., l'atome j, pour former une liaison j-m avec lui. Les deux atomes formant initialement le dimère restent accrochés à la surface du fullerène sans provoquer de changement au niveau de sa structure, i.e., les nombres des cycles présents initialement dans le fullerène sont conservés.

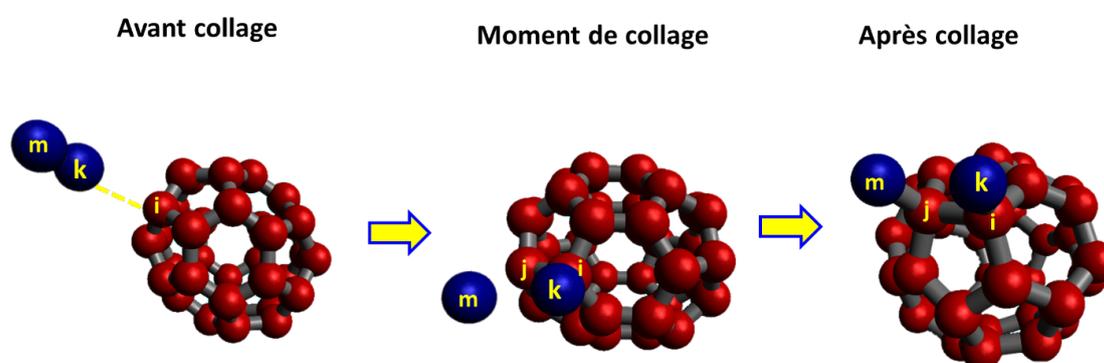


FIGURE D.2 – Collage de deux carbonnes du dimère après dissociation avec un seul voisin dans le cas d'une configuration d'impact parallèle.

Nous retrouvons le même type de résultats dans le cas où le dimère est injecté en configuration perpendiculaire, c'est toujours un atome du dimère qui interagit avec le cluster dans la majeure partie des situations même si la dynamique de l'interaction est légèrement différente, comme illustré sur la Figure D.3.

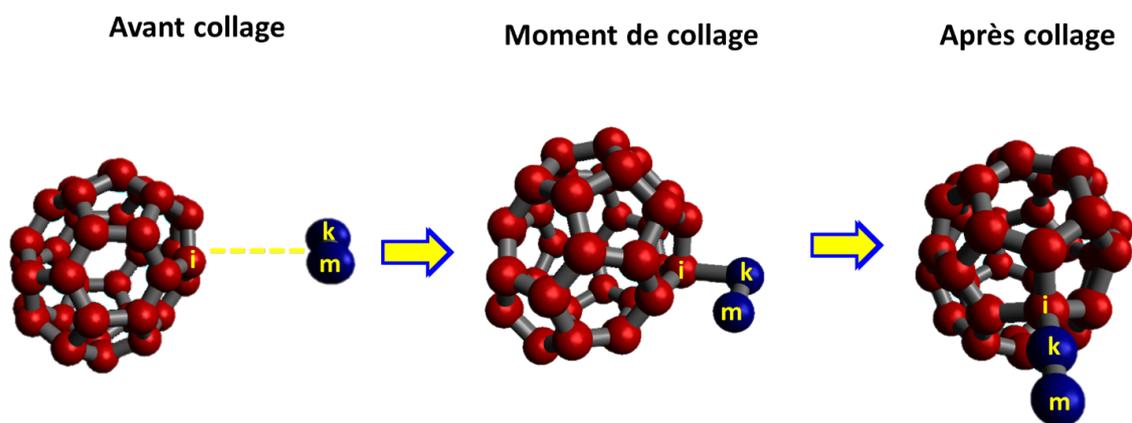


FIGURE D.3 – Collage d'un dimère de carbone avec 1 voisin dans le cas d'une configuration d'impact perpendiculaire.

La Figure D.4 montre le cas d'un collage de l'un des atomes du dimère avec deux carbones du cluster pour une configuration perpendiculaire. Comme le montre la figure, la formation des liaisons i-k et j-k s'accompagne de celle d'un défaut triangulaire fortement instable puisque le cluster relaxe rapidement en rompant la liaison i-j, formant ainsi un cycle avec 7 atomes.

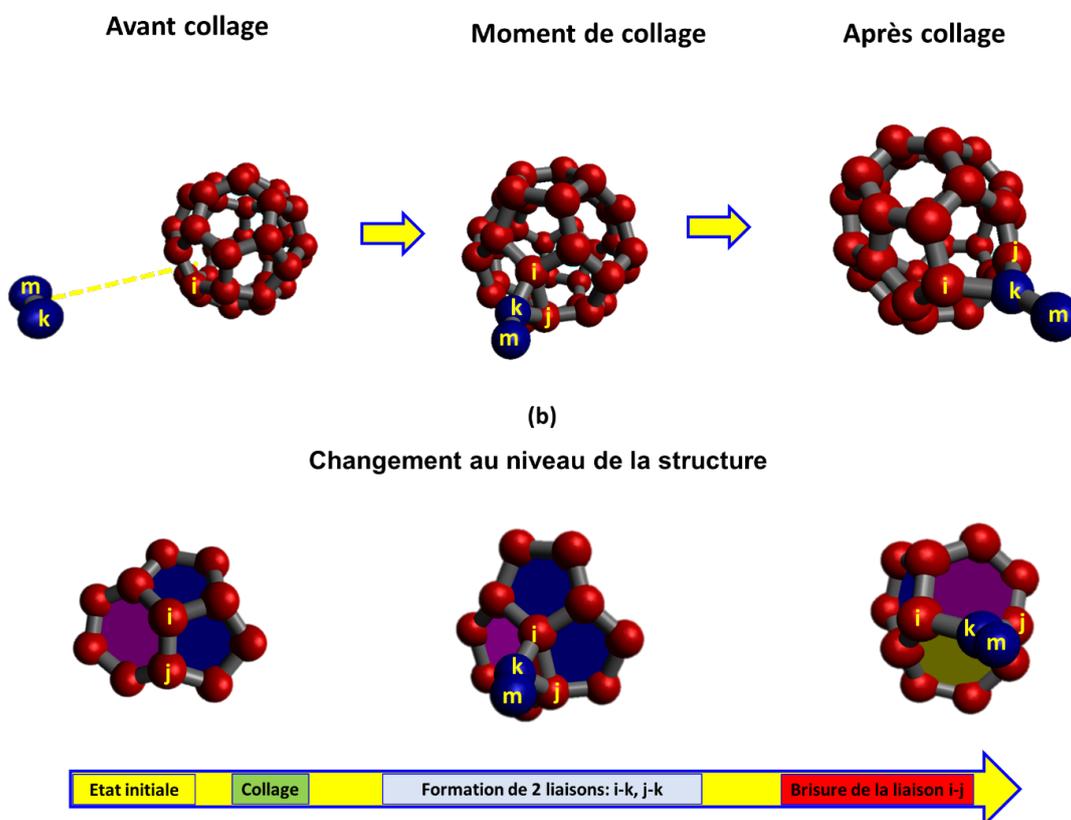


FIGURE D.4 – collage d'un atome du dimère de carbone avec deux voisins dans le cas d'une configuration d'impact perpendiculaire.

D.1.2 Probabilité des différents types de collages C₂–C₃₆ pour une configuration d'impact parallèle

Pour étudier l'impact de l'énergie incidente du centre de masse d'un dimère de carbone projectile à la fois sur la probabilité et la nature du collage dans le cas d'une configuration parallèle, nous avons réalisé des simulations avec plusieurs valeurs de l'énergie incidente du centre de masse tout en gardant une injection vers le centre du cluster.

La probabilité de collage reste élevée, et typiquement supérieure à 0.8 sur la gamme d'énergies allant 1.16 meV à 15 eV. Les variations de la probabilité de collage avec l'énergie montrent typiquement trois grandes régions (c.f. Figure D.5).

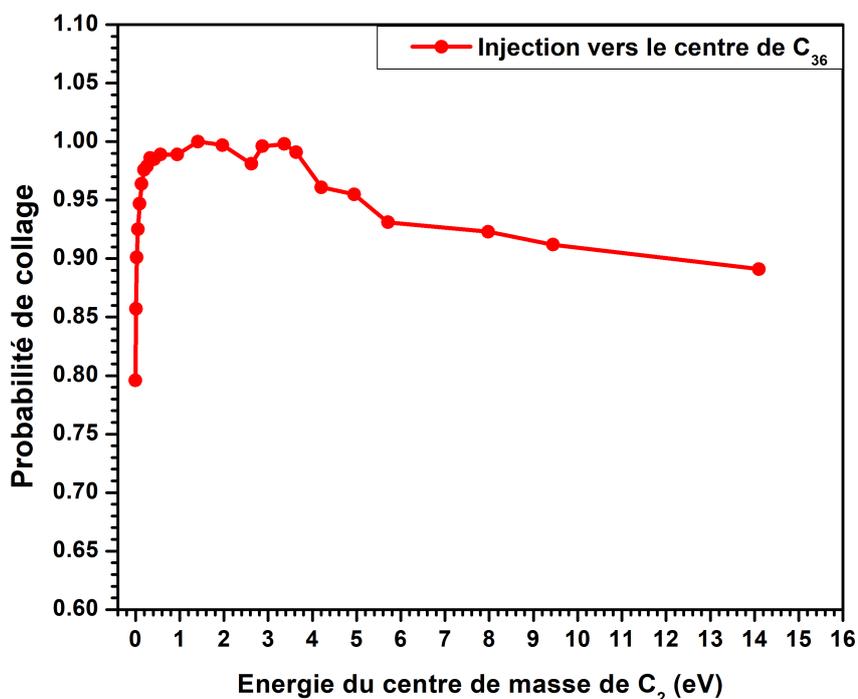


FIGURE D.5 – Variation de la probabilité de collage d'un dimère de carbone C₂ en fonction de l'énergie du centre de masse de C₂.

Dans la première située à basse énergie, $E_{inc} < 1.5$ eV, la probabilité de collage est caractérisée par une augmentation notable à partir d'une valeur de 0.8 pour une énergie de 1.16 meV jusqu'à atteindre un maximum égal à 1, pour une énergie de 1.40 eV. Dans la deuxième région située entre 1.50 eV et 3.63 eV, la probabilité de collage ne dépend pas de l'énergie et reste quasiment constante et égale à 0.99. Enfin, au-delà de 3.63 eV, la probabilité de collage diminue de manière très douce jusqu'à atteindre 0.89 pour une variation d'énergie de 14 eV.

L'interprétation de la variation de la probabilité de collage en fonction de l'énergie incidente nécessite une description de la nature de collage obtenue pour chaque énergie.

La Figure D.6 montre les différents types de collage obtenus lors d'une injection d'un dimère de carbone vers le centre de fullerène C₃₆.

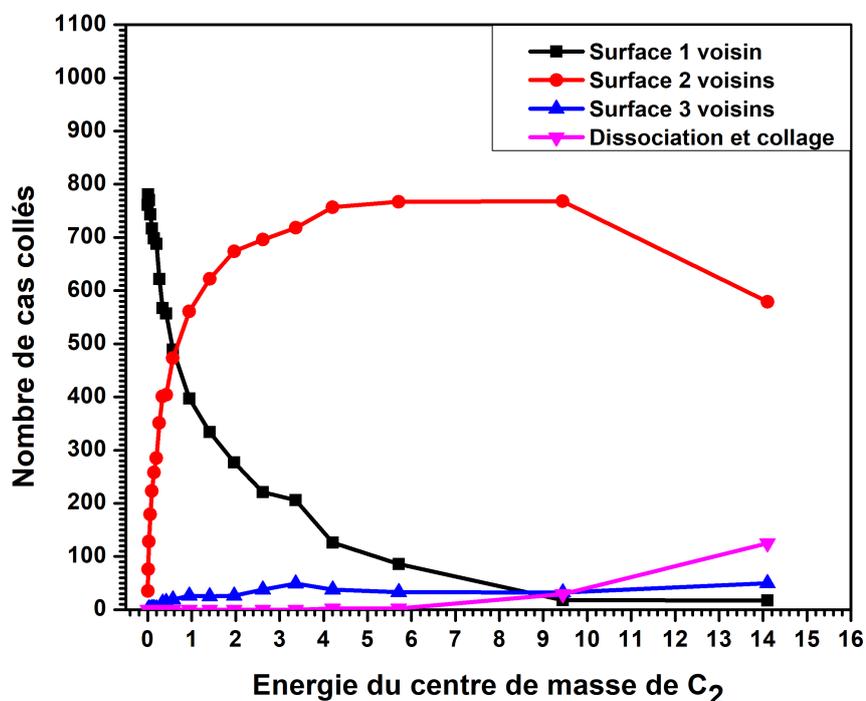


FIGURE D.6 – Différents types de collage obtenus dans le cas d'un C₂ injecté vers le centre d'un fullerène C₃₆.

De manière générale, nous observons que le collage à la surface avec 1 voisin est fortement dominant à faible énergie incidente ($E_{inc} \leq 0.57$ eV). La probabilité de ce collage diminue de manière quasi-exponentielle avec l'énergie du projectile jusqu'à atteindre une valeur quasiment nulle à 14 eV. Les processus de collage mettant en jeu le collage d'un des atomes de dimère avec 2 voisins, où un des carbonnes est intégré dans la structure du fullerène cible prennent le relais du collage de surface avec 1 voisin. Sa probabilité augmente en effet régulièrement jusqu'à dépasser la probabilité de collage à 1 voisin à 0.57 eV d'énergie du projectile et atteindre un maximum de l'ordre de 0.75 pour une énergie de l'ordre de 4 eV. Au-delà de cette valeur la probabilité de collage avec deux voisins reste quasiment constante jusqu'à une énergie de 9 eV avant de diminuer à 0.57 à 14 eV et c'est un collage mettant en jeu le collage de 2 atomes du dimère après dissociation qui prend le relais et devient important avec une probabilité de 0.12 au-delà de 14 eV. Notons enfin que le collage à la surface avec trois voisins reste très minoritaire dans le domaine d'énergie étudié.

D.1.3 Impact de l'orientation initiale du dimère de carbone C₂ sur la probabilité de collage

Dans le but d'étudier l'impact de l'orientation du dimère de carbone sur la probabilité de collage, trois orientations différentes du dimère ont été étudiées. La première orientation est telle que le dimère est dirigé vers le centre i.e. l'axe du dimère est porté par le vecteur \vec{u}_{r_s} (c.f. Figure D.7 (a)). La deuxième orientation est telle que l'axe du dimère est perpendiculaire à \vec{u}_{r_s} et plus particulier porté par le vecteur \vec{u}_{θ_s} (c.f. Figure D.7 (b)). La troisième est une injection oblique i.e l'axe du dimère fait un angle β avec le vecteur $-\vec{u}_{r_s}$ (c.f. Figure D.7 (c)). Dans notre cas, nous avons pris $\beta = 20^\circ$.

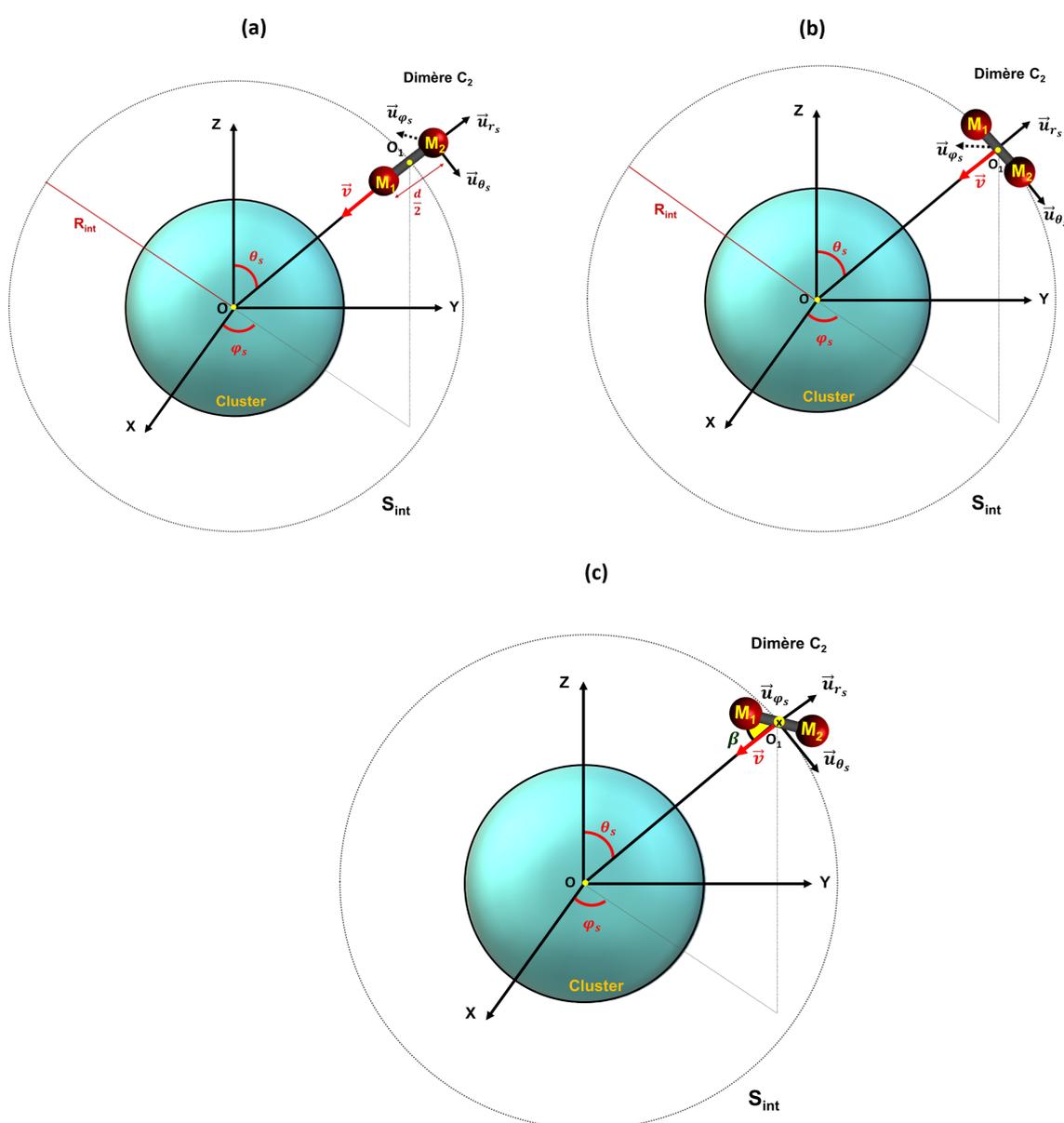


FIGURE D.7 – Différentes orientations du dimère de carbone par rapport à la surface de la sphère d'interaction. (a) configuration d'impact parallèle, (b) configuration d'impact perpendiculaire et (c) configuration d'impact oblique

La variation de la probabilité de collage pour une gamme d'énergie incidente du centre de masse de C₂ entre 1.16 meV et 14 eV, pour les trois orientations étudiées est montrée sur la Figure D.8. Comme montre la figure, l'énorme impact de l'orientation du C₂ est observé à basse énergie incidente ($1.16 \text{ meV} \leq E_{inc} \leq 0.57 \text{ eV}$) où nous observons que plus l'axe du dimère dévie de la direction radiale moins il sera collé. Ainsi, pour une énergie de 1.16 meV, 80% des dimères en configuration parallèle sont collés, 60% des dimères injectés obliquement sont collés et 30% des dimères en configuration perpendiculaire sont collés. Pour des valeurs importantes de l'énergie incidente ($4.20 \text{ eV} \leq E_{inc} \leq 14.10 \text{ eV}$), les configurations parallèle et perpendiculaire présentent des probabilités de collage très proche, alors que la configuration oblique présente une probabilité plus faible.

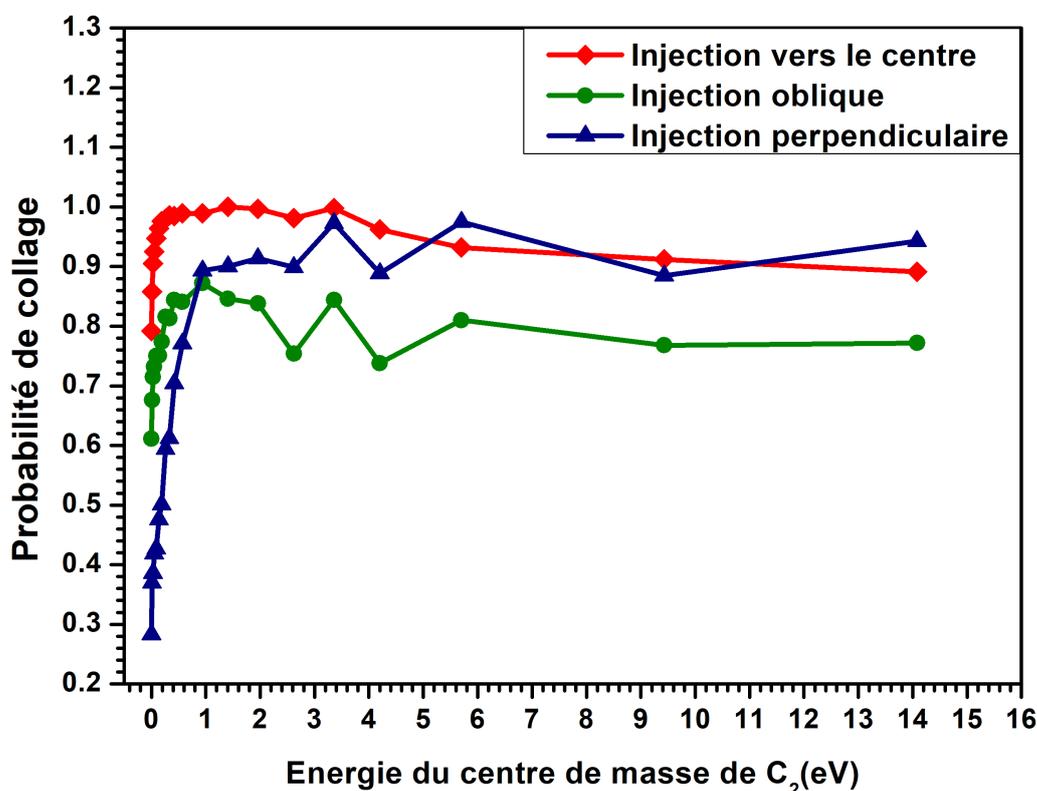


FIGURE D.8 – Variation de la probabilité de collage d'un dimère de carbone sur un fullerène C₃₆ en fonction de l'énergie incidente du centre de masse de C₂ pour trois orientations différentes du C₂.

Les différents types de collage obtenus dans ces trois cas sont montrés sur les Figures D.6, Figure D.9 (a) et (b). Un comportement similaire a été observé dans les trois cas d'orientations étudiés. A faible énergie, la majorité des dimères sont collés à la surface avec un seul voisin. Plus on augmente l'énergie incidente, plus les dimères ont tendance à coller à la surface avec

2 voisins. Les probabilités des configurations de collage de surface d'un atome du dimère avec 3 voisins ou de 2 atomes du dimère sont très faibles. Ces configurations commencent à apparaître à partir d'une énergie égale à 4.2 eV. Le collage des atomes du dimère après dissociation est quant à lui observé pour des énergies encore plus élevées. La probabilité correspondante atteint cependant une valeur de 0.2 beaucoup plus élevées que celles des configurations impliquant un seul carbone du dimère avec 3 voisins ou deux carbones du dimère avec intégration dans le réseau du cluster.

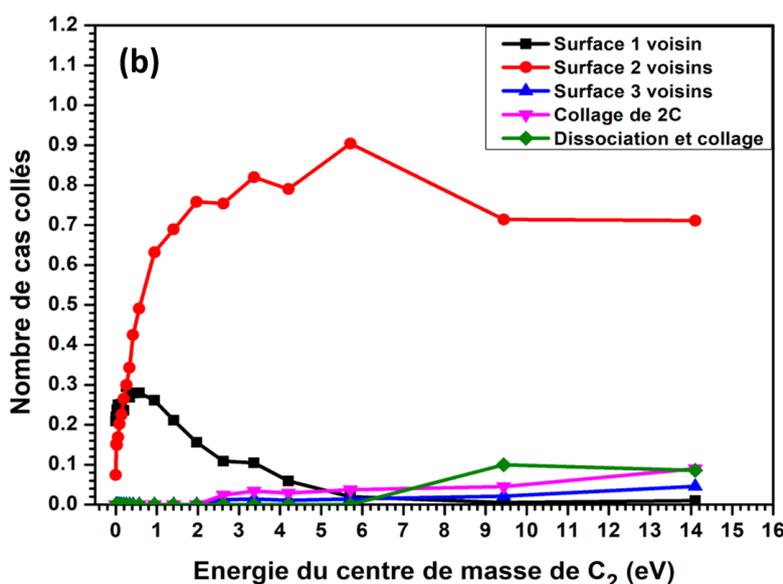
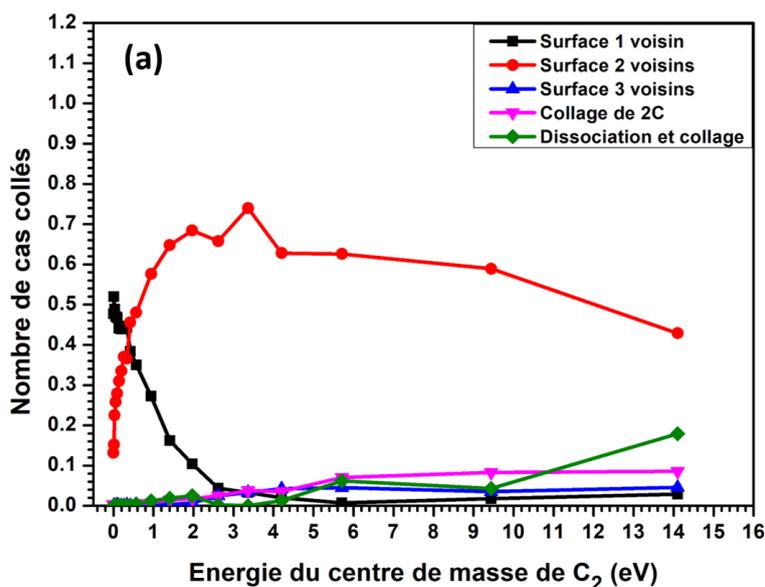


FIGURE D.9 – Différents types de collage obtenus dans le cas d'une configuration d'impact (a) oblique et (b) perpendiculaire du C₂ sur un fullerène C₃₆.

Comme conclusion, nous constatons que l'orientation de l'axe du dimère de carbone par

rapport à la direction radiale affecte la probabilité de collage surtout à très basse énergies incidentes. Malgré son impact sur la probabilité de collage, pour différentes orientations, nous obtenons presque le même comportement du collage.

D.1.4 Impact de la rotation du C₂ sur la probabilité de collage

Dans le but d'étudier l'impact de la rotation du dimère de carbone sur la probabilité de collage, nous avons effectué des simulations en associant une vitesse de rotation aux dimères injectés. Le dimère est autorisé de tourner autour d'un axe perpendiculaire à son axe porté par le vecteur \vec{u}_{r_s} avec une vitesse de rotation angulaire égale à 6.88 Å/ps. La Figure D.10 montre les résultats obtenus dans le cas d'une injection vers le centre avec et sans rotation de C₂. Les deux cas mentionnés possèdent la même distribution initiale des dimères sur la sphère d'interaction de rayon égale à 11 Å.

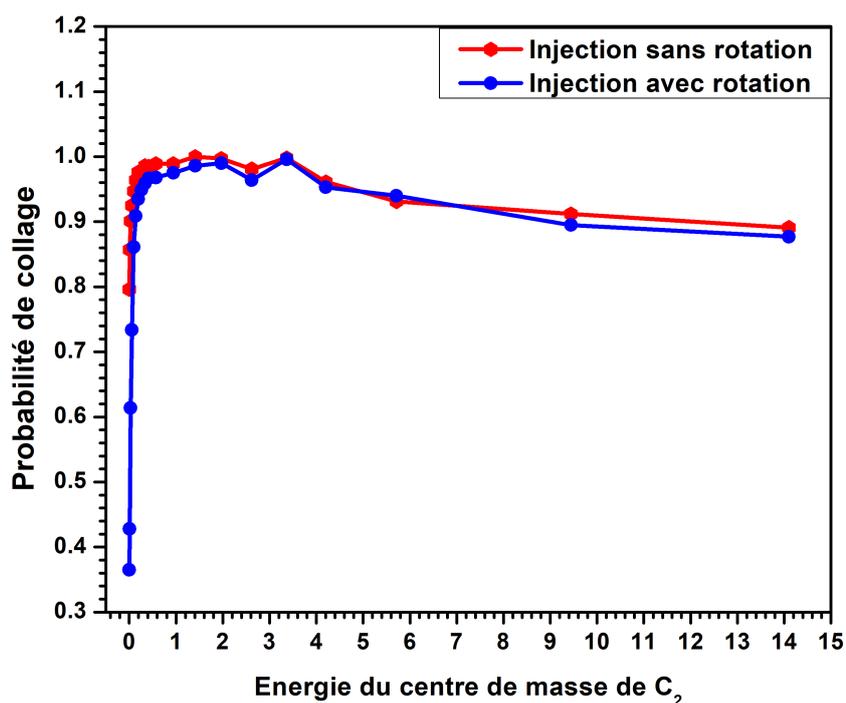


FIGURE D.10 – Variation de la probabilité de collage en fonction de l'énergie incidente pour une injection vers le centre avec et sans rotation du dimère.

A basse énergie incidente ($1.16 \text{ meV} \leq E_{inc} \leq 0.57 \text{ eV}$), nous observons que la probabilité de collage pour un dimère en rotation est beaucoup plus faible qu'un dimère qui arrive sans rotation, e.g. 36% des dimères injectés avec une vitesse de rotation sont collés à une énergie de 1.16 meV, alors que 80% des dimères injectés sans rotation à la même énergie incidente

sont collés sur le fullerène C₃₆. Pour une énergie incidente supérieur à 0.57 eV une faible variation entre les probabilités obtenues dans les deux cas est observé. Cela revient au fait que la vitesse de translation du centre de masse du dimère est élevée et donc le dimère n'a pas assez du temps pour tourner avant d'arriver à la zone d'attraction de C₃₆, donc c'est comme s'il arrive sans rotation.

BIBLIOGRAPHIE

- Abell, G. C. (1985). Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Physical Review B*, 31(10) :6184–6196.
- Ajayan, P. and Iijima, S. (1992). The smallest carbon nanotube. *Nature*, 358(6381) :23–23.
- Al Makdessi, G., Glad, X., Dap, S., Rojo, M., Clergereaux, R., and Margot, J. (2017). Influence of a magnetic field on the formation of carbon dust particles in very low-pressure high-density plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(15) :155203.
- Alekseev, N. and Dyuzhev, G. (2002). The role of small clusters in the transformation of two-ring clusters into fullerenes. *Technical Physics*, 47(5) :643–647.
- Alexandrov, A. and Schweigert, V. (1995). Kinetics of carbon cluster isomerization : from tricyclic rings to fullerenes. *Chemical Physics Letters*, 235 :221–229.
- Arnas, C., Michau, A., Lombardi, G., Couëdel, L., and Kumar K, K. (2013). Effects of the growth and the charge of carbon nanoparticles on direct current discharges. *Physics of Plasmas*, 20(1) :013705.
- Arnas, C., Moubéri, A., Hassouni, K., Michau, A., Lombardi, G., Bonnin, X., Bénédict, F., and Pégourié, B. (2009). Carbon dust formation in a cold plasma from cathode sputtering. *Journal of nuclear materials*, 390 :140–143.
- Austin, S., Fowler, P., Manolopoulos, D., and Zerbetto, F. (1995). The stone-wales map for C₆₀. *Chemical physics letters*, 235(1-2) :146–151.
- Ballone, P. and Milani, P. (1990). Simulated annealing and collision properties of carbon clusters. *Phys.Rev.B*, 42 :3201–3204.
- Barbarossa, M. (2011). Stability of discrete dynamical systems. *Matrix*, 21 :a22.
- Barboza, F., Costa, A., Ribeiro, N., and Drigo Filho, E. (2007). Solução analítica do potencial de morse em mecânica clássica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 29(4) :543–547.

- Benlemdjaldi, D. (2014). *Etude théoriques des gaines électrostatiques d'un plasma poussiéreux à plusieurs espèces de particules*. PhD thesis.
- Berendsen, H. J., Postma, J. v., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., and Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8) :3684–3690.
- Bernholc, J. and Phillips, J. (1986). Kinetics of aggregation of carbon clusters. *Physical Review B*, 33(10) :4.
- Bingham, R. and Tsytovich, V. (2001). New mechanism of dust growth and gravitation-like instabilities in astrophysical plasmas. *Astronomy & Astrophysics*, 376(3) :L43–L47.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N. (2006). *Transport phenomena*, volume 1. John Wiley & Sons.
- Boufendi, L., Gaudin, J., Huet, S., Viera, G., and Dudemaine, M. (2001). Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon–silane capacitively coupled radio-frequency discharge. *Applied Physics Letters*, 79(26) :4301–4303.
- Brault, P., Chamorro-Coral, W., Chuon, S., Caillard, A., Bauchire, J., Baranton, S., Coutanceau, C., and Neyts, E. (2019). Molecular dynamics simulations of initial Pd and PdO nanocluster growth in a magnetron gas aggregation source. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 13(2) :324–329.
- Brenner, D. (1990). Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 42(15) :9458.
- Brenner, D., Shenderova, O., Harrison, J., Stuart, S., Ni, B., and Sinnott, S. (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J.Phys. Condens. Matter*, 14(4) :783–802.
- Cai, W., Shao, N., Shao, X., and Pan, Z. (2004). Structural analysis of carbon clusters by using a global optimization algorithm with Brenner potential. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 678 :113–122.
- Cai, W., Xu, L., Shao, N., Shao, X., and Guo, Q. (2005). An efficient approach for theoretical study on the low-energy isomers of large fullerenes c 90–c 140. *The Journal of chemical physics*, 122(18) :184318.
- DeMarcus, W. (1978). Classical motion of a morse oscillator. *American Journal of Physics*, 46(7) :733–734.

- Dodson, B. W. (1987). Development of a many-body Tersoff-type potential for silicon. *Physical Review B*, 35(6) :2795.
- Dominique, C. and Arnas, C. (2014). Cathode sputtering and the resulting formation of carbon nanometer-size dust. *J. Appl. Phys.*, page 9.
- Eaton, J. W., Bateman, D., Hauberg, S., et al. (1997). *Gnu octave*. Network theory London.
- Ebbesen, T., Tabuchi, J., and Tanigaki, K. (1992). The mechanistic of fullerene formation. *Chem.Phys.Lett*, 191(3) :336–338.
- Gan, L., Liu, J., Hui, Q., Shao, S., and Liu, Z. (2009). General geometrical rule for stability of carbon polyhedra. *Chem.Phys.Lett*, 472(4-6) :224–227.
- Gao, J., Lin, Z., and Ning, X. (2007). Isomers of C_{36} and free energy criteria for cluster growth. *J. Chem. Phys*, 126(17) :174309(1–6).
- Grossman, J., Côté, M., Louie, S., and Cohen, M. (1998). Electronic and structural properties of molecular C_{36} . *Chemical Physics Letters*, 284(5-6) :344–349.
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., and Hutchison, G. R. (2012). Avogadro : an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1) :1–17.
- Harrison, J., White, C., Colton, R., and Brenner, D. (1992). Molecular-dynamics simulations of atomic-scale friction of diamond surfaces. *Physical Review B*, 46(15) :9700.
- Harvey, S. C., Tan, R. K.-Z., and Cheatham III, T. E. (1998). The flying ice cube : velocity rescaling in molecular dynamics leads to violation of energy equipartition. *Journal of computational chemistry*, 19(7) :726–740.
- Hobday, S. and Smith, R. (1997). Optimisation of carbon cluster geometry using a genetic algorithm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 93 :3919–3926.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864.
- Hong, S., Berndt, J., and Winter, J. (2002). Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the Ar/CH_4 and Ar/C_2H_2 plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(1) :46.

- Hosseini-Hashemi, S., Sepahi-Boroujeni, A., and Sepahi-Boroujeni, S. (2018). Analytical and molecular dynamics studies on the impact loading of single-layered graphene sheet by fullerene. *Applied Surface Science*, 437 :366–374.
- Hu, J., Ruan, X., Jiang, Z., and Chen, Y. P. (2009). Molecular dynamics calculation of thermal conductivity of graphene nanoribbons. 1173(1) :135–138.
- Hu, Y. and Sinnott, S. B. (2004). Constant temperature molecular dynamics simulations of energetic particle–solid collisions : comparison of temperature control methods. *Journal of Computational Physics*, 200(1) :251–266.
- Hu, Y. H. and Ruckenstein, E. (2003). Ab initio quantum chemical calculations for fullerene cages with large holes. *The Journal of chemical physics*, 119(19) :10073–10080.
- Islam, M. M., Kolesov, G., Verstraelen, T., Kaxiras, E., and Van Duin, A. C. (2016). ereaxff : a pseudoclassical treatment of explicit electrons within reactive force field simulations. *Journal of chemical theory and computation*, 12(8) :3463–3472.
- Jaramillo-Botero, A., Su, J., Qi, A., and Goddard III, W. A. (2011). Large-scale, long-term nonadiabatic electron molecular dynamics for describing material properties and phenomena in extreme environments. *Journal of computational chemistry*, 32(3) :497–512.
- Jo, J. C. and Kim, B. C. (2000). Determination of proper time step for molecular dynamics simulation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 21(4) :419–424.
- Jones, J. E. (1924). On the determination of molecular fields.—ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738) :463–477.
- Jones, R. O. (1999). Density functional study of carbon clusters C_{2n} ($2 \leq n \leq 16$). I. Structure and bonding in the neutral clusters. *J. Chem. Phys*, 110(11) :5189–5200.
- Jones, R. O. and Seifert, G. (1997). Structure and bonding in carbon clusters c_{14} to c_{24} : chains, rings, bowls, plates, and cages. *Physical review letters*, 79(3) :443.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., and Vecchi, M. P. (1983). Optimization by simulated annealing. *science*, 220(4598) :671–680.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133.

- Kosimov, D. P., Dzhurakhalov, A. A., and Peeters, F. M. (2008). Theoretical study of the stable states of small carbon clusters C_n ($n = 2 - 10$). *Phys. Rev. B*, 78(23).
- Kosimov, D. P., Dzhurakhalov, A. A., and Peeters, F. M. (2010). Carbon clusters : From ring structures to nanographene. *Phy. Rev. B*, 81(19) :195414.
- Kovacevic, E., Berndt, J., Strunskus, T., and Boufendi, L. (2012). Size dependent characteristics of plasma synthesized carbonaceous nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 112(1) :013303.
- Lai, S. K., Setiyawati, I., Yen, T. W., and Tang, Y. H. (2017). Studying lowest energy structures of carbon clusters by bond-order empirical potentials. *Theor. Chem. Acc*, 136(1).
- Lebedeva, I., Knizhnik, A., Bagatur'yants, A., and Potapkin, B. (2008). Kinetics of 2D–3D transformations of carbon nanostructures. *Phys. E : Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 40(7) :2589–2595.
- Lee, I.-H., Kim, H., and Lee, J. (2004). Dynamic pathway model for the formation of c 60. *The Journal of chemical physics*, 120(10) :4672–4676.
- Lendvay, G. (2000). On the correlation of bond order and bond length. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 501 :389–393.
- Li, P. and Ning, X.-J. (2004). Evolution spectrum of c 60 isomers in buffer gas. *The Journal of chemical physics*, 121(16) :7701–7707.
- Li, Z. and Scheraga, H. A. (1987). Monte carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 84(19) :6611–6615.
- Lichtenegger, K. and von der Linden, W. (2009). Annealing strategies in the simulation of fullerene formation. *arXiv preprint arXiv :0912.4041*.
- Lozovik, Y. E. and Popov, A. M. (1997). Formation and growth of carbon nanostructures : fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones. *Physics-Uspekhi*, 40(7) :717.
- Małolepsza, E. and Witek, H. (2007). Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes $C_{20} - C_{36}$. *J. Phys. Chem. A*, 111(29) :6649–6657.
- Maruyama, S. and Yamaguchi, Y. (1998). A molecular dynamics demonstration of annealing to a perfect C60 structure. *Chem. Phys. Lett*, 286(3-4) :343–349.

- Massereau-Guilbaud, V., Pereira, J., Géraud-Grenier, I., and Plain, A. (2009). Influence of the power on the particles generated in a low pressure radio frequency nitrogen-rich methane discharge. *Journal of Applied Physics*, 105(3) :033302.
- Mcelvany, S. W., Ross, M. M., Goroff, N. S., and Diederich, F. (1993). Cyclocarbon coalescence : Mechanisms for tailor-made fullerene formation. *Science*, 259(5101) :1594–1596.
- Michau, A., Arnas, C., Lombardi, G., Bonnin, X., and Hassouni, K. (2016a). Nanoparticle formation and dusty plasma effects in DC sputtering discharge with graphite cathode. *Plasma Sources Sci. Technol*, 25(1) :015019.
- Michau, A., Hassouni, K., Arnas, C., and Lombardi, G. (2016b). On the competition between the phenomena involved in the aerosol dynamics in sputtering nonequilibrium plasma. *IEEE Trans. Plasma Sci*, 44(4) :528–534.
- Mikikian, M. (1999). *Piégeage de poussières dans la gaine d'un plasma de décharge continue*. PhD thesis, Université de Provence-Aix-Marseille I.
- Mikikian, M., Boufendi, L., Bouchoule, A., Thomas, H., Morfill, G., Nefedov, A., Fortov, V., et al. (2003). Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge : results in the laboratory and under microgravity conditions. *New Journal of Physics*, 5(1) :19.
- Morishita, T. (2000). Fluctuation formulas in molecular-dynamics simulations with the weak coupling heat bath. *The Journal of Chemical Physics*, 113(8) :2976–2982.
- Morse, P. M. (1929). Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical review*, 34(1) :57.
- Murry, R. L., Strout, D. L., Odom, G. K., and Scuseria, G. E. (1993). Role of sp³ carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation. *Nature*, 366(6456) :665–667.
- Murry, R. L., Strout, D. L., and Scuseria, G. E. (1994). Theoretical studies of fullerene annealing and fragmentation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 138 :113–131.
- Ngandjong, A., Mezei, J., Mougnot, J., Michau, A., Hassouni, K., Lombardi, G., Seydou, M., and Maurel, F. (2017). Structural stability and growth mechanism of neutral and anionic small carbon clusters : Density functional study. *Comput. Theor. Chem*, 1102 :105–113.

- Ning, N., Couedel, L., Arnas, C., and Khrapak, S. (2017). Computational prediction of rate constants for reactions involved in Al clustering. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(44) :8333–8340.
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1) :511–519.
- Ojwang', J. G. O., van Santen, R., Kramer, G., van Duin, A., and Goddard, W. A. (2008). Predictions of melting, crystallization, and local atomic arrangements of aluminum clusters using a reactive force field. *J. Chem. Phys*, 129(24) :244506.
- Patra, N., Kràl, P., and Sadeghpour, H. R. (2014). Nucleation and stabilization of carbon-rich structures in interstellar media. *Astrophys. J*, 785(1) :1–7.
- Pauling, L. (1947). Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3) :542–553.
- Pauling, L., Brockway, L. O., and Beach, J. (1935). The dependence of interatomic distance on single bond-double bond resonance¹. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12) :2705–2709.
- Perrin, J., Molinas-Mata, P., and Belenguer, P. (1994). Ion drag and plasma-induced thermophoresis on particles in radiofrequency glow discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27(12) :2499.
- Pietrucci, F. and Andreoni, W. (2014). Fate of a graphene flake : A new route toward fullerenes disclosed with Ab initio simulations. *J. Chem. Theory Comput*, 10(3) :913–917.
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys*, 117 :1–19.
- Prasanna, S., Michau, A., Hassouni, K., and Longo, S. (2019). Effect of charge fluctuation on nanoparticle heating in dusty plasma. *Plasma Sources Sci. Technol*, 28(3) :03LT03 (1–6).
- Prassides, K. and Kroto, H. (1992). Fullerenes physics. *Phys. WORLD*, 5(4) :44–49.
- Reguera, D. and Birnbaum, G. (2006). Classical line shapes based on analytical solutions of bimolecular trajectories in collision induced emission. *The Journal of chemical physics*, 125(18) :184304.

- Samsonov, D. and Goree, J. (1999). Particle growth in a sputtering discharge. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(5) :6.
- Schwaederlé, L., Brault, P., Rond, C., and Gicquel, A. (2015). Molecular dynamics calculations of CH_3 sticking coefficient onto diamond surfaces. *Plasma Processes and Polymers*, 12(8) :764–770.
- Schwiegert, V. A., Alexandrov, A. L., Morokov, Y. N., and Bedanov, V. M. (1995). Kinetics of carbon cluster isomerization : from tricyclic rings to fullerenes. *Chemical physics letters*, 235(3-4) :221–229.
- Shakouri, A., Ng, T., and Lin, R. (2011). A new rebo potential based atomistic structural model for graphene sheets. *Nanotechnology*, 22(29) :295711.
- Sokolova, S., Lüchow, A., and Anderson, J. (2000). Energetics of carbon clusters C_{20} from all-electron quantum monte carlo calculations. *J. Phys. Chem. A*, 323 :229–233.
- Stone, A. J. and Wales, D. J. (1986). Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species. *Chemical Physics Letters*, 128(5-6) :501–503.
- Strahm, B. and Hollenstein, C. (2010). Powder formation in $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ discharge in large area capacitively coupled reactors : A study of the combined effect of interelectrode distance and pressure. *Journal of Applied Physics*, 107(2) :023302.
- Stuart, S. J., Tutein, A. B., and Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, 112(14) :6472–6486.
- Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 18(1).
- Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., and Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, 76(1) :637–649.
- Tang, L., Sai, L., Zhao, J., and Qiu, R. (2011). Nonclassical C_n ($n=30\text{--}40, 50$) fullerenes containing five-, six-, seven-member rings. *Comput. Theor. Chem*, 969(1-3) :35–43.

- Tang, Z., Wu, H., Cort, J., Buchko, G., Zhang, Y., Shao, Y., Aksay, I., Liu, J., and Lin, Y. (2010). Constraint of DNA on Functionalized graphene improves its biostability and specificity. *Small*, 6(11) :1205–1209.
- Tersoff, J. (1986). New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical review letters*, 56(6) :632.
- Tersoff, J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6991.
- Tersoff, J. (1989). Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39(8) :5566.
- Van Duin, A. C., Dasgupta, S., Lorant, F., and Goddard, W. A. (2001). Reaxff : a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41) :9396–9409.
- Van Gunsteren, W. F. and Berendsen, H. J. (1988). A leap-frog algorithm for stochastic dynamics. *Molecular Simulation*, 1(3) :173–185.
- Verlet, L. (1967). Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1) :98.
- Wales, D. J. and Doye, J. P. (1997). Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28) :5111–5116.
- Wang, Y., Wei, H., Lu, Y., Wei, S., Wujcik, E., and Guo, Z. (2015). Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications. *Nanomaterials*, 5(2) :755–777.
- Wang, Y., Zhuang, J., and Ning, X.-J. (2008). Global optimization method for cluster structures. *Phys. Rev. E*, 78(2) :026708.
- Willett, G. and Fisher, K. (1992). Fullerenes preparation, properties, and carbon chemistry. *Carbon*, 30(4) :675–693.
- Winter, J., Berndt, J., Hong, S. H., Kovačević, E., Stefanović, I., and Stepanović, O. (2009). Dust formation in ar/ch₄ and ar/c₂h₂ plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(3) :034010.
- Wörner, L., Kovacevic, E., Berndt, J., Thomas, H., Thoma, M., Boufendi, L., and Morfill, G. (2012). The formation and transport phenomena of nanometre-sized particles in a dc plasma. *New Journal of Physics*, 14(2) :023024.

- Xiu-Fang, G., Yin, W., and Xi-Jing, N. (2008). Growth of C_{30} and C_{31} clusters : Structures, energetics and dynamics. *Chin. Phys. Lett*, 25(2) :468–471.
- Xu, C., Wang, C., Chan, C. T., and Ho, K. (1993). Simulated-annealing studies of structural trends in carbon clusters. *Physical Review B*, 47(15) :9878.
- Yamaguchi, Y. and Maruyama, S. (1998). A molecular dynamics simulation of the fullerene formation process. *Chem. Phys. Lett*, 286(3-4) :336–342.
- Zhang, C., Xu, X., Wu, H., and Zhang, Q. (2002). Geometry optimization of C_n ($n=2-30$) with genetic algorithm. *Chem. Phys. Lett*, 364(3-4) :213–219.

Résumé :

Deux méthodes différentes basées sur la dynamique moléculaire classique ont été développées dans ce travail de thèse dans le but de déterminer les abondances relatives des différents isomères des clusters carbonés neutres de taille variant entre 2 et 54 atomes ainsi que l'isomère le plus stable de chaque taille ; et de mettre en évidence la nature et les mécanismes de collage puis en calculer leurs probabilités. Nous avons tout d'abord développé une méthode de condensation-recuit combinés basée sur un cycle thermique comportant trois phases : une phase de condensation et de chauffage, une phase à température constante et une phase de refroidissement. Premièrement, nous avons identifié les abondances statistiques des différents types des isomères en fonction des paramètres de cycle thermique. Ensuite, nous avons identifié l'isomère le plus stable pour chaque taille étudiée. Dans un second temps, nous avons mis en place une méthode de projection d'atomes de carbone sur des clusters cibles C_{36} (fullerène et graphène) et C_{80} (fullerène). Cette méthode nous a permis d'étudier les mécanismes de collage $C-C_n$ et les probabilités associées pour différentes conditions. L'originalité de cette étude est que nous avons différencié la nature de collage obtenue pour chaque cas.

Mots-clés :

Dynamique moléculaire classique, clusters carbonés, abondances statistiques, isomère stable, mécanismes de collage.

Abstract :

Two different methods based on classical molecular dynamics have been developed in this thesis in order to determine the relative abundances of the different isomers of neutral carbon clusters of size varying between 2 and 54 atoms as well as the most stable isomer of each cluster ; and to highlight the nature and mechanisms of sticking and then calculate their probabilities. We first developed a combined condensation-annealing method based on a thermal cycle comprising three phases : a condensation and heating phase, a constant temperature phase and a cooling phase. First, we identified the statistical abundances of the different types of isomers as a function of the thermal cycle parameters. Next, we identified the most stable isomer for each size studied. Secondly, we set up a method of projecting carbon atoms onto target clusters C_{36} (fullerene and graphene) and C_{80} (fullerene). This method allowed us to study the $C-C_n$ sticking mechanisms and the associated probabilities for different conditions. The originality of this study is that we differentiated the type of bonding obtained for each case studied.

Keywords :

Classical molecular dynamics, carbon clusters, statistical abundances, stable isomer, sticking mechanisms.