



HAL
open science

Diffusivité thermique dans les métaux : introduction du couplage électron-phonon dans les simulations atomistiques

Maxime Malingre

► **To cite this version:**

Maxime Malingre. Diffusivité thermique dans les métaux : introduction du couplage électron-phonon dans les simulations atomistiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP061 . tel-04855437

HAL Id: tel-04855437

<https://theses.hal.science/tel-04855437v1>

Submitted on 25 Dec 2024

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.

Diffusivité thermique dans les métaux : introduction du couplage électron-phonon dans les simulations atomistiques

Thermal diffusivity in metals : introduction of the electron-phonon coupling into atomistic simulations

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564 Physique en Île-De-France (EDPIF)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche
Service de Recherche en Corrosion et Comportement des Matériaux (S2CM)
(CEA Paris-Saclay - ISAS),
sous la direction de
Laurent PROVILLE, directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 19 septembre 2024, par

Maxime MALINGRE

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Olivier UTEZA

Directeur de recherche, Université Aix-Marseille

Jean-Philippe COLOMBIER

Professeur, Université Jean Monnet - Saint-Etienne

Anne TANGUY

Professeure, INSA Lyon / ONERA

Sandrine BROCHARD

Professeure, Université de Poitiers

Thomas JARRIN

Ingénieur de recherche, CEA-DAM Île-de-France

Président du jury

Rapporteur & Examineur

Rapporteuse & Examinatrice

Examinatrice

Examineur

Titre : Diffusivité thermique dans les métaux : introduction du couplage électron-phonon dans les simulations atomistiques

Mots clés : Dynamique moléculaire, Couplage électron-phonon, Diffusivité thermique, Physique du solide, Métaux, Physique numérique

Résumé : La rapidité de la diffusion thermique est une caractéristique essentielle dans les métaux. La possibilité de modéliser le transfert thermique par des simulations de Dynamique Moléculaire est étudiée. Bien qu'il soit possible de tenir compte des effets de la densité électronique, ce type de simulations ne tient habituellement pas compte de la dynamique des électrons libres, comme le préconise l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous utilisons le modèle à deux températures (MDT), développé par Anisimov et al. [Anisimov *et al.*, 1974] pour tenir compte du couplage électron-phonon lors des irradiations à haute énergie de matériaux. Les expériences de thermoréfectance recourant à l'irradiation laser de métaux [Hopkins *et al.*, 2011] permettent de mesurer le couplage électron-phonon dans les métaux. Les résultats sont interprétés en utilisant le MDT. Dans ces expériences, le transfert d'énergie se produit sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde, échelle de temps caractéristique des simulations de Dynamique Moléculaire. Cependant, puisque le couplage électron-phonon n'est pas pris en compte dans les simulations de Dynamique Moléculaire, il est en principe impossible de modéliser la thermoréfectance, et il en va de même pour les autres propriétés relatives au couplage électron-phonon comme

la conductivité électrique ou la diffusion de chaleur. Toutefois, il est possible d'étendre la Dynamique Moléculaire en utilisant la Dynamique Moléculaire à Deux Températures (DM2T) proposée par Finnis, Agnew & Foreman [Finnis *et al.*, 1991], originellement implémentée pour tenir compte du pouvoir d'arrêt électronique dans les irradiations aux ions. De cette manière, les résultats expérimentaux de thermoréfectance à température ambiante peuvent être reproduits quantitativement [Malingre *et al.*, 2024], soulignant l'aptitude de la DM2T à reproduire précisément des échanges d'énergie entre les électrons et les vibrations atomiques du réseau cristallin. Une comparaison supplémentaire est effectuée entre la diffusion de chaleur d'un point chaud prédite par la DM2T [Finnis *et al.*, 1991] et par diverses lois de transfert thermique (loi de Fourier, modèles hyperboliques) [Qiu *et al.*, 1993; Sobolev, 2016] pour plusieurs métaux. Les résultats obtenus révèlent la limite de la DM2T et la nécessité de développements supplémentaires pour la prise en compte des électrons de conduction, et ils accentuent la possibilité en pratique d'introduire dans la Dynamique Moléculaire des comportements physiques qui caractérisent la dynamique des électrons dans les métaux pour un coût raisonnable en temps de calcul.

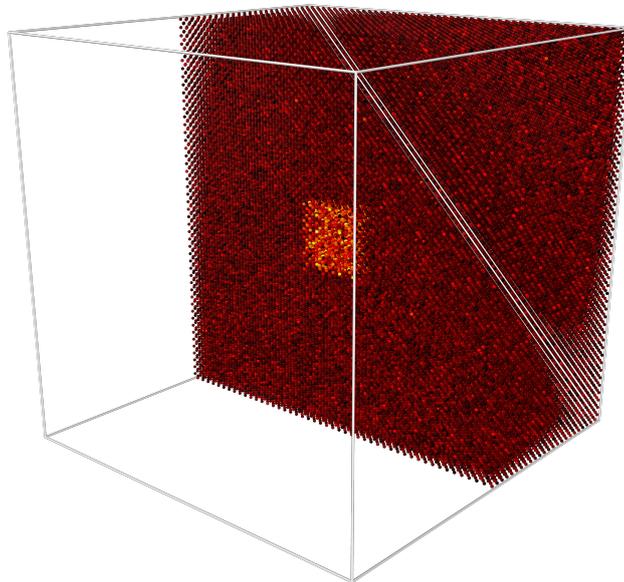
Title : Thermal diffusivity in metals : introduction of the electron-phonon coupling into atomistic simulations

Keywords : Molecular dynamics, Electron phonon-coupling, Heat diffusion, Solid state physics, Metals, Computational physics

Abstract : The fast heat diffusion is one essential property of metals. The possibility of modeling thermal transfer through the simulation method of Molecular Dynamics is examined. Although it is possible to account for the effects of electron density, this type of simulation usually does not consider the dynamics of free electrons, as advocated by the Born-Oppenheimer approximation. We employ the two-temperature model (TTM), developed by Anisimov et al. [Anisimov *et al.*, 1974], to account for electron-phonon coupling along high-energy material irradiations. Experimental thermoreflectance measurements involving femto-second laser irradiation of metals [Hopkins *et al.*, 2011] can be used to measure the electron-phonon coupling strength in metals. The results are interpreted using the TTM. In these experiments, the energy transfer occurs at a time scale of pico-seconds, which corresponds to the typical time scale of Molecular Dynamics simulations. However, since electron-phonon coupling is not accounted for in Molecular Dynamics simulations, it is in principle impossible to model thermoreflectance, as well as other properties related to electron-phonon

coupling such as electrical conductivity or heat diffusion. It is however possible to extend Molecular Dynamics by using Two-Temperature Molecular Dynamics (2TMD) proposed by Finnis, Agnew & Foreman [Finnis *et al.*, 1991], originally implemented in order to account for electronic stopping power in particule irradiations. To this extent, experimental thermoreflectance results at room temperature can be quantitatively reproduced [Malingre *et al.*, 2024], emphasising the ability of 2TMD to accurately reproduce energy exchanges between electrons and atomic lattice vibrations. An additional comparison is made between the heat diffusion of a thermal spike predicted by 2TMD [Finnis *et al.*, 1991] and various heat transfer laws (Fourier's law, hyperbolic models) [Qiu *et al.*, 1993; Sobolev, 2016] for several metals. The results obtained unravels the limits of 2TMD and the need for further developments to account for conduction electrons, as well as it emphasises the possibility in practice of introducing, at a reasonable computational cost, physical behaviours characterizing electron dynamics in metals into Molecular Dynamics simulations.

Diffusivité thermique dans les métaux : introduction du couplage électron-phonon dans les simulations atomistiques



Maxime Malingre

CEA/S2CM/SRMP - Section de Recherche en Métallurgie Physique

Direction : Laurent Proville

Université Paris-Saclay - CEA Paris-Saclay

Manuscrit soumis en vue de l'obtention du grade de

Docteur en physique

Promotion 2024

*Fresh air grips me
Rolling hills on far
The smell of the living
Awakens all I am*

— Between The Buried And Me - Life In Velvet

Remerciements

Si j'énonçais ici, après ces trois années de doctorat, tout ce que j'avais et peux encore avoir sur le coeur, ce serait probablement plus long que ce - relativement court - manuscrit de thèse.¹ Je remercierais la moindre once de positivité et de soutien qui m'a été apportée au cours de ces trois années qui n'ont pas été des plus quiètes ; je remercierais les plaisirs de ma vie, de la musique au sommeil en passant par la très importante cantine du CEA. Cependant, là n'est pas le but de cet avant-propos, je vais donc tâcher de minimiser le temps perdu par le lecteur.

Je tiens dans un premier temps à remercier lae SRMP dans son ensemble, les étudiants, les chercheurs, Rosabelle, pour leur accueil et pour la bienveillance singulière qu'ils font régner au laboratoire. Individuellement, je remercie premièrement Laurent, mon encadrant et directeur, pour son accompagnement tout au long de cette thèse, pour sa patience, et pour la qualité de ses réflexions me poussant à toujours plus de rigueur dans mon travail. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Luc pour sa présence, son accessibilité, sa compréhension, ses actions, pour toutes ces initiatives mises en place pour placer les étudiants du laboratoire - doctorants mais aussi stagiaires -, moi y compris, dans la position la plus confortable possible pour mener à bien leurs travaux. Je tiens également à remercier les chercheurs avec qui j'ai pu partager des discussions scientifiques éclairantes, Jean-Paul principalement, mais aussi Fabien, Cosmin et Thomas J., pour ne citer qu'eux, discussions m'ayant permis de résoudre mes problèmes à maintes reprises, même lorsqu'elles étaient informelles. Merci à eux pour leur patience et leur considération, malgré mes questions et incompréhensions parfois naïves.

Je ne peux pas écrire de remerciements sans en adresser aux personnes les plus proches, amies, amis, *et al.*, pour leur soutien sans faille. Merci de m'avoir supporté à chaque instant, tous autant que vous êtes, les copains de Blues à Rocky, les copains d'EREBE, Teddie, Jules, toutes les personnes rencontrées en cours de route durant ces longues et nombreuses années de vie étudiante. Je vais commencer par remercier ma famille qui est, de façon presque évidente, présente depuis le début et qui a dû péniblement voir progresser leur *Chouch'*, de manière un peu chaotique parfois, jusqu'à ce jour, en me donnant toutefois la possibilité d'évoluer dans des activités qui me rendent heureux, et de façon systématique. Arriver jusqu'à la thèse n'aurait également pas été

1. La blague est régulière au sein des doctorants, mais moi, mon manuscrit est vraiment court.

possible sans mes quelques camarades à la même passion et au même maillot, à commencer par Paul, Alexis et Razvan qui m'ont aidé à conserver un certain droit chemin durant les années de licence à Poitiers. En ce qui concerne les années suivantes, ma gratitude va à mes gars Gaspard, Jami, et à Riccardo, du master PAMMCO, sans qui je n'aurais pas surmonté les difficultés du diplôme de master - et j'en profite d'ailleurs pour les féliciter encore une fois pour l'obtention de leur thèse. Parmi celles et ceux avec qui nous avons pu nous croiser sur Paris une fois la thèse entamée, je remercie les copains du labo, Emile, Orane, Clovis, Thomas L., Thomas B., Arthur, encore une fois pour ne citer qu'eux, ainsi que Kenza, qui n'évoluait pas au sein de lae SRMP, mais avec qui nous nous sommes tout de même suivis depuis l'Université Lyon I jusqu'au CEA/ISAS. Je les remercie toutes et tous pour leur compagnie, y compris pour les moments totalement non-professionnels durant lesquels nous peinions malgré tout à parler d'autre chose que de calculs, de codes, de MET ou de papiers & conférences. Merci encore une fois à mes copains d'EREBE, Quentin, Clément, Hugo et Augustin - puisque cette fois je peux tous les citer. L'absence de cette - visiblement très prolifique - activité musicale menée de front avec ma thèse ne m'aurait probablement pas permis de garder la tête hors de l'eau. Merci à Sissou, Clément, Thibaut et les autres, de m'avoir, moyennant souvent *imperial pastry sour* et *long island*, apporté le bonheur supplémentaire que la musique et la physique n'ont pas pu apporter. Pour conclure, je tiens à adresser ma gratitude la plus profonde à Agathe, mon amoureuse, pour m'avoir apporté le bonheur que la musique, la physique, Sissou, Clément, Thibaut et les autres n'ont pas pu apporter. Les mots pour l'exprimer seront sans doute bien pauvres face au sentiment qu'ils tentent de représenter, mais je vais faire de mon mieux. Je ne sais pas si ton attention, ta présence, la confiance en moi que tu éprouves pour deux, ta douceur et ton indulgence ont été essentielles à ce qui est, pour moi, un accomplissement. Cependant, j'affirme avec certitude qu'elles m'ont permis de me surpasser dans les moments les plus difficiles, et qu'elles ont été une des raisons - parmi tant d'autres - de réaliser la chance que j'ai de t'avoir à mes côtés. Merci du fond du coeur.

En définitive, merci à toutes et tous, de m'avoir assisté, supporté, porté, aidé, compris, dans des contextes professionnels ou bien plus personnels. Si cette modeste thèse a pu être concrétisée, aboutie, chacun d'entre vous y a contribué ; et je m'exprime au passé pour n'évoquer que la période de la thèse qui est maintenant derrière moi, mais croyez bien que nous continuerons de fêter la vie autant que nous le pouvons.

Table des matières

Introduction	1
1 Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique	7
1.1 Théorie de la diffusion de chaleur dans les métaux	9
1.1.1 Généralités sur la chaleur dans les solides	9
1.1.2 Cas particulier des métaux	11
1.1.3 Interactions entre les électrons et le réseau : couplage électron-phonon	14
1.1.4 Equations de la chaleur	17
1.2 Méthodes de simulation à l'échelle atomique	22
1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	22
1.2.2 Modéliser la matière à partir des premiers principes : calculs <i>ab initio</i>	24
1.2.3 Modélisation aux échelles supérieures : Dynamique Mo- léculaire et Monte-Carlo Cinétique	25
1.2.4 Modéliser le transfert thermique à l'échelle atomique .	26
2 Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni	29
2.1 Expériences de mesure du couplage électron-phonon	31
2.1.1 Principe et théorie de la thermoréfectance de films minces métalliques	31
2.1.2 Description du montage expérimental des mesures de thermoréfectance	33
2.2 Etude des résultats expérimentaux avec le Modèle à Deux Températures	36
2.2.1 Résolution des équations du Modèle à Deux Températures	36
2.2.2 Résultats & discussions	40
2.3 Modélisation des expériences de thermoréfectance par Dyna- mique Moléculaire à Deux Températures	44
2.3.1 Principe de la Dynamique Moléculaire classique	44
2.3.2 Contrôler la température dans les simulations de dyna- mique moléculaire : thermostat de Langevin	48
2.3.3 Au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer : Dy- namique Moléculaire à Deux Températures	50

Table des matières

2.3.4	Application aux expériences de thermoréfectance . . .	55
2.3.5	Résultats & discussions	60
2.4	Conclusion du chapitre	68
3	Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées	71
3.1	Théorie de la diffusion thermique en 1D dans les métaux . . .	73
3.1.1	Comparaison entre la loi de Fourier et le Modèle à Deux Températures	73
3.1.2	Modèles actualisés pour la diffusion de la chaleur . . .	84
3.2	Représentation précise des échanges d'énergie thermique dans les métaux à l'échelle atomique	93
3.2.1	Correction du MDT standard : Modèle à Deux Température à l'échelle atomique	93
3.2.2	Diffusion de la chaleur à trois dimensions par simulations de Dynamique Moléculaire à Deux Températures modifiée	99
3.2.3	Résultats & discussions	106
3.3	Conclusion du chapitre	113
	Conclusion générale	117
	Annexes	
A	Solutions analytiques aux équations de chaleur	125
A.1	Solution analytique pour la température calculée à partir de la loi de Fourier	127
A.2	Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures	129
A.2.1	Détermination de la solution	129
A.2.2	Relation de dispersion : détermination du point d'inflexion	130
A.3	Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures modifié	132
	Bibliographie	137

Introduction

La réponse d'un système à une perturbation thermique varie d'un matériau à l'autre. Parmi les matériaux, les métaux se démarquent par leurs propriétés remarquables de conductivité thermique et électrique : ces deux propriétés sont liées. Leur capacité à mieux transporter l'énergie thermique et électrique est attribuée à la mobilité de leurs électrons. La structure électronique des métaux est constituée d'électrons de coeur qui sont fortement liés au noyau atomique d'une part, et d'**électrons libres** d'autre part. Ces derniers sont situés dans une bande d'énergie plus élevée, appelée bande de conduction, et peuvent facilement circuler à travers le solide sans être assignés spécifiquement à un atome. Compte tenu de ces propriétés de structure électronique, ce sont les électrons libres qui, par leur mobilité et leur capacité à transporter de l'énergie, sont responsables de la conductivité électrique et thermique dans les métaux. C'est pour cette raison que les métaux sont dotés à la fois d'une bonne conductivité thermique et électrique, comme c'est le cas de l'or (Au) ou du cuivre (Cu) et que dans ces cas précis, la conductivité thermique liée aux phonons est négligeable. Ainsi, la compréhension à l'échelle atomique des échanges d'énergie au sein du nuage électronique, mais aussi des échanges d'énergie entre les électrons et les vibrations atomiques est cruciale pour expliquer les mécanismes de transport de l'énergie thermique à l'échelle de l'atome dans les métaux.

Pour modéliser la matière à l'échelle atomique, la simulation de **dynamique moléculaire** (DM) est un outil avantageux. Elle permet de calculer la dynamique de systèmes comportant un grand nombre d'atomes sur des échelles de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs nanosecondes [1]. Il est ainsi possible de modéliser les propriétés thermodynamiques et mécaniques des matériaux. Elle est par exemple utilisée pour étudier la formation et la cinétique de défauts ponctuels [2] mais aussi de défauts plus étendus comme les dislocations [3, 4]. Comprendre la dynamique de ces défauts permet d'examiner de nombreux phénomènes survenant à de plus grandes échelles en physique des matériaux, comme ont pu le faire Chandra *et al.* pour le comportement de la croissance de fissures [5]. Les capacités de la DM sont donc utiles pour le traitement de processus complexes survenant dans les métaux ou dans leurs alliages de diverses natures. Cependant, les simulations de DM standard reposent sur un principe fondamental. Le champ de force interatomique est déterminé à partir de l'hypothèse que les électrons de valence des métaux relaxent instantanément leur excès d'énergie par rapport au niveau de Fermi en fonction des positions atomiques, tel que le préconise l'**approximation de Born-Oppenheimer** [6, 7]. Ainsi, à chaque pas de temps de simulation, les électrons retrouvent

instantanément leur état fondamental. Les excitations électroniques ne sont pas prises en compte dans ces simulations malgré leur implication dans la conductivité thermique des métaux. Les effets de la conductivité des métaux sont donc absents de ces simulations. Les limites de cette approximation ont par ailleurs été montrées expérimentalement par l'étude de Ziegler *et al.* [8] montrant qu'un atome de Fe se déplaçant à travers un cristal α -Fe perd une part d'énergie non-négligeable en faveur des électrons. Les propriétés de la conductivité électrique et du transfert thermique des métaux sont en dehors du domaine d'application de l'approximation de Born-Oppenheimer puisqu'elles sont étroitement liées à la dynamique des électrons [9].

Les limites imposées par l'approximation de Born-Oppenheimer ont motivé le développement de simulations de DM qui puissent tenir compte des échanges d'énergie entre les électrons de conduction et les phonons [10, 11], appelées **Dynamique Moléculaire à Deux Températures** (DM2T) établi sur la base des équations du Modèle à Deux Températures élaboré par Anisimov *et al.* [12]. Le développement d'une telle méthode est initialement destiné à étudier les cascades de déplacements atomiques pour des irradiations d'énergie élevée, proches du point de fusion, telles que celles observées lors de l'irradiation de solides [13] ou de l'ablation laser de surfaces [14]. En ce qui concerne les études menées à température ambiante ou inférieure, l'échange d'énergie entre les électrons et les vibrations du réseau atomique est négligé dans la DM standard. Cependant, les résultats expérimentaux de glissement de dislocations dans des métaux tels que Al, Nb et Pb [15-17] ont montré que les effets électroniques pouvaient impacter le mouvement des défauts cristallins à des énergies plus basses que celles mises en jeu lors de l'irradiation des métaux avec des particules à haute énergie. La théorie de Barden-Cooper-Schrieffer portant sur la supraconductivité dans les métaux [18] montre que le couplage électron-phonon peut être impliqué à basse température dans la conductivité des métaux.

Un élément important de la modélisation au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer est le couplage électron-phonon qui détermine les échanges d'énergie entre les électrons et les vibrations du réseau atomique. L'intensité du couplage électron-phonon peut être déterminée à partir de **mesures expérimentales de thermoréfectance**, qui utilisent l'irradiation par laser pulsé de lames minces métalliques [19]. L'irradiation laser permet d'exciter sélectivement les électrons, plaçant le métal dans un état hors équilibre. Cela implique un transfert de chaleur du nuage électronique excité vers les phonons. L'analyse des résultats expérimentaux permet d'évaluer précisément la constante de couplage électron-phonon à température ambiante par ajustement des courbes expérimentales via le Modèle à Deux Températures [12]. Nous avons étudié plusieurs de ces expériences pour établir une comparaison entre les résultats des expériences de thermoréfectance, et les prédictions obtenues par simulations de DM2T. Nous nous intéressons principalement à deux expériences, menées par Hopkins *et al.* dans l'or (Au) [20] et par Caffrey *et al.* [21] dans le nickel (Ni). Notre étude est limitée à l'utilisation de la

Introduction

DM2T, malgré la proposition récente de méthodes plus élaborées [22, 23]. Ce choix est essentiellement motivé par la simplicité relative au couplage électron-phonon de la DM2T où la seule valeur de la constante de couplage électron-phonon est nécessaire pour l'exécution des calculs. Les méthodes concurrentes reposent sur une définition plus complexe du couplage électron-phonon. Par exemple, le *nonthermal lattice model* (modèle de réseau atomique athermique) [22] introduit un couplage électron-phonon qui varie en fonction de la branche de phonons qui est concernée. Ces méthodes constituent des améliorations significatives de la DM2T. Cependant, même les expériences de thermoréfectance et la majeure partie des alternatives expérimentales permettent uniquement de déterminer la constante de couplage électron-phonon, sans connaissance de ses variations en fonction des fréquences de phonons. L'utilisation de valeurs expérimentales du couplage électron-phonon, qui sont constantes, dans un modèle de DM amélioré ne permet pas de tenir compte des éventuelles variations des interactions électron-phonon.

La faible épaisseur des lames minces permet de négliger dans beaucoup de cas la diffusion thermique perpendiculaire au plan de la lame. De plus, les échelles de distances des atomes sont négligeables devant celles des spots laser induits lors de l'irradiation de lames minces. Sous l'hypothèse d'une diffusion spatiale de chaleur est négligeable, et puisque les calculs de DM d'une façon générale sont développés pour l'étude de systèmes physiques à l'échelle atomique, les irradiations laser étudiées par DM sont modélisées avec des systèmes spatialement homogènes. Dans le cas d'irradiations de matériaux de plus grande dimension, la diffusion thermique perpendiculaire à la surface irradiée est à prendre en compte [24, 25]. La suite des travaux de cette thèse est consacrée à la **diffusion spatiale de la chaleur** et aux interactions électron-phonon sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen électronique. La loi de Fourier fait office de référence en ce qui concerne la diffusion de la chaleur dans l'espace. Avec l'émergence d'études menées sur des systèmes de plus en plus petits à des échelles de temps de plus en plus petites, des **limites de l'applicabilité** de la loi de Fourier ont été soulignées [26-28]. Nous avons également mis en lumière de telles limites concernant le Modèle à Deux Températures de Anisimov *et al.*. Etant données ces limites, les modèles analytiques plus modernes sont examinés [29, 30] et leurs limites physiques sont également discutées. D'une manière générale, la diffusion spatiale à l'échelle atomique est une question qui n'a pas été suffisamment prise en considération dans le développement des modèles analytiques jusqu'à aujourd'hui. Un **nouveau modèle analytique**, adapté à l'étude de la diffusion des inhomogénéités thermiques dans les métaux à l'échelle atomique, est donc proposé. Celui-ci est fondé sur la prise en compte des collisions entre les électrons et le réseau atomique sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen électronique et en-deçà. Les techniques de simulation atomistique ont également été améliorées, en ce sens, par la proposition d'une implémentation du nouveau modèle dans le code de DM2T. Les résultats obtenus avec le code de DM2T modifiée sont conformes aux résultats obtenus avec le modèle

Introduction

théorique sur les exemples qui sont explorés et permettent les incohérences physiques soulignées dans les résultats d'autres modèles.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte fondamental de la diffusion de chaleur dans les métaux. La dynamique du réseau cristallin et les principes fondamentaux du modèle des électrons libres développé par Drude et Sommerfeld [9, 31] sont présentés. Ces outils sont utiles à la compréhension de la nature des interactions électron-phonon et des modèles simples d'équation de chaleur qui sont présentés également. La fin du chapitre présente les méthodes de simulations généralement utilisées pour modéliser la matière à l'échelle de l'atome. Les méthodes décrites sont confrontées à la nécessité d'aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des expériences de mesure du couplage électron-phonon et à leur modélisation par DM2T. Ce chapitre permet une première approche des interactions électron-phonon à l'échelle atomique, dans le cas de systèmes homogènes. Cette approche concerne autant la compréhension des expériences via les modèles analytiques du couplage électron-phonon que l'étude de la possibilité pour les techniques de simulations de reproduire la phénoménologie du couplage électron-phonon. Le dernier chapitre est consacré à l'étude des interactions électron-phonon à l'échelle atomique et a fortiori à l'étude de la diffusion de chaleur dans les systèmes inhomogènes, en particulier pour des inhomogénéités de taille comparable au libre parcours moyen électronique.

Introduction

1

Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

Sommaire

1.1	Théorie de la diffusion de chaleur dans les métaux	9
1.1.1	Généralités sur la chaleur dans les solides	9
1.1.2	Cas particulier des métaux	11
1.1.3	Interactions entre les électrons et le réseau : cou- plage électron-phonon	14
1.1.4	Equations de la chaleur	17
1.2	Méthodes de simulation à l'échelle atomique . . .	22
1.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	22
1.2.2	Modéliser la matière à partir des premiers principes : calculs <i>ab initio</i>	24
1.2.3	Modélisation aux échelles supérieures : Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo Cinétique	25
1.2.4	Modéliser le transfert thermique à l'échelle atomique	26

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

1.1 Théorie de la diffusion de chaleur dans les métaux

1.1.1 Généralités sur la chaleur dans les solides

Dans les solides cristallins, les atomes sont disposés de façon cohérente et ordonnée formant un **réseau atomique**. Cette disposition est une conséquence de la nature des liaisons chimiques formées par les interactions entre les atomes. A $T = 0$ K, chaque atome occupe une position d'équilibre. A $T > 0$ K et dans le cas d'une température homogène, les atomes sont mis en mouvement dans des directions aléatoires et l'énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température. Les atomes ne sont plus à leur positions d'équilibre mais sont toujours soumis aux interactions avec les autres atomes. Ils sont retenus autour de leur site atomique par les interactions avec leur environnement et oscillent autour de leur position d'équilibre avec une amplitude relative à la température du système. Classiquement, le réseau atomique est représenté de façon simplifiée par un ensemble de masses liées entre elles par des ressorts, comme le montre le schéma dans le cas d'un réseau monoatomique¹ en deux dimensions (Fig. 1.1).

Si l'augmentation de température est inhomogène et concerne uniquement une région du système, un groupe d'atomes est mis en mouvement et les atomes en dehors de cette région restent immobiles. Cette configuration correspond à un point chaud dans un solide. Les atomes appartenant au même système et aucun n'étant isolé, le système est hors équilibre et une onde mécanique de déformation du réseau se propage. La propagation de la chaleur sous forme d'onde mécanique due aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre est un des mécanismes microscopiques sous-tendant le transfert thermique macroscopique dans les solides, i.e. la conduction thermique. La perturbation créée par la vibration d'un atome autour de sa position d'équilibre se propage de proche en proche à travers le solide et crée des oscillations collectives du réseau atomique. Ces oscillations sont appelées **phonons**. Durant la relaxation du système, les oscillations des atomes s'homogénéisent au sein du solide. L'énergie cinétique est distribuée parmi les atomes et une onde de chaleur se propage. Les phonons caractérisent l'onde résultant de la perturbation mais ils peuvent être traités comme des corpuscules à partir du formalisme de la mécanique quantique. La mécanique quantique décrit le comportement de la matière et des particules à très petite échelle par des lois différentes des lois macroscopiques (dites « classiques »).

Une description quantique est nécessaire pour définir correctement la capacité calorifique du réseau, notée C_l [31]. Elle est la grandeur caractéristique

1. réseau constitué d'un seul type d'atome

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

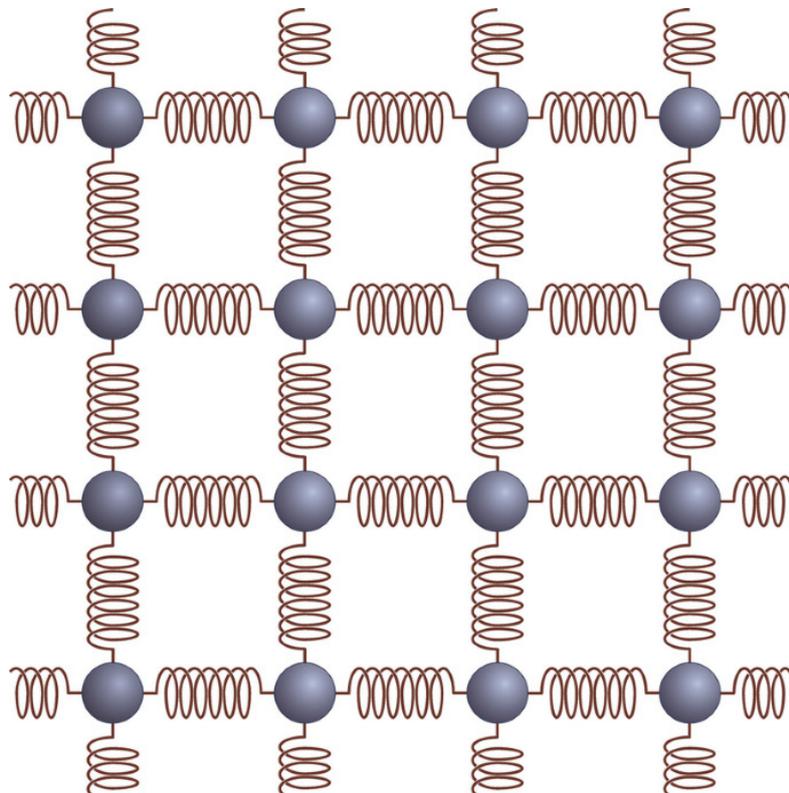


Figure 1.1 – Représentation schématique d'un réseau monoatomique à deux dimensions par un réseau de sphères identiques reliées par des ressorts identiques. Les sphères sont dans une configuration d'équilibre où elles sont toutes à égale distance les unes par rapport aux autres. La configuration d'équilibre est définie par les interactions harmoniques associées aux ressorts. Figure extraite de Böer *et al.* [32].

d'un système (ici, le réseau atomique) qui décrit la réponse du matériau à une perturbation thermique. Elle peut être définie comme l'énergie nécessaire à fournir au système pour accroître sa température de 1 K ou, d'une autre manière, comme la capacité d'un système à émettre ou à absorber de la chaleur lorsque sa température varie. La capacité calorifique, dans le cas du réseau, caractérise l'activité vibratoire du réseau à une échelle plus grande que celle des atomes. La loi de Dulong et Petit, émergeant de la description classique des oscillations du réseau, prévoit une capacité calorifique constante $C_p = 3Nk_B$, où k_B est la constante de Boltzmann et N le nombre d'atomes dans le réseau. Or, pour des températures généralement inférieures à la température ambiante, les observations expérimentales prévoient une décroissance de cette capacité calorifique en fonction de T . L'analyse des oscillations du réseau atomique par les lois quantiques prévoit une discrétisation des fréquences de vibrations accessibles pour les atomes du réseau, c'est-à-dire la discrétisation des niveaux d'énergie accessibles aux phonons en quanta d'énergie. A haute température, tous les modes de phonons sont excités, jusqu'au plus haut niveau d'énergie

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

accessible. En revanche, si la température décroît en-dessous d'une certaine valeur, la théorie classique n'est plus applicable. Certains états de vibration deviennent inaccessibles. On dit que certains modes de phonons gèlent. La contribution énergétique des vibrations du réseau est alors moindre, faisant décroître la capacité calorifique. La température qui définit la limite entre le régime classique (pour lequel la loi de Dulong et Petit est vérifiée) et le régime quantique est la **température de Debye**, notée θ_D . Elle est liée au plus haut niveau d'énergie accessible pour un phonon $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$. Pour des températures $T < \theta_D$, les effets quantiques des phonons doivent être pris en compte. Les températures mises en jeu dans le contexte de notre étude sont au minimum de l'ordre de θ_D . Dans un tel cadre, la loi de Dulong et Petit est valide [9, 31].

1.1.2 Cas particulier des métaux

Parmi les solides, les métaux sont connus pour avoir des propriétés de conductivité thermique et électrique qui se démarquent des autres matériaux. Par exemple, à température ambiante, l'or a une conductivité thermique $\kappa_{\text{Au}} = 317 \text{ W/m/K}$. En comparaison, du verre de quartz (SiO_2) a une conductivité thermique $\kappa_{\text{quartz}} = 1.4 \text{ W/m/K}$ et celle d'un cristal de sel NaCl est de $\kappa_{\text{NaCl}} = 5.4 \text{ W/m/K}$. Cette différence remarquable est due au fait que, dans les métaux à l'état solide, l'activité du réseau décrite par la diffusion des phonons liée aux interactions phonon-phonon n'est pas le processus prédominant pour la conduction thermique.

Les électrons sont organisés en couches électroniques autour du noyau atomique représentant différents niveaux d'énergie. Une couche électronique comporte plusieurs états d'énergie de l'électron, distincts. Le principe d'exclusion de Pauli proscrit l'occupation d'un même état par deux électrons. La répartition des électrons au sein des couches électroniques suit des règles de remplissage communes à tous les éléments chimiques. Pour un atome quelconque, les électrons complètent les états d'énergie disponibles de façon croissante en commençant par l'état d'énergie la plus faible. Quand il n'y a plus d'état disponible sur une couche électronique, l'électron occupe un état au sein de la couche d'énergie supérieure. Ainsi, selon le nombre d'électrons de l'atome, le niveau d'énergie le plus haut occupé par le dernier électron sera plus ou moins haut. Selon ce principe, tout atome possède une structure électronique propre organisée en couches électroniques pleines, comportant des **électrons de coeur**, et d'une dernière couche, appelée **couche de valence**, occupée par les **électrons de valence**. C'est cette couche qui comporte généralement des états électroniques vacants². Dans les métaux en particulier, les électrons de coeur sont fortement liés au noyau et les électrons de la couche de valence le sont peu. La conséquence directe sur le comportement

2. ce n'est pas le cas dans les gaz nobles pour lesquels la dernière couche électronique est remplie

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

des électrons de valence est la possibilité d'être facilement délocalisés et d'être considérés comme circulant librement dans le métal.

Partant de ce constat et à partir de propriétés macroscopiques de conductivité observées expérimentalement, le **modèle de Drude** est destiné à l'étude de la conductivité électrique et thermique dans les métaux. Les électrons sont considérés comme un ensemble de charges mobiles se comportant comme un gaz, en mouvement à travers le métal composé d'ions, qui correspondent aux noyaux atomiques fixes dépourvus de leurs électrons de valence. La dynamique des électrons libres est décrite à partir de quatre hypothèses :

- l'interaction entre les électrons du gaz d'électrons est négligée : ils sont dits indépendants et ont une trajectoire rectiligne uniforme en l'absence de perturbation extérieure,
- les électrons peuvent entrer en collision avec les ions, le temps moyen entre deux collisions est appelé temps de relaxation noté τ_e et la probabilité pour un électron de subir une collision pendant le temps dt est notée dt/τ_e ,
- à la survenue d'une telle collision, la trajectoire de l'électron est modifiée, mais les électrons n'interagissent pas avec les ions entre deux collisions : ils sont dits libres,
- après la collision, la nouvelle valeur de vitesse de l'électron dépend uniquement de l'énergie cinétique de l'ion ayant subi la collision, et non de la vitesse de l'électron avant la collision.

Ces hypothèses de travail [9] de Drude permettent d'attribuer aux électrons un principe de diffusion qui peut dépendre de la distribution d'énergie des électrons mais également des perturbations extérieures au système métallique étudié, comme un gradient de température ou un champ électrique extérieur. Cependant, à partir de ces seules hypothèses sur les métaux, le gaz d'électrons libres est considéré comme un gaz classique. Cela implique principalement : (i) l'énergie du gaz d'électrons libres est nulle à température nulle, de la même manière que l'énergie cinétique de chaque particule d'un gaz classique est nulle ; (ii) à l'état fondamental à $T = 0$ K, tous les électrons occupent un état d'énergie qui correspond à une énergie cinétique nulle ; (iii) la distribution des vitesses électroniques selon ce modèle correspond à une distribution de Maxwell-Boltzmann, variant avec la température. Or les propriétés quantiques des électrons doivent être prises en compte notamment dans l'étude de leur dynamique. C'est pourquoi Sommerfeld a apporté une contribution significative aux hypothèses du modèle de Drude pour empêcher l'occupation simultanée d'un même état électronique par deux électrons distincts. Ces hypothèses permettent d'élaborer le modèle connu sous le nom de **modèle des électrons libres** [9].

En se plaçant dans un système à température nulle ($T = 0$ K), aucun électron n'est excité mais tous les électrons ne peuvent pas simultanément occuper l'état d'énergie le plus bas à cause du principe de Pauli. De plus, les électrons sont des particules quantiques et la théorie quantique implique une

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

discrétisation des niveaux d'énergie. Ainsi, si un électron occupe l'état d'énergie minimale, un électron différent, qui était supposé occuper ce même état d'après les hypothèses classiques du modèle de Drude, occupera le niveau d'énergie suivant correspondant à une énergie supérieure d'un quantum d'énergie. Bien que les lois classiques et quantiques ne prédisent pas le même état fondamental, il reste nécessaire que, à $T = 0$ K, la configuration des états d'énergie soit minimale. Les niveaux d'énergie sont occupés successivement à partir du plus faible en ne laissant aucun état d'énergie vacant entre deux occupations électroniques. Ce principe implique qu'à l'état fondamental, la majorité des électrons ont une énergie non-nulle. Le niveau d'énergie le plus haut atteint après ce processus de remplissage est appelé **énergie de Fermi** notée \mathcal{E}_F , ou **niveau de Fermi**. Elle est variable en fonction du système considéré puisqu'elle dépend notamment du nombre d'électrons qui gravitent autour du noyau pour un élément donné. Par exemple, il est reporté que les énergies de Fermi de l'or pur Au et du cuivre pur Cu, dont les propriétés de conductivité thermique sont étudiés dans les chapitres suivants, valent respectivement $\mathcal{E}_F(\text{Au}) = 5.53$ eV et $\mathcal{E}_F(\text{Cu}) = 7.0$ eV.

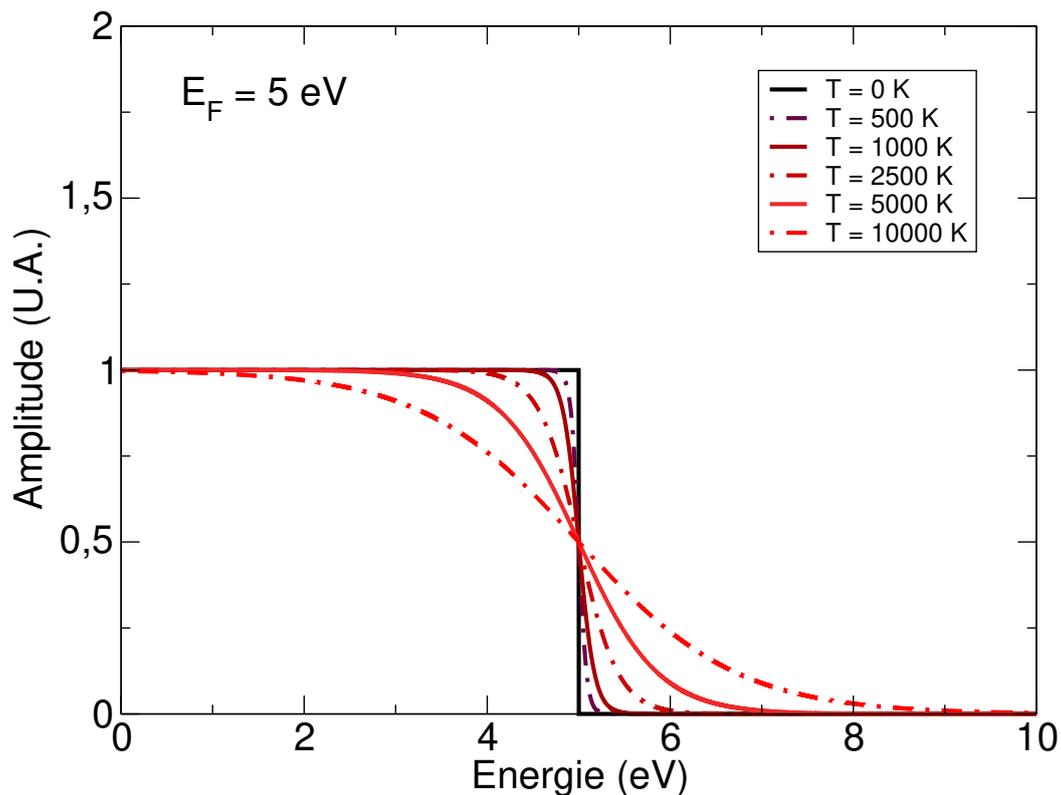


Figure 1.2 – Evolution de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_{\text{FD}}(\mathcal{E}, T)$ en fonction de l'énergie \mathcal{E} et pour plusieurs valeurs de température T dans le cas d'un système de fermions dont l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F vaut 5 eV.

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

Plusieurs approches existent pour déterminer la distribution de probabilité des états électroniques en fonction de l'énergie, détaillées dans le livre de Ashcroft & Mermin [9] et de Ziman [33] notamment. Les deux approches considèrent la statistique des électrons libres en estimant que la probabilité d'occupation de deux états distincts est égale, et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli. Avec les hypothèses du modèle des électrons libres, la probabilité que l'orbitale d'énergie \mathcal{E} soit occupée par un électron à la température T est donnée par :

$$f_{\text{FD}}(\mathcal{E}, T) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/k_B T} + 1}. \quad (1.1)$$

Cette fonction est appelée **fonction de distribution de Fermi-Dirac**. Les fermions obéissent à la statistique définie par cette distribution. Elle varie en fonction de la température et rend compte des effets de la température sur les excitations du gaz d'électrons libres. Comme le montre le graphe de la fonction pour différentes températures (Fig. 1.2), à température nulle, tous les états en-dessous du niveau de Fermi sont occupés. C'est pourquoi leur probabilité d'occupation vaut 1. Tous les états d'énergie supérieure sont vacants. En supposant une augmentation de la température du système ($T > 0$ K), l'énergie cinétique du gaz d'électrons libres augmente. Les électrons du gaz d'électrons sont en moyenne plus excités qu'à température nulle et des états d'énergie supérieure au niveau de Fermi ont une probabilité non-nulle d'être occupés, contrairement au cas à $T = 0$ K. Comme le décrit le graphe de la fonction pour $T \neq 0$, plus la température est élevée, plus il est probable pour un électron d'occuper un état d'énergie supérieure au niveau de Fermi.

1.1.3 Interactions entre les électrons et le réseau : couplage électron-phonon

Dans un métal, en l'absence de perturbation extérieure, l'énergie cinétique des électrons libres est distribuée au sein du gaz de particules conformément à la distribution de Fermi-Dirac (Sec. 1.1.2). Les normes des vecteurs vitesse sont définies par la température du métal mais leurs directions sont désordonnées. Pour un électron, la probabilité d'avoir une vitesse orientée dans une direction ou dans une autre est la même. La vitesse moyenne des électrons est donc nulle, produisant une densité de champ électrique nulle. Si le système est perturbé par un champ électrique, la densité de courant \vec{j} est proportionnelle au champ électrique appliqué \vec{E} telle que $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ où σ est la conductivité électrique macroscopique. En conséquence, les trajectoires des électrons libres sont orientées dans le sens opposé au champ [9]. Si le champ électrique est suffisamment important, la conductivité thermique électronique seule ne suffit pas à diffuser l'énergie au sein du système électronique [34]. Un excédent d'énergie se forme et perturbe la densité d'états électroniques qui n'est plus dans une configuration d'énergie minimale : le système électronique est hors d'équilibre. Ce sont les interactions électron-électron qui permettent au système

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

de retrouver un état d'équilibre. Ce processus dure quelques femtosecondes. La compréhension des interactions électron-électron [35] nécessite d'aller au-delà du modèle des électrons libres puisque celui-ci présuppose que les électrons sont indépendants et n'interagissent pas entre eux. Dans cette étude, nous ne nous intéresserons au plus qu'à la durée de ces interactions et à leur conséquence plutôt qu'à leur essence.

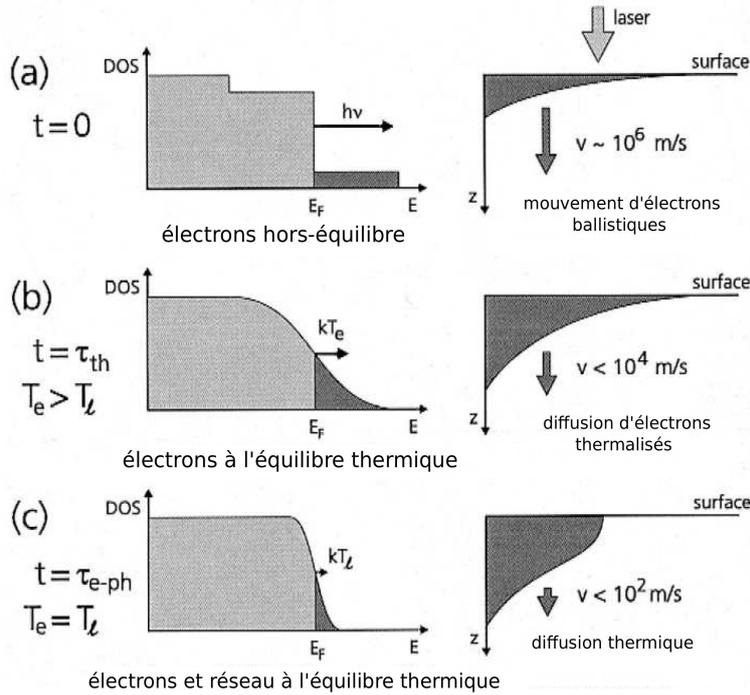


Figure 1.3 – Représentation schématique de l'évolution de la densité d'états d'énergie électroniques (DOS pour *Density Of States*) au cours d'une irradiation laser dans la direction z à la surface d'un métal. τ_{th} est ici le temps de relaxation électronique, et τ_{e-ph} est le temps de relaxation électron-phonon. $h\nu$ est l'énergie associée aux photons du laser incident. Extrait et traduit de Hohlfeld *et al.* [36].

L'équilibre local électronique est atteint lorsque la distribution d'énergie retrouve la forme d'une distribution de Fermi-Dirac, qui correspond à la distribution qui minimise l'énergie du système électronique, comme c'était le cas avant la perturbation du système (Fig. 1.3). Cependant, puisque de l'énergie est fournie aux électrons, la distribution des états d'énergie ne peut pas être identique à la distribution d'états initiale. La moyenne de l'énergie cinétique des électrons est plus élevée, comme si le système électronique avait été chauffé. Certains états qui étaient occupés en-deçà du niveau de Fermi sont maintenant vacants et un plus grand nombre d'états au-dessus du niveau de Fermi est occupé. Il y a un étalement de la fonction de distribution en fonction

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

de la température. La nouvelle densité d'états décrit un état d'équilibre qui correspond à une distribution de Fermi-Dirac plus étalée, associée à une température plus haute que la température initiale du système $f_{\text{FD}}(\mathcal{E}, T_e)$, où la nouvelle température T_e appelée **température électronique** [37] caractérise le degré d'excitation du système électronique. L'étalement de la densité d'états électronique est proportionnel à la température (Fig. 1.3). La notion de température électronique est couramment utilisée dans la physique des plasmas [38, 39], pour laquelle elle décrit également l'excitation du gaz d'électrons.

Cependant, les interactions électron-électron se déroulent sur un temps trop court pour que le réseau et les électrons puissent interagir. Les atomes du réseau n'absorbent pas d'énergie dans ce processus. La température qui est déterminée par l'agitation thermique, et par l'activité des phonons, correspond toujours à la température initiale du système appelée température du réseau ou température atomique notée T_l . Si les électrons sont suffisamment excités, de grandes disparités peuvent exister entre les deux températures. La différence entre T_e et T_l cause dans ce cas un déséquilibre entre les deux sous-systèmes, les électrons et le réseau formant deux sous-systèmes d'un même système d'un point de vue thermodynamique. Une énergie cinétique élevée au sein du gaz d'électrons provoque un transfert d'énergie plus important lors des collisions avec les noyaux atomiques. A l'inverse, une déformation du réseau causée par un électron peut affecter l'état d'un autre électron, ce qui peut affecter l'état de la structure électronique. Ce type d'interaction est significative dans la théorie de la supraconductivité [31, 40]. Puisque les deux sous-systèmes ne sont pas indépendants, de l'énergie est échangée entre les électrons et le réseau jusqu'à ce que l'état d'**équilibre électron-phonon** soit atteint (Fig. 1.3).

Dans le cas où le système électronique seul est excité de sorte que $T_e > T_l$, l'énergie cinétique de l'électron est plus élevée que l'énergie cinétique des atomes. Si un atome subit une collision, l'électron lui fournit de l'énergie cinétique et l'atome est déplacé de sa position d'équilibre. La perturbation mécanique provoquée par l'agitation du réseau est caractérisée par un vecteur d'onde \vec{q} . La réponse du réseau à cette perturbation correspond à une fréquence ω qui dépend directement du vecteur d'onde et à une énergie $\hbar\omega$. Dans cet exemple simple, par conservation de l'énergie, l'énergie du phonon est l'énergie fournie par l'électron. La loi de conservation s'écrit d'après Ginzburg et Shabanskii [34] :

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} = \pm\hbar\omega, \quad (1.2)$$

où v_1 et v_2 sont les normes de la vitesse de l'électron avant et après la collision respectivement, $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon.

La grandeur qui encapsule l'ensemble des interactions moyennes entre les électrons de conduction et le réseau atomique est la constante de couplage électron-phonon, notée G . Les échanges d'énergie mis en jeu lors des interactions électron-phonon dépendent des niveaux électroniques accessibles aux électrons et des différentes branches de phonon. La constante de couplage ne

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

décrit pas en détail cette dépendance. Elle constitue cependant une bonne première représentation des échanges d'énergie entre les électrons de conduction et le réseau. Elle peut être calculée numériquement à partir de méthodes dites *ab initio*. Ces méthodes donnent accès à la variation des échanges d'énergie en fonction des différentes fréquences de phonon, fournissant une description plus précise des interactions électron-phonon [41]. Cependant, il est possible de déterminer la valeur de la constante de couplage G expérimentalement. Parmi les divers montages expérimentaux utilisés pour la mesure du couplage électron-phonon, la plupart ne permet pas de capturer la dépendance en fréquence ou en énergie des interactions entre électron et réseau. Une majeure partie des mesures est réalisée à partir de méthodes pompe-sonde, un montage dans lequel les électrons du matériau sont excités de façon sélective par un laser et l'information du matériau est sondée par un second laser. C'est l'évaluation de l'excitation électronique qui diffère d'une méthode à une autre. A titre d'exemple, la méthode de Fann *et al.* [42] sonde la densité d'états électronique en mesurant l'énergie des électrons émis par effet photoélectrique. Groeneveld *et al.* [43] utilise la résonance d'un plasmon de surface dont la dissipation excite le nuage d'électrons libres et l'excitation électronique est évaluée par mesure du temps de relaxation électronique à différentes températures. D'autres types de méthode, plus fréquemment utilisées, lient plus simplement la variation de transmittivité ou de réflectivité (selon le matériau sondé et sa géométrie) aux variations de température électronique et de réseau.

La constante de couplage électron-phonon n'est pas directement mesurable. Les mesures expérimentales sont ajustées avec des modèles théoriques comme celui de Kaganov *et al.* [37] et Anisimov *et al.* [12]. C'est pourquoi il est difficile de dissocier les contributions des différents modes de phonons dans les études expérimentales. Une technique plus récente permet cependant de définir une valeur expérimentale du couplage électron-phonon en fonction de l'énergie des phonons. Celle-ci consiste en la photoexcitation des électrons comme pour les méthodes précédentes, mais le spectre des phonons est sondé pendant la relaxation du système [44, 45] par diffusion inélastique résonante de rayons X (ou RIXS pour *Resonant Inelastic X-ray Scattering*). Les spectres obtenus donnent une idée plus précise des contributions énergétiques au couplage électron-phonon. Ce type de méthode reste cependant peu employé actuellement.

1.1.4 Equations de la chaleur

La température est une grandeur statistique qui rend compte de l'activité des constituants de la matière à l'échelle microscopique. Elle est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des particules $\bar{E}_c = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2}$ où m_i et v_i sont respectivement la masse et la vitesse de la particule i et N est le nombre de particules. C'est une mesure macroscopique de l'agitation des particules, aussi appelée **agitation thermique**. La diffusion thermique est la variation

1. *Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique*

de la distribution spatiale du champ de température d'un système au cours du temps, provoquée par un déséquilibre d'énergie thermique. Pour décrire la propagation de l'énergie thermique au sein d'un système, Fourier associe la variation temporelle du champ de température à sa variation spatiale [46], de sorte que, à une dimension (1D) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1.3)$$

où α est le coefficient de diffusion, variant en fonction du système étudié. Cette équation est appelée **équation de Fourier** ou **loi de Fourier**. C'est une loi phénoménologique dont le seul paramètre est le coefficient de diffusion. Elle est constituée d'une équation de diffusion **parabolique** de la température. La conductivité thermique et la capacité calorifique à la fois du réseau atomique et des électrons sont inclus dans ce paramètre, tel que :

$$\alpha = \frac{\kappa}{C} \quad (1.4)$$

$$C = C_e + C_l \quad (1.5)$$

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l, \quad (1.6)$$

où κ et C sont respectivement la conductivité thermique totale et la capacité calorifique totale du matériau [9, 47]. κ est la somme des contributions à la conductivité thermique. Il a été montré que la propagation des phonons contribuait à la diffusion de l'énergie thermique, mais que la contributions des électrons était bien plus élevée. Il est alors naturel de séparer les contributions en une conductivité thermique électronique κ_e et une conductivité thermique du réseau κ_l . Suivant le même raisonnement pour la capacité calorifique C , C_e est la capacité calorifique électronique et C_l est la capacité calorifique du réseau.

Dans les métaux, à température ambiante, la capacité calorifique électronique C_e est négligeable en comparaison avec la capacité calorifique du réseau C_l [9]. La contribution des électrons dans la capacité calorifique évolue linéairement en T tandis qu'au-delà de la température de Debye θ_D , la contribution des phonons évolue en fonction de T^3 . De même, la conductivité thermique des phonons κ_l est négligeable devant la conductivité thermique des électrons κ_e . Ainsi, le coefficient α peut être exprimé uniquement en fonction de la conductivité thermique des électrons κ_e et de la capacité calorifique volumétrique du réseau C_l , et l'équation de Fourier devient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa_e}{C_l} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (1.7)$$

Anisimov *et al.* [12] ont développé un modèle destiné à l'étude des irradiations de métaux par impulsions laser. Lorsqu'un métal subit une irradiation laser, les électrons interagissent avec les photons incidents et deviennent excités. La relaxation électron-phonon (Sec. 1.1.3) fait évoluer le système vers l'équilibre. La constante de couplage G décrite précédemment est liée à

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

l'énergie moyenne transférée par unité de temps et de volume lors des collisions entre les électrons de conduction au niveau de Fermi et les vibrations du réseau atomique. L'excitation des électrons de conduction au niveau de Fermi est décrite par une température électronique T_e et évolue différemment de la température du réseau T_l . Le modèle d'Anisimov *et al.* est constitué de deux équations de chaleur, une qui décrit la dynamique du système électronique et l'autre, celle du système atomique, tel que, à 1D :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \kappa_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - G(T_e - T_l) + S(x, t) \quad (1.8)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \kappa_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + G(T_e - T_l). \quad (1.9)$$

Le terme source $S(x, y, z, t)$ décrit l'énergie fournie au système par un médium extérieur, comme c'est le cas pour l'énergie déposée par la pulsation laser, ou l'énergie cinétique d'un projectile dans le cas d'une irradiation par des ions, entre autres. Les deux équations sont couplées par un terme de couplage, proportionnel à la constante de couplage électron-phonon G . L'énergie transférée d'un système à l'autre est proportionnelle à la différence de température entre les deux sous-systèmes. Le système d'équations, appelé **Modèle à Deux Températures** (ou MDT) décrit l'évolution couplée des températures de chaque système. A trois dimensions (3D), les équations du MDT s'écrivent :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_l) + S(\vec{r}, t) \quad (1.10)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \kappa_l \Delta T_l + G(T_e - T_l), \quad (1.11)$$

où \vec{r} est le vecteur position dans la base cartésienne $\vec{r} = (x, y, z)$ et Δ est l'opérateur Laplacien dans la base cartésienne défini par $\Delta = \partial_{xx}^2 + \partial_{yy}^2 + \partial_{zz}^2$. C'est ce modèle qui est utilisé pour l'analyse des résultats de thermoréfectance étudiés dans le chapitre suivant. Il est également utilisé pour l'analyse et la modélisation d'expériences d'ablation laser [48, 49]. C'est ce modèle que nous utiliserons comme référence pour étudier la diffusion thermique en tenant compte de la dynamique des excitations électroniques. Le champ d'application de ce modèle, initialement destiné à l'étude des métaux irradiés, a même pu être étendu à l'étude d'autres matériaux comme les semi-conducteurs [50].

Bien que le MDT soit largement utilisé pour décrire des interactions électron-phonon dans les métaux irradiés, il est possible d'aller au-delà des hypothèses initiales du MDT en décrivant ces interactions à partir des **équations de transport de Boltzmann**. Les équations de transport de Boltzmann sont des équations de mécanique statistique. Elles permettent d'étudier l'évolution de l'état de systèmes thermodynamiques hors de l'état d'équilibre. L'état d'un système composé de particules est décrit par les états d'énergie de ses particules. Ces derniers dépendent des positions et vitesses de ces mêmes particules. Les équations de Boltzmann décrivent les variations de

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

la distribution d'états d'énergie d'une population de particules en calculant l'évolution de l'occupation des états d'énergie en fonction du temps. Cette évolution est déterminée par estimation des interactions entre les particules du système (collisions entre électrons libres dans le système électronique) ou des interactions avec des systèmes extérieurs (énergie de la population d'électrons évoluant par interaction avec les phonons). D'après Zwanzig [51], la forme générale de l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \mathcal{F} + \frac{\vec{F}_{\text{ext}}(\vec{r})}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \mathcal{F} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (1.12)$$

où $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t)$ est la distribution de la probabilité d'occupation d'un état d'énergie pour une particule, en fonction de sa position \vec{r} et de sa vitesse \vec{v} . C'est cette fonction qui décrit la distribution des états d'énergie des particules dans l'espace des phases³. Les opérateurs $\vec{\nabla}$ et $\vec{\nabla}_{\vec{v}}$ sont définis de sorte que $\vec{\nabla} = \vec{u}_x \partial_x + \vec{u}_y \partial_y + \vec{u}_z \partial_z$ et $\vec{\nabla}_{\vec{v}} = \vec{u}_x \partial_{v_x} + \vec{u}_y \partial_{v_y} + \vec{u}_z \partial_{v_z}$. $\vec{F}_{\text{ext}}(\vec{r})$ est une force à laquelle la particule est soumise, et $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ sont les vecteurs de base de l'espace réel en coordonnées cartésiennes. Le terme de droite noté $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$ est appelé **intégrale de collision**. C'est ce terme qui évalue la variation de la densité d'états des particules au cours du temps en fonction des interactions des particules du système.

Dans le contexte des interactions électron-phonon, le couplage électron-phonon exprimé par Kaganov *et al.* [37] et les équations du MDT sont fondés sur une hypothèse concernant les états d'énergie des populations d'électrons et de phonons :

- la distribution des états électroniques correspond à une distribution de Fermi-Dirac,
- la distribution des états phononiques correspond à une distribution de Maxwell-Boltzmann.

Cette hypothèse suppose que chaque sous-système est à l'équilibre. L'excitation d'un sous-système est donc décrite à partir d'une seule variable qui caractérise l'étalement de la distribution d'états correspondante : la température électronique T_e pour le sous-système électronique, et la température du réseau T_l pour le sous-système atomique. Dans cette configuration, un état hors d'équilibre est un état pour lequel la température électronique et la température du réseau diffèrent. Toutefois, lorsque ce sont les sous-systèmes eux-mêmes qui ne sont pas à l'équilibre, il est nécessaire d'évaluer les interactions électron-phonon à partir d'une description rigoureuse des distributions d'états électroniques ou phononiques hors d'équilibre. C'est ce que décrivent notamment Pattamatta *et al.* [52] dans le cas d'une irradiation pour laquelle l'énergie apportée au métal est suffisamment importante : le système électronique est perturbé au point que la distribution d'états électroniques ne corresponde plus à une

3. espace mathématique de représentation des états au sein duquel un état correspond à un point associé à une position et une vitesse

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

distribution de Fermi-Dirac. Il est possible que des échanges d'énergie et qu'une dynamique collisionnelle plus complexes soient à prendre en compte [53, 54]. Un autre exemple d'application des équations de transport de Boltzmann est l'expression de la constante de couplage électron-phonon donnée par Allen [55] à partir des travaux de Kaganov *et al.*. Cette expression est établie à partir des intégrales de collisions appliquées au cas des interactions entre les électrons et les noyaux atomiques. Elles font donc intervenir une matrice de diffusion électron-phonon dans la variation temporelle des distributions d'états, à la fois pour les états électroniques et pour les états phononiques.

1.2 Méthodes de simulation à l'échelle atomique

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En physique du solide, le comportement de la matière à l'échelle macroscopique est décrit par la physique classique. A l'échelle microscopique, la matière et les objets qui la constituent obéissent aux lois de la mécanique quantique. La physique classique a longtemps été l'unique outil pour la description de la matière à l'échelle atomique, mais les résultats auxquels elle mène peuvent être en inadéquation avec les observations expérimentales, comme c'est le cas pour la capacité calorifique du réseau atomique. L'application des lois de la mécanique quantique pour les oscillations des atomes est nécessaire pour obtenir un modèle qui prévoit la décroissance de la capacité calorifique du réseau aux basses températures. De même pour obtenir un modèle des électrons libres qui décrit la conduction thermique des métaux en accord avec les observations, il est nécessaire d'étudier l'état du système électronique à partir de la statistique quantique des électrons. Pour l'étude de la matière à l'échelle atomique, l'utilisation de la mécanique quantique est préférable. En mécanique quantique, l'état stationnaire d'un système est décrit par l'équation de Schrödinger dans sa forme indépendante du temps, définie telle que :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.13)$$

où \hat{H} est l'**opérateur hamiltonien**, $|\Psi\rangle$ est la **fonction d'onde** du système et E est l'énergie du système. La fonction d'onde est un objet mathématique qui ne possède pas de réalité physique. Elle est représentée par le vecteur d'état $|\Psi\rangle$. C'est elle qui caractérise l'état du système quantique. L'opérateur hamiltonien représente l'énergie totale du système. Il est lié à l'énergie cinétique des particules du système et aux champs et objets qui peuvent faire varier leur énergie potentielle. L'application de l'opérateur hamiltonien au vecteur d'état donne accès aux différents états d'énergie accessibles au système. Les valeurs d'énergie accessibles E sont les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien, aussi appelées **spectre** de l'opérateur hamiltonien.

Pour un électron libre dans une boîte périodique, la quantification des énergies est donnée par la discrétisation des vecteurs d'onde \vec{k} autorisés (Sec. 1.1.2). Pour des systèmes comportant plusieurs atomes et leurs cortèges électroniques, la structure des niveaux d'énergie autorisés pour les électrons est plus élaborée du fait du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques qui, en conséquence, prennent des formes diverses plus ou moins complexes. C'est le cas des orbitales moléculaires qui peuvent être liantes et antiliantes selon la superposition des fonctions d'onde électroniques. Pour un système composé de N noyaux atomiques et de n électrons interagissant selon les

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

interactions décrites en Sec. 1.1.1, le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hat{P}_i^2}{2m_i}}_{\hat{T}_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{ez_i}{|\hat{R}_i - \hat{r}_j|}}_{\hat{V}_{en}} \quad (1.14)$$

$$+ \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{z_i z_j}{|\hat{R}_i - \hat{R}_j|}}_{\hat{V}_{nn}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq n} \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}}$$

où \hat{P}_i et \hat{p}_i sont respectivement les opérateurs d'impulsion du noyau atomique i et de l'électron i , \hat{R}_i et \hat{r}_i sont respectivement les opérateurs de position du noyau atomique i et de l'électron i . m_i et z_i sont la masse et la charge du noyau atomique i . Chaque terme représente une contribution à l'énergie du système : l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e , l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n , l'interaction électron-électron \hat{V}_{ee} , l'interaction noyau-noyau \hat{V}_{nn} et l'interaction électron-noyau \hat{V}_{en} [56]. De la résolution exacte de cette équation est obtenu l'**état stationnaire** du système. Cependant, la résolution exacte est trop complexe pour beaucoup de systèmes : elle est analytiquement accessible seulement pour l'étude d'un atome d'hydrogène ou hydrogénoïde⁴. Pour étudier un système composé de plusieurs atomes, il est nécessaire de recourir à des approximations.

L'approximation communément utilisée dans ce cas est de considérer l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux. Un électron est environ mille fois plus léger qu'un noyau atomique. Les forces que les noyaux et électrons peuvent subir sont généralement du même ordre de grandeur. Cependant, la masse des particules intervient dans les équations de la dynamique. Les accélérations subies par les électrons et par les noyaux peuvent donc avoir plusieurs ordres de grandeur d'écart. Leurs dynamiques s'exécutent sur des échelles de temps très différentes. A partir de ce constat, il est considéré que les noyaux atomiques sont immobiles du point de vue des électrons, dont les temps de relaxation sont de l'ordre de la femtoseconde. Du point de vue des noyaux, indépendamment des excitations électroniques occupées quelques instants avant, la configuration électronique correspond systématiquement à l'**état fondamental du système électronique**. Les électrons ignorent la dynamique des noyaux, ils sont immobiles ; les noyaux ignorent la dynamique des électrons, ils sont à l'équilibre. C'est l'approximation de **Born-Oppenheimer**, aussi appelée **approximation adiabatique** [6, 7].

4. atome constitué d'un noyau atomique et d'un seul électron

1.2.2 Modéliser la matière à partir des premiers principes : calculs *ab initio*

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier la résolution du hamiltonien de l'équation Eq. (1.14) en définissant un hamiltonien de Born-Oppenheimer $\hat{H}_{\text{Born-Opp.}}$, de sorte que :

$$\hat{H}_{\text{Born-Opp.}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_n^{\text{ext}}. \quad (1.15)$$

Bien que les noyaux soient considérés comme étant fixes, leur énergie mécanique intervient dans l'énergie totale du système, l'effet de \hat{T}_n et \hat{V}_{nn} est encapsulé par le terme \hat{V}_n^{ext} qui dépend uniquement de la position des noyaux. De cette manière, c'est majoritairement la relaxation des électrons qui détermine l'état du système. Parmi les méthodes de calcul numérique, la **DFT** (pour *Density Functional Theory*) est l'une des plus répandues, méthode qui permet une résolution de l'équation de Schrödinger.

Introduits par Hohenberg et Kohn [57], les calculs de DFT sont largement utilisés pour étudier des systèmes dont le nombre d'atomes ne dépasse généralement pas l'ordre du millier. Cette méthode permet la résolution de l'équation de Schrödinger pour le hamiltonien de Born-Oppenheimer (Eq. (1.15)) pour déterminer l'énergie d'équilibre du système à N atomes et n électrons. Malgré l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger reste complexe pour la plupart des systèmes et nécessite des approximations supplémentaires. D'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale du système à l'état fondamental correspond à **une seule et unique fonctionnelle de la densité électronique**. Bien que cette fonctionnelle ne soit pas connue, l'énergie de l'état fondamental, qui correspond à la configuration électronique d'équilibre, est obtenue en minimisant cette fonctionnelle.

Puisque l'interaction électron-électron est complexe à évaluer, une approximation supplémentaire consiste à considérer les électrons comme indépendant les uns des autres et d'apporter une correction à cette approximation par un opérateur dit d'**échange-corrélation**. Cet opérateur estime les corrélations entre les électrons à partir de la densité électronique. Le choix dans l'évaluation de l'échange-corrélation réside dans la façon dont on considère la densité électronique : les fonctionnelles LDA (*Local Density Approximation*) tiennent compte de la densité électronique, les fonctionnelles GGA (*Generalised Gradient Approximation*) tiennent également compte de sa variation spatiale. Ce choix est laissé au modélisateur et dépend du problème étudié.

Le rôle des calculs DFT est donc de calculer l'état fondamental d'un système quantique à partir des résultats démontrés par Hohenberg et Kohn. C'est une **méthode statique** : les calculs ne prédisent pas l'évolution du système. Sans prévoir la dynamique d'un système, il n'est pas possible d'étudier de quelle manière la chaleur s'y propage. De plus, il a été observé précédemment (Sec. 1.1.2) que l'excitation des électrons de conduction jouait un rôle considérable dans la conductivité thermique des métaux. Les calculs

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

de DFT sont destinés à la détermination de l'état fondamental des systèmes étudiés et les excitations électroniques ne sont pas être prises en compte. Le théorème d'Ehrenfest donne accès à l'évolution temporelle d'un opérateur quantique. Il est ainsi possible de connaître l'état fondamental d'un système, de calculer son évolution et de coupler cette évolution à des méthodes permettant la modélisation de dynamique des particules. Le couplage de ce type de calcul et de calculs de Dynamique Moléculaire (Sec. 2.3.1), par exemple, permet de réaliser des calculs de Dynamique Moléculaire *ab initio* [58]. La taille des systèmes étudiés reste cependant limitée, comme c'est le cas pour la DFT. La dynamique des systèmes considérés est calculée sur des échelles de temps allant jusqu'à la picoseconde, ce qui est inférieur au temps caractéristique de la dynamique des atomes : ces méthodes sont par exemple utilisées pour l'étude de réactions chimiques à l'échelle atomique.

La compréhension des calculs *ab initio* nous est toutefois utile. Au-delà de la mesure expérimentale de la constante de couplage électron-phonon G , les calculs *ab initio* permettent de prédire les interactions entre les électrons et les phonons en tenant compte des spectres de dispersion des phonons et des structures de bandes des électrons, à partir de modèles théoriques quantiques précis.

1.2.3 Modélisation aux échelles supérieures : Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo Cinétique

Pour étudier des systèmes de taille supérieure à ceux modélisés en DFT, il est nécessaire de sortir du cadre des calculs *ab initio* pour s'intéresser à l'échelle spatiale supérieure. Les simulations de **dynamique moléculaire** (DM) modélisent la dynamique de systèmes à l'échelle de l'atome sur plusieurs picosecondes. La taille des systèmes est de l'ordre de 10^5 atomes, ce qui permet de représenter la matière en volume sur plusieurs nanomètres. Dans ce cadre, la dynamique est déterminée par intégration des **équations de mouvement classiques** au cours du temps. C'est une large approximation compte tenu de l'apport de la théorie quantique dans la physique du solide (Sec. 1.1.1) mais les interactions qui sont attribuées aux atomes à l'échelle microscopique sont ajustées de sorte à restituer les caractéristiques macroscopiques des systèmes (e.g., la cohésion d'un solide à une température donnée).

Comme il a été montré précédemment (Sec. 1.1.2), le modèle de Drude fait office de première description qualitative satisfaisante de la conductivité thermique des métaux à partir d'une description classique des électrons mais quelques résultats sont incohérents avec les observations expérimentales. C'est en considérant la statistique quantique des électrons via la distribution de Fermi-Dirac que ces incohérences ont pu être levées. La **dynamique classique** des simulations de DM n'est **pas adaptée** pour prendre en compte l'influence de la dynamique des électrons, et a fortiori la conductivité thermique des métaux.

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

A une échelle de temps et d'espace encore plus grande se placent les simulations de **Monte-Carlo Cinétique** (communément KMC pour *Kinetic Monte-Carlo*) [59]. Elles consistent en l'exploration de l'espace des phases d'un système subissant des transformations liées à un ensemble d'**événements**. Un événement est associé au franchissement d'une barrière d'énergie entre deux minima d'énergie, qui représentent une configuration d'équilibre, sur une surface d'énergie potentielle. La formation d'une lacune est un exemple d'événement : en donnant une énergie suffisante à un atome⁵ pour qu'il soit délocalisé de son site, premier minimum d'énergie, il migre vers un site interstitiel, le deuxième minimum d'énergie. Les événements sont sélectionnés avant la simulation et la probabilité qu'ils surviennent est connue. Le temps de transition d'un état à un autre est lié au temps caractéristique de l'événement responsable de la transition. Cet intervalle de temps définit l'incrément de temps de la simulation. La **température** influence les temps caractéristiques des événements qui sont **thermiquement activés**, elle est donc un **paramètre d'entrée** de la simulation. Ainsi, le système évolue de façon stochastique en sélectionnant aléatoirement l'occurrence (ou non) des événements et leur statistique est étudiée. Les échelles de temps des processus électroniques étant bien inférieures aux temps caractéristique de vibration des atomes, les **effets électroniques** ne sont **pas pris en compte** dans ce type de simulations.

1.2.4 Modéliser le transfert thermique à l'échelle atomique

Pour qu'une méthode de simulation soit adaptée à la modélisation de la diffusion de chaleur dans les métaux à l'échelle atomique, il est primordial qu'elle tienne compte de la **dynamique des électrons**. En l'état, aucune des trois grandes méthodes relatives à notre échelle d'étude qui ont été présentées n'est adaptée à la modélisation de la diffusion de chaleur. Il est également primordial de prendre en compte les **vibrations du réseau** sur des distances suffisamment grandes puisque ce sont elles qui définissent la température et que les électrons excités perdent leur énergie thermique au profit du réseau atomique par des collisions avec les noyaux. Ces méthodes de simulation ont toutefois fait l'objet d'améliorations pour pouvoir décrire la matière avec des lois physiques plus proches de la réalité. Dans le cas de la DFT, des méthodes plus précises partant du même principe de calcul tiennent compte des excitations électroniques, en calculant la **perturbation de l'état fondamental** par un champ électromagnétique faible pour déterminer l'évolution de la structure électronique [60] au cours du temps. La taille des systèmes est déjà restreinte pour les calculs de DFT standard, ils le

5. supérieure à une barrière d'énergie due à la cohésion du réseau appelée énergie de formation de lacune

1. Diffusion de la chaleur dans les métaux et modélisation à l'échelle microscopique

sont davantage pour ce type de méthode. Ces calculs servent généralement à déterminer l'évolution de la structure électronique de molécules dans le vide ou en milieu réactionnel. L'impossibilité de modéliser la matière sur des distances de l'ordre de plusieurs paramètres de maille **empêche l'étude de la propagation d'énergie** au sein d'un solide.

A l'inverse, les méthodes type KMC ont la capacité de modéliser des systèmes de dimension allant jusqu'au micromètre, équivalant à un nombre d'atomes de l'ordre de 10^9 . Cependant, même pour des simulations type **Atomistic Kinetic Monte-Carlo** (AKMC) qui permettent de représenter les atomes du réseau, un des objectifs des calculs de KMC est de s'**affranchir** du calcul des **vibrations du réseau**. C'est une approximation qui simplifie l'étude de la survenue des événements : un événement survient et le temps de la simulation est incrémenté du temps caractéristique de l'événement. Cela évite au simulateur l'intégration régulière au cours du temps de la trajectoire des atomes en attendant que l'événement survienne. La **température** est introduite comme **paramètre d'entrée** de la simulation qui encapsule la dynamique du réseau et les atomes sont autorisés à migrer d'un site atomique vers un autre uniquement. Les processus thermiquement activés ne surviennent donc pas explicitement à cause des vibrations du réseau. La modélisation d'un transfert de chaleur est donc possible uniquement en imposant la variation de la température comme un paramètre qui suit l'évolution d'une loi pré-établie (e.g., la loi de Fourier). En estimant qu'il soit possible que l'événement évalué soit la collision entre électrons et noyaux, il est nécessaire de connaître le temps caractéristique entre deux collisions, i.e. le temps de relaxation électronique τ_e tel que défini par Ashcroft & Mermin [9], et l'énergie transférée lors de ce processus. D'après Kaganov *et al.*, l'énergie moyenne transférée lors des collisions dépend directement des températures électronique et de réseau (Sec. 1.1.3). Le fait de devoir imposer ces températures comme paramètre en entrée de la simulation **biaise la simulation**.

Dans ce type de calcul, la température est considérée comme une cause de l'évolution du système. Dans les calculs de DM, elle est la conséquence de la dynamique du réseau déterminée par intégration des équations de mouvement des atomes. Il est donc plus adapté d'utiliser des approches de type DM pour comprendre les mécanismes qui sont responsables de l'évolution de la température en ayant une meilleure compréhension des transferts d'énergie thermique à l'échelle de l'atome. Cela impose de modéliser des systèmes de dimension plus restreinte, mais qui contiennent suffisamment d'atomes pour que la modélisation d'un transfert thermique soit possible. La DM standard ne tenant pas compte des excitations électroniques, des améliorations sont nécessaires pour sortir du cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

2

Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Sommaire

2.1	Expériences de mesure du couplage électron-phonon	31
2.1.1	Principe et théorie de la thermoréfectance de films minces métalliques	31
2.1.2	Description du montage expérimental des mesures de thermoréfectance	33
2.2	Etude des résultats expérimentaux avec le Modèle à Deux Températures	36
2.2.1	Résolution des équations du Modèle à Deux Températures	36
2.2.2	Résultats & discussions	40
2.3	Modélisation des expériences de thermoréfectance par Dynamique Moléculaire à Deux Températures	44
2.3.1	Principe de la Dynamique Moléculaire classique	44
2.3.2	Contrôler la température dans les simulations de dynamique moléculaire : thermostat de Langevin	48
2.3.3	Au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer : Dynamique Moléculaire à Deux Températures	50
2.3.4	Application aux expériences de thermoréfectance	55
2.3.5	Résultats & discussions	60
2.4	Conclusion du chapitre	68

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

2.1 Expériences de mesure du couplage électron-phonon

2.1.1 Principe et théorie de la thermoréfectance de films minces métalliques

L'objectif de notre étude est d'expliquer les mécanismes du transport de chaleur dans les métaux à l'échelle atomique. Comme indiqué en introduction à ce manuscrit, le transfert d'énergie électrique et thermique est lié à la possibilité pour les électrons de valence de parcourir des distances de l'ordre du libre parcours moyen électronique (≈ 40 nm dans Au) avant de subir une collision avec un atome. Ce sont ces collisions entre électrons et atomes qui doivent être modélisées afin de décrire le transport d'énergie dans les métaux. Ces interactions via collisions électron-noyau sont modélisées par le couplage électron-phonon. C'est pourquoi notre intérêt a été porté aux expériences de **thermoréfectance transitoire** (ou plus simplement thermoréfectance) de films minces métalliques. Celles-ci consistent en l'irradiation d'un film mince par un laser pulsé à température ambiante. Les lasers couramment utilisés dans ce contexte produisent des impulsions d'une durée de quelques femtosecondes. Ces expériences permettent de caractériser le couplage électron-phonon à l'échelle microscopique de façon résolue dans le temps. L'irradiation laser permet l'**excitation sélective des électrons de conduction** menant à une augmentation de la température électronique et la température de réseau reste généralement de l'ordre de la température ambiante. La durée ultra-courte des impulsions des lasers utilisés (de l'ordre de 1 fs) est plus courte que l'échelle de temps de la dynamique des atomes, et comparable à certains processus d'interaction électronique. C'est ce qui permet de sonder la dynamique de la matière, et en particulier la dynamique des interactions électron-phonon, sur des temps aussi courts. Récemment, des lasers capables de produire des impulsions encore plus courtes ont pu être développés. Les impulsions produites par les **lasers attoseconde** (10^{-18} s) sont environ 1000 fois plus brèves que celles de lasers femtoseconde. Le laser attoseconde est en partie développé pour sonder la dynamique des électrons dans divers processus physiques. Ces développements permettent de sonder la dynamique ultra-rapide de la matière et sont donc proches de la problématique de notre étude. A. L'Huillier, P. Agostini et F. Krausz ont été récompensés du prix Nobel de physique de l'année 2023 pour leurs travaux dans le domaine de la physique attoseconde [61].

La confection des films minces métalliques consiste généralement en un dépôt de réactifs en phase vapeur sur un substrat (généralement du verre ou du silicium) [19, 24, 62]. Le film mince, fixé au substrat, est ensuite irradié par un faisceau laser pulsé chauffant localement le matériau. L'excitation du nuage d'électrons par l'onde électromagnétique permet aux électrons autour du niveau de Fermi d'accéder aux niveaux d'énergie supérieurs, provoquant l'**étalement de la distribution d'états électroniques** (Sec. 1.1.3). Certains

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

niveaux au-dessous du niveau de Fermi deviennent vacants : il y a donc de nouvelles transitions électroniques possibles pour les électrons, ce qui impacte l'interaction avec les photons incidents. Comme évoqué dans Sec. 1.1.3, après la relaxation du nuage électronique, l'étalement de la distribution d'états est associé à une valeur de température électronique, qui est propre au système électronique. Les impulsions laser permettent d'atteindre des états d'excitation électronique suffisants pour obtenir une température électronique supérieure à la température de réseau, créant un déséquilibre du système. Il y a un excédent d'énergie au sein du système électronique, entraînant une variation des deux températures au cours du retour à l'équilibre. Ce processus de relaxation électron-phonon dure quelques picosecondes. La température des électrons et des phonons atteint ensuite une valeur d'équilibre égale. La variation des températures pendant les processus de relaxation provoque une variation locale des propriétés optiques du matériau [63], notamment sa réflectance qui est mesurée au cours de l'expérience.

La réflectance d'un système est liée à sa fonction diélectrique complexe ϵ par la relation :

$$R = \frac{\epsilon^{1/2} - 1}{\epsilon^{1/2} + 1}. \quad (2.1)$$

La fonction diélectrique complexe ϵ d'un système décrit la réponse des charges électriques du système à l'influence d'un champ électrique extérieur. Dans le cas présent, ϵ caractérise la réponse des électrons de conduction au champ électrique oscillant de l'impulsion laser. En évaluant, d'après le modèle de l'oscillateur de Lorentz, le déplacement au cours du temps d'un électron sous l'influence d'un champ électrique oscillant [64], on peut définir la fonction diélectrique complexe du métal par :

$$\epsilon = \left[1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + \omega_{e-ph}^2} + i \frac{\omega_{e-ph}\omega_p}{\omega(\omega^2 + \omega_{e-ph}^2)} \right], \quad (2.2)$$

en identifiant la fréquence plasma ω_p telle que $\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{m \epsilon_0}$ [65]. Cette expression fait intervenir ω_{e-ph} , défini comme la fréquence de collisions entre électrons et phonons. La fréquence de ces collisions est inversement proportionnelle au temps de relaxation électron-phonon τ_e défini dans le modèle des électrons libres (Sec. 1.1.2), soit $\omega_{e-ph} = \frac{1}{\tau_e}$. Lorsque la température électronique et la température de réseau augmentent, l'agitation thermique au sein du système est plus élevée. La population de phonons et l'énergie cinétique des électrons augmentent. La probabilité de collision entre un électron et un noyau atomique est donc plus élevée impliquant une augmentation de ω_{e-ph} [66]. Puisque ϵ est défini en fonction de ω_{e-ph} , la réflectivité varie également. Sa variation par rapport à sa valeur initiale est décrite en fonction de l'évolution des températures par :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T_e} \delta T_e + \frac{\partial R}{\partial T_l} \delta T_l \right) = a \delta T_e + b \delta T_l, \quad (2.3)$$

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

où δR , δT_e et δT_l sont respectivement la variation de réflectance, la variation de température électronique T_e et la variation de température de réseau T_l . Les paramètres a et b expriment l'effet de la variation de température électronique et de température de réseau sur la réflectance. $\frac{\delta R}{R}$ est la grandeur qui est directement accessible à la mesure expérimentalement, et qui est la donnée mesurée dans les expériences de thermoréfectance, les coefficients a et b sont ajustés sur les données expérimentales à l'aide des prédictions du Modèle à Deux Températures (MDT) développé par Anisimov *et al.* [12].

2.1.2 Description du montage expérimental des mesures de thermoréfectance

Les lasers pulsés produisent un faisceau, discontinu dans le temps, dont les impulsions ont une durée très courte. Le profil temporel de ces impulsions forme une gaussienne. La durée d'une impulsion est dans ce cas définie par la largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum*, ou couramment FWHM) de l'impulsion. Pour un laser dit **femtoseconde**, la largeur temporelle à mi-hauteur pour une impulsion est de l'ordre de 100 fs environ. Le mode pulsé d'un laser, en opposition aux lasers continus, est obtenu à partir de propriétés particulières du milieu amplificateur et du résonateur optique du laser permettant la libération discontinue de l'énergie, par paquets, et la libération des photons par le laser sous forme d'impulsions. La puissance moyenne d'un faisceau libéré par un laser pulsé est généralement la même que pour un laser continu. Cependant, du fait du régime pulsé, la puissance de crête d'une impulsion laser est inversement proportionnelle à la durée de l'impulsion. Ainsi, la puissance reçue par le matériau sur un instant très court est bien plus élevée qu'avec un laser continu [67].

L'énergie fournie par l'irradiation laser est absorbée uniquement par le nuage d'électrons sans que le réseau ne soit perturbé, ce qui permet d'exciter sélectivement les électrons. La mesure de la réflectance est effectuée par un second faisceau laser pulsé : la faible durée des impulsions permet une précision temporelle élevée. C'est pourquoi cette technique expérimentale est dite **résolue en temps**. Le second faisceau peut être généré par un autre laser ou par dédoublement du premier faisceau à l'aide d'un miroir semi-réfléchissant. Un exemple schématique du montage expérimental est présenté Fig. 2.1. Le premier faisceau est le **faisceau de pompe**, le second faisceau est le **faisceau de sonde**. De cette manière, l'intégralité du spot du faisceau de sonde est inclus dans celui du faisceau de pompe. Caffrey *et al.* [21] précise que les dimensions des spots laser sont plus élevées que celles des grains cristallins du film mince : des processus de diffusion aux joints de grains peuvent altérer la conductivité thermique du métal. Le faisceau de sonde traverse une ligne à retard (*delay line*) allongeant la distance qu'il parcourt avant d'atteindre

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

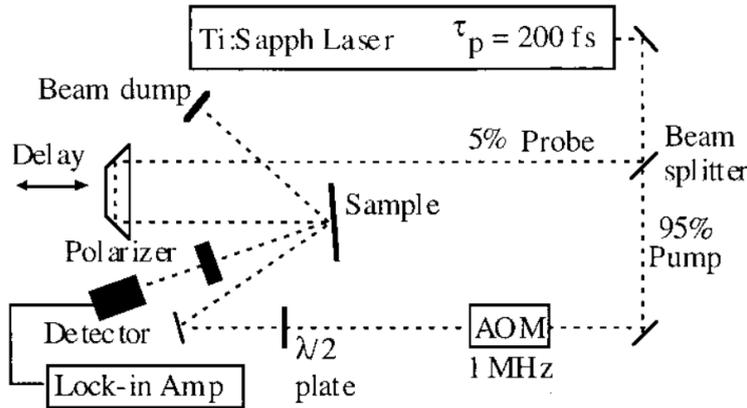


Figure 2.1 – Exemple de schéma de montage d'une expérience d'irradiation laser pour des mesures de thermoréfectance, extrait de Hostetler *et al.* [68]. Le faisceau laser est séparé en deux faisceaux par une lame séparatrice (*beam splitter*) : 95% de l'énergie du faisceau n'est pas déviée et constitue le faisceau de pompe (*pump*) qui traverse un modulateur acousto-optique (*AOM*) avant d'irradier le film mince métallique (*sample*), 5% de l'énergie du faisceau constitue le faisceau de sonde (*probe*) traversant une ligne à retard avant d'irradier le métal. Le faisceau de sonde émerge de l'échantillon est récolté par le détecteur.

l'échantillon. Si le deuxième faisceau parcourt une distance plus grande que le premier faisceau avant d'irradier l'échantillon métallique, les deux lasers frappent l'échantillon à deux instants différents. En répétant l'information et en changeant le délai entre le moment d'impact des deux faisceaux, le faisceau de sonde peut collecter de l'information sur la réponse du métal à l'excitation à différents instants. C'est la différence de distance parcourue entre les deux faisceaux qui permet la mesure de la variation de réflectance au cours du temps. Ce mode opératoire permet de reconstituer la décroissance de l'excitation du métal en recombinaison le signal aux différents instants.

L'énergie fournie au métal par une impulsion du laser de pompe est supposée avoir eu le temps de se dissiper entre deux impulsions. Il a été cependant montré qu'une chaleur résiduelle pouvait subsister. Puisque le métal possède une réflectivité non-nulle y compris en dehors de l'irradiation, le signal obtenu en thermoréfectance comporte une partie variable et une partie stationnaire. La chaleur résiduelle est prise en compte dans la partie stationnaire du signal collecté. L'amplitude et la phase de la contribution stationnaire peuvent être estimées dans les courts instants qui précèdent l'excitation de l'échantillon, et par la suite déduits du signal obtenu [21, 69].

Le faisceau qui émerge de la réflexion du faisceau de sonde par l'échantillon est collecté par une photodiode. Elle permet de recueillir les informations sur l'amplitude et la phase du faisceau laser issu de la réflexion de l'échantillon. La réflexion du faisceau de sonde sur le métal modifie sa phase et son amplitude.

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

La variation de réflectance du métal se répercute donc sur la phase et sur l'amplitude du signal collecté. Pour améliorer les mesures, l'expérimentateur peut avoir recours à des modulateurs, acousto-optiques (AOM) ou électro-optiques (EOM), placés entre l'échantillon et le faisceau de pompe qui, couplés à un amplificateur à détection synchrone, permettent de supprimer le bruit du signal [43]. Des dispositifs supplémentaires tels que des lames à retard (demi-onde ou quart-d'onde) et des polariseurs, ou encore des filtres variables à densité neutre (*variable neutral density filter*), sont également utilisés pour contrôler la fluence du laser, c'est-à-dire limiter l'énergie déposée par le laser par unité de surface [68, 70].

2.2 Etude des résultats expérimentaux avec le Modèle à Deux Températures

2.2.1 Résolution des équations du Modèle à Deux Températures

A. Paramétrage des équations

Dans cette partie nous étudions les résultats de trois expériences, menées par Hopkins *et al.* sur un film mince de Au de 20 nm [20], par Caffrey *et al.* [21] sur des films minces de Ni de 22 nm et de Pt de 29 nm et par Elsayed-Ali *et al.* [71] sur un film mince de cuivre de 20 nm. Ces expériences donnent accès à une valeur expérimentale de la constante de couplage électron-phonon G . La valeur de G est déterminée en analysant la **variation de thermoréfectance** à l'aide des équations du **Modèle à Deux Températures (MDT)**, développé pour l'étude de l'irradiation des métaux [12]. Une température du réseau T_l , associée à l'activité des phonons, est définie, de même qu'une température électronique T_e associée à la densité d'électrons de conduction au niveau de Fermi. Les équations du MDT mentionnées dans les publications associées aux expériences de Hopkins *et al.*, Caffrey *et al.* et Elsayed-Ali *et al.* ne tiennent pas compte de la conductivité thermique des phonons κ_l . Selon cette hypothèse, les températures T_l et T_e évoluent dans le temps et l'espace d'après les équations du MDT (Sec. 1.1.4) en 3D selon :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_l) + S(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l). \quad (2.5)$$

La chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la température électronique T_e , on a donc $C_e = \zeta T_e$ où le coefficient ζ correspond au coefficient de Sommerfeld [9]. La capacité calorifique électronique dépend ici explicitement de T_e conformément aux modèles utilisés dans les publications de référence [20, 21, 71]. L'irradiation de la surface du métal peut provoquer un transport des électrons [36] sur des distances élevées devant le libre parcours moyen électronique et à des vitesses plus élevées que dans le cas d'un régime de diffusion normal, supérieures à la vitesse de Fermi (Fig. 1.3, Sec. 1.1.3), nommé transport balistique. Ce phénomène permet la diffusion d'énergie thermique à travers la matière et doit donc être pris en compte dans l'analyse du comportement thermique du système. Les échantillons sont également caractérisés par une profondeur de pénétration optique. C'est une distance qui caractérise l'atténuation de l'onde électromagnétique lors de sa pénétration dans un milieu. Dans le cas où l'épaisseur du film est supérieure à ces dimensions [24], il pourrait être nécessaire de tenir compte des effets du transport balistique ou des effets d'atténuation optique du faisceau. Ces effets peuvent être pris en compte dans le terme source de l'équation électronique

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

du MDT. Dans notre configuration, les études portent sur des films minces de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, ce qui est l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration du faisceau et de la portée balistique des électrons. L'énergie déposée par le laser n'engendre pas de diffusion thermique dans la direction du faisceau dans ces cas [25]. Seule la diffusion dans le plan du film mince peut être prise en compte. Cependant, le faisceau de sonde est plus focalisé que le faisceau de pompe, de sorte à ce que la surface du spot du faisceau de sonde soit recouverte par le spot du faisceau de pompe. L'information captée par le spot de sonde est donc celle d'un système homogène. C'est pourquoi les intégrations des équations du MDT sont réalisées en considérant des **champs de température spatialement homogènes**, pour les électrons et pour le réseau.

Le MDT a été utilisé par les différents expérimentateurs [20, 24, 72] pour analyser les irradiations de films minces métalliques et déterminer les valeurs expérimentales du couplage électron-phonon G à travers les mesures des variations de la réflectance. Elle est obtenue par combinaison linéaire des variations temporelles des températures T_e et T_l (Eq. (2.3)). Les paramètres a et b sont supposés indépendants du temps de sorte qu'ils soient ajustés pour reproduire les deux points caractéristiques des courbes expérimentales, soit le maximum de réflectance R et sa valeur asymptotique, comme décrit plus bas. Le film mince métallique est d'épaisseur d . La densité d'énergie S apportée par le laser, qui apparaît dans l'équation électronique du MDT (Eq. (1.10)) chauffe le métal en excitant spécifiquement les électrons. D'après Hopkins *et al.* [20], le terme source au temps t s'écrit :

$$S(t) = \frac{0.94F(1-R)}{d(t_p + t_{th})} \exp \left[-2.77 \left(\frac{t - 2(t_p + t_{th})}{t_p + t_{th}} \right)^2 \right], \quad (2.6)$$

où F est la fluence du laser et t_p la durée de l'impulsion laser. Le paramètre t_{th} est l'intervalle de temps nécessaire aux électrons pour à nouveau décrire une distribution de Fermi à l'équilibre après l'excitation, correspondant à la température électronique T_e [20, 54]. Hopkins *et al.* s'y réfèrent sous le terme de temps de relaxation de Fermi. Aucune mention d'un tel paramètre n'a été trouvée dans les études concernant Ni, Pt ou Cu. Dans ce cas, il a été choisi d'ajuster ce paramètre à partir des résultats expérimentaux.

B. Intégration numérique des équations

Le code qui permet l'**ajustement des paramètres** dans la résolution des équations du MDT pour la thermoréfectance étudie l'effet de deux uniques paramètres : la constante de couplage G et le temps de thermalisation t_{th} . Le système d'équations est résolu à partir des paramètres expérimentaux tirés de la publication de laquelle provient la mesure de la valeur de G qui est étudiée, et plusieurs couples de valeurs (G, t_{th}) sont testés. L'écart entre l'échantillon de valeurs X de chaque courbe de test obtenue et l'échantillon de valeurs \hat{X} de

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

la courbe expérimentale prise comme référence est établi en calculant l'erreur quadratique moyenne, définie par $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \hat{X}_i)^2$ où n est le nombre de points de l'échantillon. La valeur de sortie du code est le couple (G, t_{th}) qui minimise l'écart entre une courbe de test et la courbe expérimentale.

Généralement, t_{th} affecte l'absorption de l'énergie du laser par les électrons, voire sur la température électronique maximale atteinte. La valeur de G affecte la description de la relaxation du système après le pic de température électronique dû à l'impulsion laser. Si le couplage électron-phonon est suffisamment élevé, des échanges d'énergie significatifs peuvent avoir lieu avant même que la totalité de l'énergie du faisceau laser soit absorbée par le système électronique. Dans ce cas, les effets de G et de t_{th} se chevauchent, ce qui explique l'intérêt de tester des couples de deux valeurs pour ces paramètres. Le paramètre t_{th} n'étant pas mentionné dans la plupart des résultats expérimentaux qui sont étudiés ici, ajuster les résultats du MDT avec un code qui teste plusieurs valeurs de t_{th} offre une possibilité de préciser les résultats. Les valeurs de t_{th} obtenues sont $t_{\text{th}} = 150$ fs pour le film mince de Ni de 22 nm et $t_{\text{th}} = 110$ fs pour le film mince de Pt, étudiés par Caffrey *et al.* [21] et $t_{\text{th}} = 500$ fs. Il est à noter que la juste considération du temps de relaxation de Fermi dans les modèles analytiques type MDT a nécessité un développement approfondi [30].

La résolution des équations du MDT nécessite la connaissance des **paramètres expérimentaux** : ces paramètres sont reportés dans le tableau Tab. 2.1 pour les expériences sur Au et Ni. Les valeurs expérimentales obtenues pour la constante de couplage électron-phonon sont pour différents métaux sont :

- $G(\text{Au}) = 2.6 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$,
- $G(\text{Ni}) = 105 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$,
- $G(\text{Pt}) = 109 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$,
- $G(\text{Cu}) = 10 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Le terme source défini par Caffrey *et al.* diffère peu de celui de Hopkins *et al.* : dans l'étude de Caffrey *et al.*, la variation de l'impulsion laser en fonction de la profondeur dans le métal. Cela se justifie par la prise en compte de l'influence du transport balistique des électrons. Cette dépendance spatiale a été prise en compte dans le cas de Caffery *et al.* car différentes épaisseurs de films ont été étudiées dans la publication, de 22 nm à 100 nm. Les épaisseurs des films de Ni et de Pt choisies pour cette étude sont proches de celle du film de Au étudié par Hopkins *et al.*. Ainsi, le terme source utilisé dans les calculs est le même pour Au, Ni, et Pt, c'est-à-dire une fonction indépendante de la profondeur de pénétration puisque l'épaisseur d des films minces est proche de la profondeur de pénétration valant 16.3 nm pour Au [36], 14.3 nm pour Ni et 13.5 nm pour Pt [21]. L'expression du terme source n'est pas explicitée par Elsayed-Ali *et al.*. Cependant, comme pour les autres expériences, c'est un laser pulsé qui est utilisé, dont les caractéristiques des impulsions générées sont fournies. Les autres paramètres associés à Cu sont également fournis. Les valeurs sont reportées Tab. 2.1. La valeur de la profondeur de pénétration est manquante. L'épaisseur du film de Cu est la même que le film de Au étudié

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Table 2.1 – Paramètres utilisés pour l'intégration numérique des équations du Modèle à Deux Températures.

	Au	Ni	Pt	Cu
Couplage électron-phonon, G (10^{16} W/m ³ /K)	2.6	105	109	10
Largeur de l'impulsion laser de pompe, t_p (fs)	185	190	190	300
Fluence du laser, F (J/m ²)	3.1	1.372	1.372	114
Épaisseur du film, d (nm)	20	22	29	20
Réfectance, R (A.U.)	0.86	0.52	0.49	0.95
Temps de relaxation de Fermi, t_{th} (fs)	1080	150	110	500
Chaleur spécifique du réseau, C_l (10^6 J/m ³ /K)	2.5	3.95	2.85	3.5
Coefficient de Sommerfeld, ζ (J/m ³ /K ²)	62.9	1064.0	750	96.6
Conductivité thermique électronique, κ_e (W/m/K)	317	90.7	71.6	0
Résistivité électrique (300 K), ρ ($\mu\Omega$.cm)	2.27 [73]	7.20 [73]	-	-
Vitesse de Fermi, v_F (10^6 m/s)	1.40 [9]	1.609 [74]	-	-
Température de Debye, θ_D (K)	165 [31]	440	-	-
Rayon de Wigner-Seitz, r_0 (10^{-10} m)	0.159 [9]	0.138 [9]	-	-

par Hopkins *et al.*. On considère donc que les effets liés à la profondeur de pénétration sont négligeables dans le cas de Cu également.

La variation temporelle des deux températures est estimée à partir des mêmes conditions initiales que dans les expériences, c'est-à-dire les deux températures T_l et T_e initiales sont égales à la température ambiante : $T_e(t=0) = T_l(t=0) = 300$ K. L'excitation électronique est déclenchée par le terme source qui est supposé uniforme pour cette étude, $S(\vec{r}, t) = S(t)$, étant donnée l'épaisseur des films métalliques qui est faible par rapport à la pénétration optique du faisceau laser [21].

Les équations différentielles du MDT sont **intégrées par différences finies** en utilisant la méthode d'Euler explicite [75]. Les intégrations numériques des équations nécessitent une discrétisation du temps simulé, sous la forme d'un pas de temps d'intégration dt . Plus le pas de temps est élevé, plus les équations peuvent être intégrées sur de grands intervalles de temps pour un faible nombre d'étapes de calcul. Cependant, une trop grande valeur de pas de temps engendre des fluctuations qui croissent à chaque étape de calcul et finissent par diverger. Pour que l'intégration soit stable, il faut trouver un équilibre dans la valeur du pas de temps : il ne doit pas être trop élevé, mais il ne doit pas être trop faible, auquel cas la détermination de l'évolution des températures sur quelques picosecondes, par exemple, prendrait trop d'étapes de calcul et donc trop de temps de calcul. Dans notre cas, considérant la dynamique rapide des électrons provoquant des variations rapides de la température électronique, une valeur satisfaisante de pas de temps est $dt = 0.05$ fs. Cette valeur permet de calculer l'évolution des températures électronique et de réseau pour les quatre métaux considérés de façon stable. Les métaux ayant une capacité calorifique électronique plus élevée ont une variation plus

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

lente de la température électronique. Dans ce cas, l'augmentation du pas de temps est possible sans que les calculs ne divergent.

2.2.2 Résultats & discussions

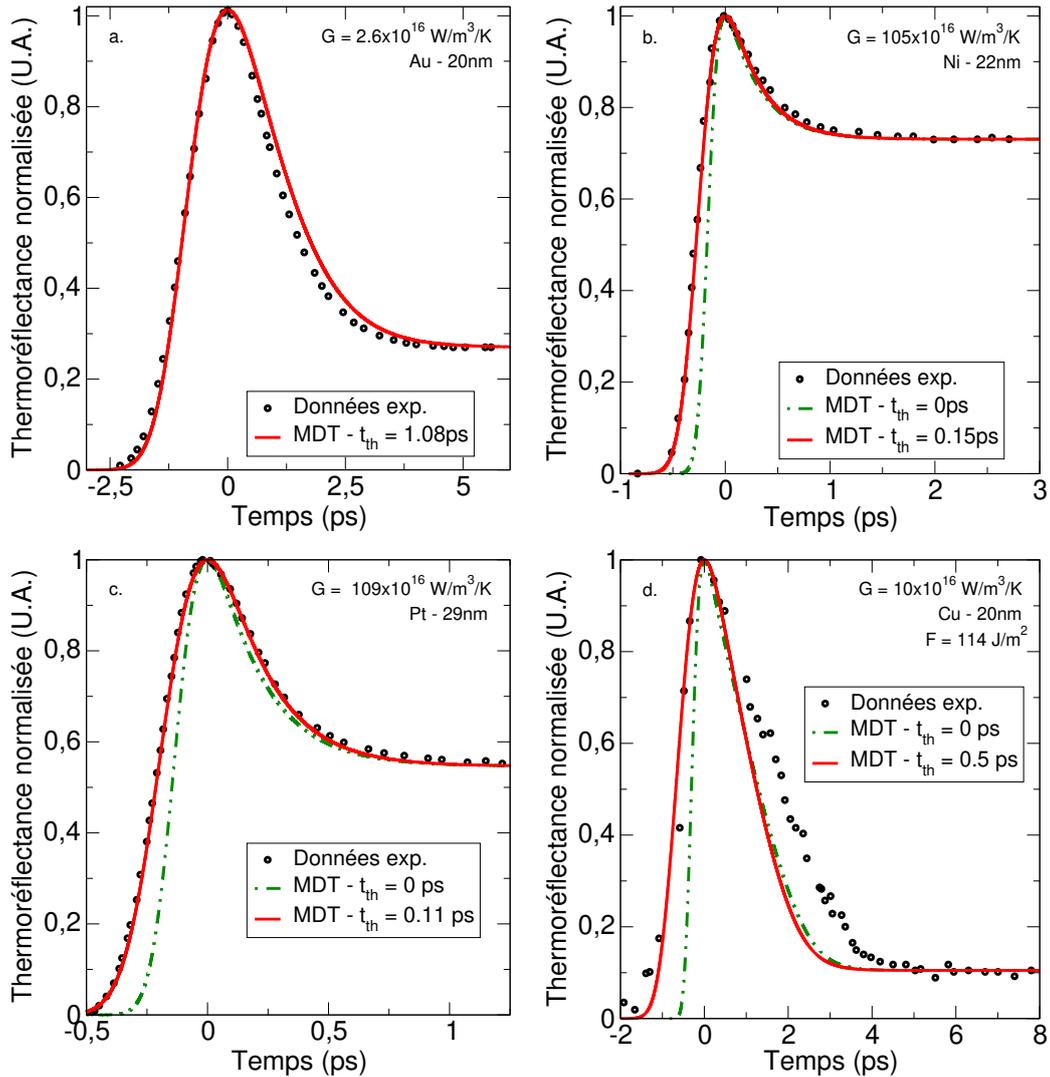


Figure 2.2 – Comparaison entre les prédictions du MDT (trait plein et pointillés) et les résultats expérimentaux (points) de la variation de thermoréfectance d'un film mince irradié par des impulsions laser femtosecondes : a) pour Au, b) pour Ni, c) pour Pt, et d) pour Cu. La réflectance est normalisée par la valeur maximale de R . Dans b), c) et d) les prédictions obtenues en négligeant le temps de relaxation de Fermi t_{th} dans le terme source de l'équation 2.6 apparaissent en pointillés verts.

Sur les courbes Fig. 2.2, la réflectance du film métallique forme un pic quand la température électronique T_e atteint sa valeur maximale en réponse à l'exci-

tation provoquée par l'impulsion laser. Le système se relaxe ensuite jusqu'à atteindre un état d'équilibre qui correspond à une température asymptotique $T_e = T_l$ pour laquelle la réflectance devient constante. La valeur asymptotique de la réflectance est plus élevée que la valeur à l'instant initial. Cet effet est dû à l'augmentation de température, résultat de l'échauffement du métal via l'énergie apportée par le laser. Comme mentionné plus haut, les paramètres a et b dans l'équation Eq. (2.3) sont ajustés afin qu'ils correspondent à la valeur de $\Delta R/R$ à son maximum (i.e. $\Delta R/R = 1$) et à sa valeur asymptotique [20, 76]. Les résultats de la comparaison entre les deux expériences de thermoréfectance et les prédictions des équations du MDT sont reportés sur les courbes Fig. 2.2. Les courbes des prédictions théoriques correspondent aux courbes des résultats expérimentaux pour Au, pour Ni et pour Pt. Pour Cu, les résultats théoriques dévient légèrement des résultats expérimentaux. Il est à noter que **l'accord est bien meilleur** pour Ni, Pt et Cu lorsque le **temps de relaxation de Fermi** t_{th} est pris en compte. Il est donc nécessaire, pour une juste description de la dynamique des électrons, de tenir compte du temps nécessaire à l'absorption de l'énergie par le nuage d'électrons libres et à sa thermalisation. La fluence du laser qui est utilisé dans l'étude de Elsayed-Ali *et al.* n'est pas directement citée dans la publication. En faisant le produit de la puissance de crête par unité de surface $W_p = 3.8 \times 10^{10}$ W/m² et de la durée de la impulsion laser $t_p = 300$ fs, on obtient une fluence $F = 114$ J/m², conformément à ce qui est reporté dans le tableau Tab. 2.1. C'est cette fluence qui est utilisée dans l'intégration des équations pour obtenir les résultats Fig. 2.2(d). En prenant le double de cette fluence, i.e. $F = 228$ J/m², on obtient les résultats affichés Fig. 2.3(a-b).

Dans cette configuration comme dans la précédente, un meilleur accord est obtenu en tenant compte de t_{th} . Cependant, considérer une fluence deux fois plus élevée permet aux résultats du MDT de se rapprocher significativement des résultats expérimentaux. De plus, les résultats obtenus pour l'évolution de la température Fig. 2.3(a) montrent que la température électronique maximale est de 2800 K pour $F = 228$ J/m² et 1800 K dans le cas où $F = 114$ J/m². Le pic de température électronique est à 2300 K selon Elsayed-Ali *et al.* Cependant, les résultats obtenus lorsque la fluence vaut $F = 228$ J/m² sont quantitativement conformes au temps de relaxation, et à la température d'équilibre après relaxation décrits par Elsayed-Ali *et al.* dans leur publication [71] pour la fluence $F = 114$ J/m². Ce n'est pas le cas pour nos résultats si on considère une fluence $F = 114$ J/m². En reprenant les résultats obtenus Fig. 2.2(d), on constate que la relaxation du MDT est plus rapide que ce qui est observé expérimentalement, ce qui correspond à un couplage électron-phonon plus élevé. La valeur de $G = 10 \times 10^{16}$ W/m³/K donnée par la mesure de Elsayed-Ali *et al.* serait dans ce cas sur-estimée. En ajustant la valeur de G sur les résultats expérimentaux avec $F = 114$ J/m² et en fixant la valeur de t_{th} , on obtient $G = 7.0 \times 10^{16}$ W/m³/K (Fig. 2.3(c)). Toutefois, ce résultat va à l'encontre de la valeur calculée par Wang *et al.* [73] qui estiment $G = 12.7 \times 10^{16}$ W/m³/K, présumant que la valeur obtenue par

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Elsayed-Ali *et al.* est sous-estimée plutôt que surestimée. L'écart entre le MDT et l'expérience décrit Fig. 2.2(d) ne peut pas non plus être expliqué par la valeur de t_{th} puisque ce paramètre affecte la façon dont l'absorption de l'énergie du laser par les électrons est caractérisée, c'est-à-dire la partie croissante de la courbe. Puisque la valeur du couplage électron-phonon G est confirmée par Wang *et al.*, nous pensons que Elsayed-Ali *et al.* ont peut-être

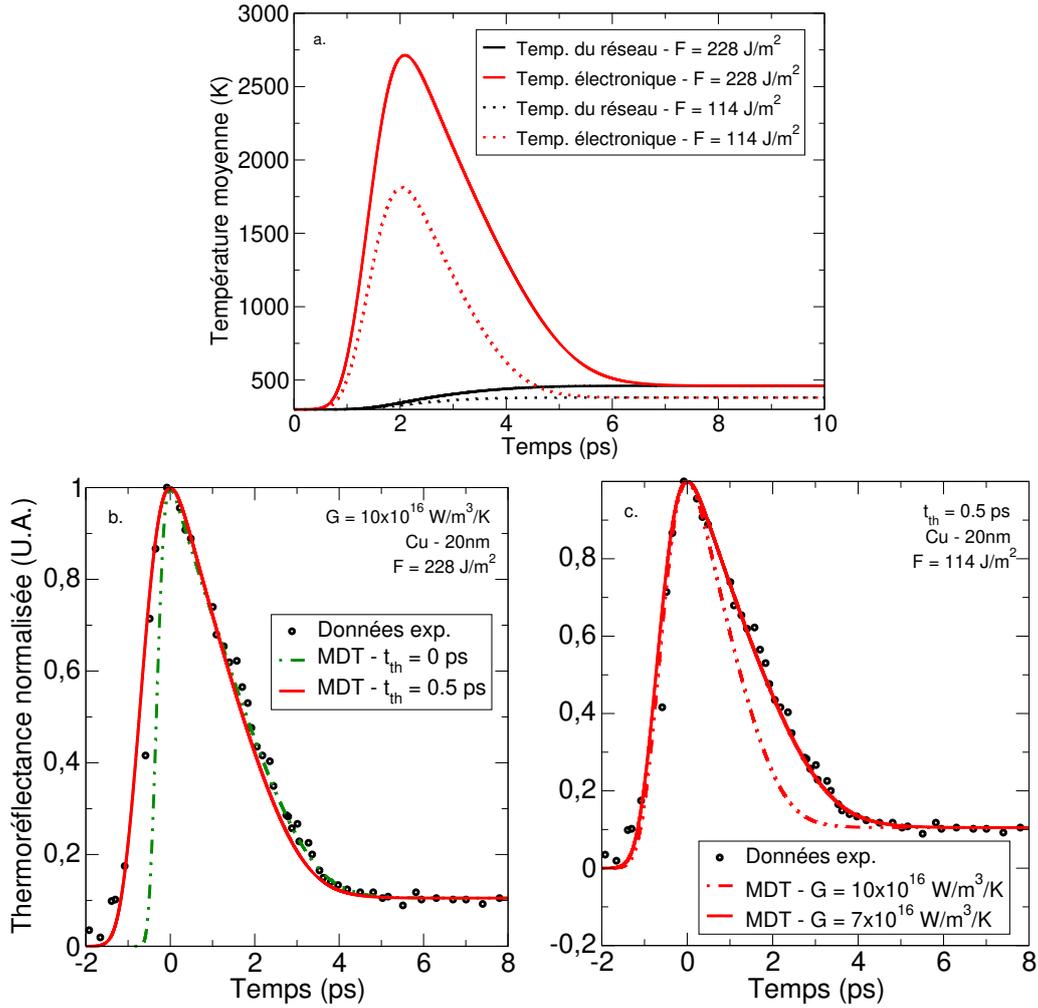


Figure 2.3 – (haut) a) Evolution des températures électronique (en rouge) et de réseau (en noir) lors de l'irradiation du film mince de Cu calculées avec le MDT. Les prédictions pour $F = 228 \text{ J/m}^2$ apparaissent en trait plein et les prédictions pour $F = 114 \text{ J/m}^2$ apparaissent en pointillés. (bas) Comparaison entre les prédictions du MDT (trait plein et pointillés) et résultats expérimentaux (points) de la réflectance du film mince de Cu irradié par une impulsion laser femtoseconde : b) pour une fluence laser $F = 228 \text{ J/m}^2$. Les prédictions obtenues en négligeant le temps de relaxation de Fermi t_{th} dans le terme source de l'équation 2.6 apparaissent en pointillés verts, c) pour une fluence laser $F = 114 \text{ J/m}^2$ pour plusieurs valeurs du couplage électron-phonon G .

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

sous-estimé la fluence d'un facteur 2.

Dans le cas où l'épaisseur du film est au mieux de l'ordre de la profondeur de pénétration du laser, ce qui est le cas pour Cu, il est possible que surviennent des interactions avec le substrat, sur lequel le film est déposé. Des pertes de chaleur sont possibles si le substrat est thermiquement conducteur (dans le cas d'un substrat de Si par exemple) [77]. Il y a également une possibilité de réflexion d'une onde acoustique (se propageant dans le métal en réponse à l'excitation laser) sur le substrat si sa conductivité est négligeable devant celle du métal (verre ou gel de silice) [68]. Notamment, Hopkins *et al.* rapportent que des effets de diffusion des électrons à l'interface métal-substrat peuvent exister. Pour des fluences élevées (de l'ordre de 15 J/m^2 dans leur étude), une part non-négligeable de l'énergie est perdue au profit de cette diffusion et non au profit du réseau : cela donne lieu à des surestimations des valeurs de couplage électron-phonon à cause de la relaxation plus rapide du gaz d'électrons. Dans le cas de Cu, le film est déposé sur un substrat de verre. Etant donnée la valeur élevée de la fluence du laser (Tab. 2.1), l'écart obtenu avec l'expérience Fig. 2.2(d) pourrait provenir d'effets d'interaction avec le substrat qui ne seraient pas pris en compte dans la description faite par les équations du MDT. Une raison pour laquelle ces effets ne sont pas observés dans les autres métaux, dont l'épaisseur d est du même ordre de grandeur, est la valeur de la fluence qui est environ 100 fois plus faible (Tab. 2.1). L'étude de Caffrey *et al.* [21] présente même une comparaison des mesures de thermoréfectance pour plusieurs valeurs de fluence. Les résultats montrent que, pour des fluences faibles (jusqu'à 3 J/m^2) dans Pt, il y a une variation de la valeur maximale de thermoréfectance standard, mais qu'il n'y a pas de différence lorsqu'elle est normalisée.

Les résultats expérimentaux ont pu être **reproduits quantitativement** par intégration des équations du MDT. Cependant, ces équations sont des équations continues. Pour décrire les mécanismes d'interactions à l'échelle des atomes, il est nécessaire de recourir à des méthodes plus complexes qui permettent de modéliser la matière à l'échelle de l'atome.

2.3 Modélisation des expériences de thermoréfectance par Dynamique Moléculaire à Deux Températures

2.3.1 Principe de la Dynamique Moléculaire classique

A. Equations de mouvement

Les simulations de DM permettent d'étudier la dynamique de systèmes comportant un grand nombre de particules. L'échelle à laquelle se placent ces simulations est celle de l'atome, c'est pourquoi elles sont qualifiées d'atomistiques. Elles prédisent numériquement le comportement de systèmes constitués d'un grand nombre d'atomes (jusqu'à une dizaine de millions) sur des échelles de temps s'étendant de la picoseconde à la dizaine de nanosecondes selon le type de système étudié. Les moyennes d'ensemble des états de chaque atome déterminent des grandeurs physiques telles que la pression, la température ou le tenseur des contraintes entre autres. Une des idées des simulations de DM est d'adopter une démarche proche de l'expérience, plus empirique que fondamentale. Ainsi, on s'intéresse aux grandeurs issues des propriétés définies par ces moyennes d'ensemble en les calculant plutôt qu'en les mesurant. C'est pourquoi l'intérêt est de déterminer la dynamique de très grands nombres d'atomes en comparaison aux simulations *ab initio*. Ainsi, pour permettre des temps de calcul raisonnables, l'évolution de l'état des atomes est régie par les **équations de mouvement classiques** définies par :

$$\frac{d}{dt}m_i\vec{v}_i = m_i\vec{\dot{v}}_i(t) = \sum_j \vec{F}_{i,j}(t) \quad (2.7)$$

$$\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{x}}_i(t), \quad (2.8)$$

où \vec{v}_i et $\dot{\vec{x}}_i$ sont respectivement le vecteur position et le vecteur vitesse du i -ème atome et \vec{v}_i et $\dot{\vec{x}}_i$ leur dérivée respective par rapport au temps. $\sum_j \vec{F}_{i,j}$ est la somme des j forces extérieures subies par l'atome i . Pour intégrer numériquement les équations du mouvement au cours du temps, on choisit un **pas de temps d'intégration** dt . Par développement en série de Taylor de la position et de la vitesse au premier ordre en dt , on obtient :

$$\begin{cases} \vec{x}_i(t + dt) = \vec{x}_i(t) + dt \dot{\vec{x}}_i(t) + \mathcal{O}(dt^2) \\ \vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + dt \dot{\vec{v}}_i(t) + \mathcal{O}(dt^2) \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\iff \begin{cases} \vec{x}_i(t + dt) = \vec{x}_i(t) + dt \vec{v}_i(t) + \mathcal{O}(dt^2) \\ \vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + dt \sum_j \frac{\vec{F}_{i,j}(t)}{m_i} + \mathcal{O}(dt^2). \end{cases} \quad (2.10)$$

L'objectif est d'obtenir les valeurs de $\vec{x}(t + dt)$ et $\vec{v}(t + dt)$ à partir de $\vec{x}(t)$ et $\vec{v}(t)$. Parmi les différents algorithmes déjà existants qui permettent une

telle intégration numérique des équations de mouvement, la version utilisée ici est le **Verlet-vitesse** [78]. Dans le cas où la seule force \vec{F}_i qui s'applique à l'atome i est celle qui dérive du potentiel d'interaction W , les équations du Verlet-vitesse s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \text{(i)} \quad & \vec{v}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) = \vec{v}_i(t) - \frac{dt}{2} \frac{\vec{\nabla} W(\vec{x}_i(t))}{m_i} & (2.11) \\
 \text{(ii)} \quad & \vec{x}_i(t + dt) = \vec{x}_i(t) + dt \vec{v}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) \\
 \text{(iii)} \quad & \vec{F}_i(t + dt) = -\vec{\nabla} W(\vec{x}_i(t + dt)) \\
 \text{(iv)} \quad & \vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) + \frac{dt}{2} \frac{\vec{F}_i(t + dt)}{m_i}.
 \end{aligned}$$

En connaissant les vitesses et positions des atomes au temps t , cet algorithme permet de calculer les vitesses et positions au temps $t + dt$. L'algorithme de Verlet permet une bonne intégration numérique des équations de mouvement dont l'erreur reste faible même pour des simulations longues et pour des systèmes complexes faisant intervenir un grand nombre d'atomes. Le choix du pas de temps dt est important puisqu'une valeur trop petite de dt engendre une intégration numérique précise des équations, mais pour un temps de calcul trop long. Une valeur de dt trop grande permet de simuler sur des intervalles de temps plus grands mais entache la précision du calcul et certaines grandeurs peuvent diverger, invalidant la simulation. La fréquence la plus élevée pour les vibrations atomiques est la fréquence de Debye, de l'ordre de 10^{13} Hz, ce qui correspond à une période $T = 0.1$ ps. Un pas de temps dt de 1 fs ($= \frac{T}{100}$) permet de décrire les vibrations atomiques les plus rapides. Les électrons ont une dynamique plus rapide avec des temps de relaxation τ_e de l'ordre de la femtoseconde. En tenant compte des interactions électron-phonon, le dt doit être réduit pour pouvoir décrire les variations les plus rapides de la dynamique des électrons.

B. Interactions entre atomes

Le terme de gradient du potentiel $W(\vec{x}_i(t))$ correspond à la force appliquée au i -ème atome en fonction de sa position et de la position des autres atomes. C'est la force qui dérive de l'interaction entre les atomes. Le cas d'interaction le plus simple est l'**interaction de paire**. La force subie par un atome i dépend de son interaction avec les atomes $j \neq i$ qui l'entourent et dépend de la distance r_{ij} qui les sépare. Dans le cas du potentiel de paire, la force appliquée à i par l'atome j dépend uniquement de la distance séparant i et j , et la force totale appliquée à l'atome i sous l'effet de ce potentiel est la somme sur tous les atomes j différent de i . C'est donc une interaction à deux corps. Le potentiel d'interaction de **Lennard-Jones** en est un exemple historique. Il comporte deux termes : un terme d'attraction à longue distance représentant l'interaction coulombienne entre deux atomes et un terme de

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

répulsion à courte distance empêchant le recouvrement des orbitales atomiques, interdit par le principe d'exclusion de Pauli. Ce type de potentiel est encore utilisé et utile pour représenter les interactions au sein de matériaux amorphes ou au sein de gaz. En revanche, il a été montré [79] que les interactions de paires étaient insuffisantes pour la description de certains phénomènes dans les métaux, notamment leurs propriétés élastiques et la diffusion d'impuretés chimiquement actives telles que les atomes d'hydrogène.

Daw & Baskes [79] ont développé un type de potentiels dits **potentiels EAM**¹ palliant les insuffisances des potentiels de paires. Ces potentiels permettent la modélisation d'interaction à N -corps par ajout d'un terme effectif dans l'interaction de paires. Ce terme est défini en fonction de la densité électronique de l'ensemble des atomes qui entourent l'atome i . Dans ce contexte, l'interaction de paire entre un atome i et un atome j dépend de la distance r_{ij} mais également de la **densité électronique** des atomes qui entourent l'atome i . La densité électronique totale est formulée sous l'hypothèse qu'elle puisse être écrite comme la somme des densités électroniques locales de chaque atome pour ne dépendre que de la position des noyaux des atomes. La valeur de l'énergie d'interaction entre i et j diffère donc en fonction de la densité électronique des atomes qui entourent l'atome i . Grâce à cette propriété, les potentiels EAM permettent de décrire correctement la liaison métallique dans un solide métallique modélisé par DM en tenant compte de la densité électronique, contrairement aux potentiels développés ultérieurement. Cependant, ces méthodes restent dans le cadre de l'**approximation de Born-Oppenheimer** puisque, malgré la représentation de la densité électronique, **la dynamique des électrons n'est pas prise en compte**. Des développements plus récents [80] décrivent l'introduction effective des excitations électroniques dans les potentiels EAM par le biais d'une dépendance en température. Toutefois, ce type de potentiels ne permet pas non plus d'aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Il n'est donc pas possible de les utiliser pour reproduire les interactions entre les électrons de conduction et la dynamique du réseau atomique.

C. Mise en place des conditions initiales : positions & vitesses atomiques

A l'instant initial de la simulation, pour pouvoir intégrer les équations de mouvement des atomes, des positions et vitesses leur sont attribuées. La température d'un système intervenant dans la **loi des distributions des vitesses de Maxwell** comme la moyenne de l'énergie cinétique de l'ensemble des particules qui le constitue, la distribution initiale des vitesses définit la température initiale du système et inversement. Pour une température ciblée T , une énergie de $3Nk_B T$ est fournie aux N atomes de la cellule de simulation. Ainsi, les vitesses atomiques initiales sont définies aléatoirement de sorte à reproduire une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la

1. pour *Embedded Atom Model* ou modèle de l'atome entouré.

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

température initiale T ciblée. Le vecteur vitesse \vec{v}_i tel que $||\vec{v}_i||^2 = v_{i_x}^2 + v_{i_y}^2 + v_{i_z}^2$ de l'atome i de masse m_i suit, à $t = 0$ s, la loi de probabilité :

$$f(\vec{v}_i) = f(v_{i_x}, v_{i_y}, v_{i_z}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} \right]. \quad (2.12)$$

Pour qu'un système soit à l'état d'équilibre, les vitesses et positions doivent être attribuées de sorte que l'énergie cinétique totale et l'énergie potentielle totale soient égales. Cette étape, dite de **thermalisation initiale** est nécessaire afin d'éviter des échanges d'énergie indésirables biaisant la simulation. Les déplacements atomiques initiaux, définissant la position initiale des atomes par rapport à leur position d'équilibre, peuvent être attribués de la même manière que pour les vitesses. Cette opération nécessite de déterminer les modes propres des phonons en diagonalisant la matrice Hessienne du potentiel interatomique au début de chaque simulation. Le temps de calcul nécessaire à cette opération augmente considérablement avec le nombre d'atomes ([81]), ce qui pose problème pour des systèmes trop étendus.

Une méthode alternative consiste en l'attribution aux atomes d'un **déplacement initial nul**, les maintenant à leur position d'équilibre minimisant l'énergie potentielle. Les vitesses initiales sont alors distribuées de façon à reproduire une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la **température $2T$** , double de la température initiale ciblée. Ainsi, d'un point de vue énergétique, les atomes possèdent une énergie potentielle nulle du fait de leur position d'équilibre et une énergie cinétique égale à $3Nk_B T$. L'excédent d'énergie cinétique est destiné à être converti en énergie potentielle. En démarrant la simulation avec ces conditions initiales, les vitesses initiales déplacent les atomes de leur position d'équilibre. Dès les premiers pas de temps, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique commencent à s'équilibrer. Dans la limite de l'approximation harmonique [9], l'équipartition² entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle a lieu après quelques dizaines de picosecondes. En dehors de l'approximation harmonique, i.e. en tenant compte de l'anharmonicité du potentiel d'interaction entre atomes modélisé dans les simulations de DM, l'équipartition parfaite n'est pas atteinte. Elle est néanmoins approchée de façon satisfaisante aux températures qui n'ont intéressent, à savoir des températures supérieures à la température de Debye θ_D . L'énergie cinétique totale après cette opération correspond à la température initiale T ciblée.

Une méthode intermédiaire consiste en l'**approximation de la fréquence des phonons** par une fréquence unique ω_D proche de la fréquence de Debye associée à la température de Debye $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$. Cette fréquence est ajustée pour obtenir équipartition des énergies potentielle et cinétique, comme le prévoit l'approximation harmonique. Les déplacements atomiques initiaux sont distribués conformément à la fréquence de phonon approchée et en fonction de la température initiale ciblée T , selon la statistique de Maxwell-Boltzmann de dispersion $\sigma = \sqrt{k_B T / m_i \omega_D^2}$. Il est important de préciser que

2. égalité entre l'énergie cinétique totale et l'énergie potentielle totale du système

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

cette fréquence ajustée ω_D ne correspond pas à la fréquence maximale de vibration des phonons, contrairement, à la fréquence de Debye. Avec une telle distribution des déplacements initiaux des atomes, leurs vitesses initiales sont distribuées de façon à reproduire une distribution de Maxwell-Boltzmann associée à la **température** T . L'avantage de cette méthode est de s'affranchir d'une préparation de la simulation trop longue en évitant la diagonalisation de la matrice Hessienne du potentiel interatomique mais en évitant également les quelques picosecondes nécessaires à l'équipartition du système. Le gain de temps de calcul est considérable pour les systèmes comportant beaucoup d'atomes. Toutefois, à cause de l'approximation entachant les déplacements initiaux, quelques oscillations minimales de la température du système en début de simulation sont possibles.

Plus succinctement :

- soit les vitesses initiales des atomes sont choisies pour correspondre à une énergie cinétique totale $N \times 3k_B T/2$, et leurs positions initiales pour correspondre à l'énergie potentielle totale $N \times 3k_B T/2$,
- soit les vitesses initiales des atomes sont choisies pour correspondre à une énergie cinétique totale $N \times 3k_B T$, et leurs positions initiales pour correspondre à une énergie potentielle totale nulle et la dynamique équilibrera les parties cinétique et potentielle de l'énergie en vertu du principe d'équipartition.

2.3.2 Contrôler la température dans les simulations de dynamique moléculaire : thermostat de Langevin

La conservation de l'énergie totale E du système lors de l'intégration des équations sur un grand nombre de pas de temps est assurée par l'algorithme de Verlet. Dans notre étude, le nombre de particules N du système est fixe tout au long de la simulation. Si aucune contrainte mécanique n'est appliquée sur le système ou qu'il n'y a pas d'effet de pression [82], le volume de la cellule de simulation V , i.e. le volume du système, est conservé. Dans cette configuration, l'**ensemble NVE**, ou micro-canonique, est l'ensemble statistique dans lequel s'inscrivent les simulations de DM.

Pour étudier des phénomènes physiques à température fixe, la température doit être conservée pendant toute la durée de la simulation. Il faudrait pour cela être placé dans l'**ensemble NVT**, ou ensemble canonique, au sein duquel les quantités conservées sont le nombre de particules N , le volume V et la température T au lieu de l'énergie E . Ce sont les équations de la dynamique, plus exactement le lagrangien dont elles découlent, qui déterminent la conservation d'une quantité. C'est l'énergie qui est conservée dans le cas des équations Eq. (2.7)-(2.8). Le principe derrière les algorithmes de thermostat dans les simulations de DM est la modification des équations de la dynamique

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

pour faire intervenir la température T_{NVT} à imposer au système modélisé. Le même principe peut être appliqué pour la conservation de la pression sous la forme d'un barostat [83]. Il existe différentes formes de thermostats, faisant intervenir différentes modifications des équations de la dynamique. Dans le cadre du thermostat de Langevin, la dynamique stochastique de l'équation de Langevin est incorporée aux équations de mouvement des atomes. L'**équation stochastique de Langevin** pour une particule de masse m et de vitesse \vec{v} se présente initialement sous cette forme :

$$\frac{d}{dt}m\vec{v}(t) = -m\gamma\vec{v}(t) + \vec{F}(t), \quad (2.13)$$

où γ est le coefficient de frottement de la force de frottement $-m\gamma\vec{v}(t)$, homogène à une fréquence, et $\vec{F}(t)$ est une force aléatoire agissant sur la particule au cours du temps. Pour incorporer la phénoménologie de l'équation de Langevin dans les simulations de DM, les forces non-conservatives sont ajoutées à l'équation de la dynamique, tel que, pour le i -ème atome :

$$m_i\vec{v}_i(t) = \vec{F}_i(t) - m_i\gamma\vec{v}_i + \vec{\tilde{F}}_i(t). \quad (2.14)$$

Initialement, l'équation de Langevin est établie pour l'étude du mouvement aléatoire d'une particule dans un fluide [84], appelé mouvement brownien. Le terme de force aléatoire représente la force qui résulte des collisions aléatoires que subit la particule étudiée. Elle dépend d'un paramètre de température. Le terme proportionnel au vecteur vitesse est une force de frottement fluide, ou force de Stokes. Appliquée aux atomes modélisés en DM sous la forme d'un thermostat, la dynamique de Langevin simule une **interaction avec un réservoir de chaleur** [85] ayant pour effet d'apporter de l'énergie cinétique au système de façon aléatoire (terme de force aléatoire dépendant d'une température paramétrée), et d'enlever de l'énergie cinétique proportionnellement à la vitesse (terme de frottement).

Pour que la quantité d'énergie cinétique apportée par la force aléatoire soit en moyenne la même que l'énergie enlevée par la force de frottement, une relation doit être établie entre le coefficient de friction de la force de frottement et la force aléatoire. En considérant uniquement les termes de l'équation stochastique (Eq. (2.13)), si la force aléatoire est trop faible, le terme de friction devient dominant et freine la dynamique des atomes : l'énergie cinétique moyenne, et donc la température, deviennent nuls. L'énergie cinétique moyenne à l'équilibre doit correspondre à la température imposée, soit $m\langle v_i^2 \rangle = 3k_B T_{\text{NVT}}$ où $\langle v_i^2 \rangle$ est la moyenne des carrés des normes de vitesse des atomes. En étudiant la valeur asymptotique de la solution analytique de l'équation de Langevin, le critère qui valide cette hypothèse est que la norme de la force aléatoire dépende du coefficient de friction, tel que le processus stochastique satisfasse :

$$\langle \vec{\tilde{F}}_i(t) \rangle = 0 \quad (2.15)$$

$$\langle \vec{\tilde{F}}_i(t) \vec{\tilde{F}}_j(t') \rangle = 2\gamma k_B T_{\text{NVT}} \delta(t - t') \delta_{ij}, \quad (2.16)$$

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

où i et j désignent le i -ème et j -ème atome. Ce résultat est connu sous le nom de **principe de fluctuation-dissipation** [51]. Le delta de Kronecker caractérise l'absence de corrélation entre les forces aléatoires différentes appliquées sur deux atomes distincts. La fonction delta de Dirac caractérise l'absence de corrélation entre les forces différentes appliquées à un même atome à deux instants distincts de la simulation. Ces fonctions de corrélations caractérisent la force aléatoire comme suivant un processus gaussien de moyenne nulle. On dit aussi que la force aléatoire est un bruit blanc gaussien.

Le coefficient de frottement est un paramètre défini avant la simulation par l'utilisateur. Il régit l'**action du thermostat** sur le système. Il intervient dans les deux forces $m_i\gamma\vec{v}_i$ et $\vec{F}_i(t)$. C'est ce qui permet d'équilibrer l'énergie apportée et l'énergie ôtée au système : une énergie aléatoire, variant d'un atome à l'autre, est fournie aux atomes mais une force dissipative, de coefficient identique pour tous les atomes, est retranchée. En moyenne, les deux forces se compensent. La valeur du coefficient de frottement définit le temps que met le système à s'adapter à la température qui lui est imposée et doit être choisie judicieusement quant au système physique modélisé. Une valeur trop élevée de γ impose aux atomes une dynamique amortie pour laquelle l'inertie de l'atome est négligée et le mouvement devient un mouvement brownien. Le forçage de la dynamique est susceptible d'inhiber des phénomènes locaux thermiquement activés. Une valeur trop faible néglige l'effet du thermostat et le système peut atteindre des températures qui s'éloignent de T_{NVT} , mais une valeur trop grande engendre une dynamique

Le principe du thermostat de Langevin est donc d'introduire la température dans les équations de mouvement de la DM par ajout de forces non-conservatives soumises à un bruit aléatoire, susceptible de faire varier l'énergie totale mais la température du système est maintenue constante. Seulement **deux paramètres** doivent être définis au début de la simulation : la température T_{NVT} qui est imposée aux atomes par le thermostat de Langevin au cours de l'évolution du système, et le coefficient de frottement γ .

2.3.3 Au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer : Dynamique Moléculaire à Deux Températures

A. Introduction du couplage électron-phonon

Les simulations de DM modélisent la dynamique d'un système à partir des interactions interatomiques. Celles-ci peuvent être représentées par des modèles d'interactions plus ou moins complexes. La densité électronique des atomes est une caractéristique qui est prise en compte par les potentiels type EAM mais la dynamique des électrons est ignorée. Les interactions électron-phonon ne peuvent pas non plus être prises en compte. Les calculs de DM classique se placent donc dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Il est

nécessaire d'aller au-delà de cette approximation et de décrire la dynamique des électrons dont le rôle est prépondérant dans la diffusion de chaleur dans les métaux. Nous avons vu précédemment que l'échelle d'application de la DM classique était la plus adaptée à notre étude. Il est donc nécessaire de définir au sein des calculs de DM, même en ayant recourt à des approximations, les excitations des électrons de conduction.

Dans le cadre de l'étude des cascades de déplacements atomiques survenant lors d'irradiations à haute énergie, Finnis, Agnew et Foreman (FAF) [10] ont développé un modèle qui **introduit le couplage électron-phonon** dans les simulations de DM. Une cascade de déplacements atomiques consiste en un enchaînement localisé de déplacements atomiques sur plusieurs dizaines de nanomètres. Lors d'une irradiation, la particule incidente entre en collision avec un premier atome (noté PKA, pour *primary knock-on atom*). La collision éjecte ce premier atome de son site atomique vers un site interstitiel, un espace vide du réseau cristallin situé entre les sites atomiques. Ce processus est la création d'un défaut de Frenkel ou paire de Frenkel. C'est ce déplacement atomique initial de l'atome cible qui engendre la délocalisation de certains atomes voisins, ce qui engendre la cascade de déplacements atomiques. Avant l'étude de Flynn et Averback [86], les cascades étaient modélisées par DM classique. Les simulations atomistiques sont particulièrement adaptées pour la compréhension des mécanismes qui surviennent entre l'instant de la collision avec le PKA et l'instant où le système atteint l'équilibre, c'est-à-dire la configuration du réseau obtenue après les dommages d'irradiation. Cependant, les expériences [8] ont montré qu'une part non-négligeable de l'énergie injectée dans le système était perdue au profit des électrons. FAF ont proposé une amélioration du principe de modélisation de la DM classique avec l'introduction de la phénoménologie du couplage électron-phonon dans un modèle appelé **Dynamique Moléculaire à Deux Températures**, ou DM2T, sur la base du MDT proposé par Anisimov *et al.* [12].

B. Température électronique & température de réseau : maillage de la cellule de simulation

Dans les simulations de DM2T, les atomes sont soumis au principe fondamental de la dynamique classique, au même titre que dans les calculs de DM classique. Les échanges d'énergie entre atomes se font via un modèle de potentiel interatomique défini en début de simulation. La vibration des atomes étant régie par ces interactions, le potentiel joue un rôle dans la reproduction de la conductivité thermique des phonons κ_l qui intervient dans l'équation de réseau du MDT (Eq. (1.11)). Toutefois les potentiels EAM utilisés pour les métaux ne reproduisent pas nécessairement la conductivité des phonons de façon quantitative. L'amélioration de la DM2T par rapport à la DM classique réside dans la prise en compte de la dynamique des électrons. La **distribution spatiale de température électronique**, représentant

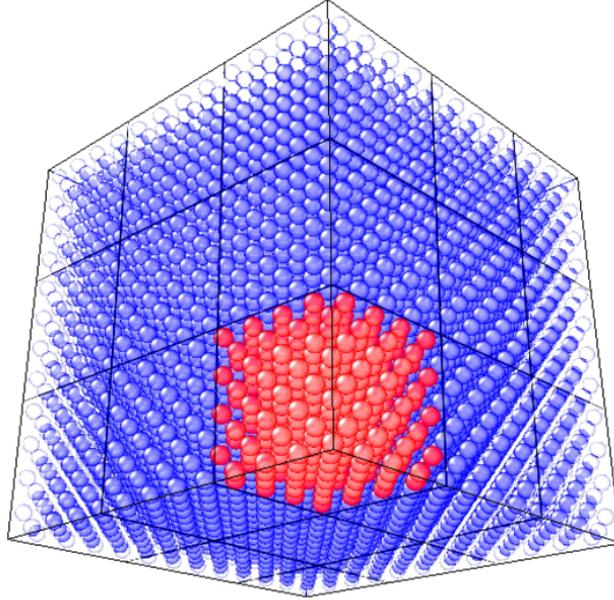


Figure 2.4 – Schéma de la cellule de simulation d'un système de structure CFC divisée en sous-cellules. Un atome est assigné à une sous-cellule en fonction de sa position. Les atomes colorés en rouge appartiennent à la même sous-cellule.

l'excitation des électrons (Sec. 1.1.3), est déterminée à chaque pas de temps de simulation par intégration de l'équation électronique du MDT (Eq. (1.10)).

La température du réseau est définie classiquement comme l'énergie cinétique moyenne des atomes divisée par $3k_B/2$, comme en DM classique. Il n'est pas possible de faire de même pour les électrons puisqu'il n'y a pas de réel électron en mouvement sous forme de corpuscule dans la simulation. Les équations de MDT font intervenir des champs de température qui sont traités de façon continue. Il est impossible dans une résolution numérique de calculer une température pour chaque point puisqu'ils sont une infinité. Pour pouvoir manipuler des champs discrets plutôt que continus, la cellule de simulation est divisée en sous-cellules égales (Fig. 2.4), de même géométrie cubique. Leur dimension caractéristique est notée δ_x . Cette méthode de division de la cellule de simulation est appelée **coarse-graining** et est notamment utilisée dans le cadre des modélisations multi-échelles, dans le but de passer d'une échelle d'étude à une autre [87]. C'est le cas pour cette méthode : la grandeur caractéristique de la DM est de l'ordre des distances interatomiques ($\approx 10^{-10}$ - 10^{-9} m). Le paramètre δ_x est appelé **paramètre de coarse-graining** ou **pas d'espace** dans le cadre des intégrations numériques. Pour des structures plus complexes que les structures cubiques, il est possible d'avoir un paramètre de coarse-graining différent associé à chaque direction de l'espace. Une valeur faible de δ_x conduit à un maillage fin de la cellule, ce qui donne une description précise des variations spatiales de la température

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

électronique calculée numériquement. Cependant, la température du réseau est calculée à partir de la statistique des vitesses des atomes. Dans le cas d'un maillage trop fin, la sous-cellule ne contient pas assez d'atomes pour définir une température de façon précise. De plus, un δ_x trop faible peut provoquer de trop grandes fluctuations dans l'évolution de T_e , menant à une intégration instable de l'équation électronique. À l'inverse, une valeur élevée de δ_x permet d'avoir une description réaliste de la température du réseau, mais la description des variations spatiales du champ de température est moins précise, à la fois pour les électrons et pour les atomes. L'équation électronique du MDT est intégrée numériquement durant la simulation, permettant de connaître la température électronique pour un volume donné, représenté par une sous-cellule, au fil de la simulation. Le pas de temps dt utilisé pour l'intégration numérique de l'équation électronique est le même que le pas de temps utilisé dans l'algorithme de Verlet du code de DM.

Dans les équations du MDT, la température du réseau est couplée à la température électronique. De la même manière, la dynamique des atomes est couplée à celle des électrons dans les simulations de DM2T. La **mise en place du couplage** suit le principe du **thermostat de Langevin**, dont le formalisme permet de maintenir le système à une température donnée. Dans le cas de la DM2T, la température imposée aux atomes est la température électronique : le thermostat de Langevin est dit **inhomogène**, à cause de l'inhomogénéité de la température électronique au sein de la cellule de simulation. La méthode du thermostat de Langevin est particulièrement adaptée à la représentation du couplage électron-phonon. Les forces stochastiques mises en jeu dans la définition initiale du thermostat de Langevin modélisent habituellement les collisions fictives de particules dont l'énergie cinétique correspond à une température donnée. Ce dispositif s'avère par exemple utile pour la représentation du mouvement d'une particule en collision avec d'autres particules au sein d'un fluide. Dans le cas de la DM2T, ce sont les collisions entre les électrons et les noyaux atomiques, telles qu'elles sont dépeintes par le modèle des électrons libres, qui sont représentées par les forces stochastiques associés à la température électronique. Les apports de la DM2T au principe de modélisation de la DM classique s'explique par **quatre points principaux** :

- chaque sous-cellule est caractérisée par une température électronique et une température de réseau, toutes les deux liées par la constante de couplage électron-phonon G ,
- les deux températures évoluent au cours du temps,
- la température des électrons est déterminée par intégration numérique de l'équation de chaleur électronique du MDT,
- la température de réseau est calculée à partir de l'énergie moyenne des atomes d'une même sous-cellule.

C. Modification des équations de mouvement

En pratique, les équations de mouvement des atomes de la DM classique (Eq. (2.7)) sont modifiées, telles que :

$$m_i \vec{v}_i(t) = \vec{F}_i(t) - m_i \gamma_1 \vec{v}_i + \vec{\tilde{F}}_{1,i}(t), \quad (2.17)$$

où $\vec{\tilde{F}}_{1,i}(t)$ est la force aléatoire imposée à l'atome i par le thermostat inhomogène de la DM2T, et γ_1 est le coefficient de friction intervenant dans les forces du thermostat. Les forces stochastiques sont liées aux excitations électroniques par la température électronique par le principe de fluctuation-dissipation :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\tilde{F}}_{1,i}(t) \rangle &= 0 \\ \langle \vec{\tilde{F}}_{1,i}(t) \vec{\tilde{F}}_{1,j}(t') \rangle &= 2k_B T_e \gamma_1 \delta(t - t') \delta_{i,j}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

pour les i -ème et j -ème atomes. Pour représenter correctement le taux de transfert d'énergie entre les électrons et les phonons conformément à la théorie du couplage électron-phonon, Duffy et Rutherford [11] estiment la valeur du coefficient de frottement du thermostat étant

$$\gamma_1 = \frac{G V_{\text{at}}}{3k_B}, \quad (2.19)$$

où V_{at} est le volume occupé par un atome. L'ajout des forces supplémentaires dans les équations de mouvement nécessite la **modification du schéma d'intégration** de Verlet (Eq. (2.11)) tel que :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \vec{v}_i(t + dt/2) &= \vec{v}_i(t) + \frac{dt}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + dt \left[-\gamma_1 \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{\tilde{F}}_{1,i}(t)}{m_i} \right] \\ \text{(ii)} \quad \vec{x}_i(t + dt) &= \vec{x}_i(t) + dt \vec{v}_i(t + dt/2) \\ \text{(iii)} \quad \vec{F}_i(t + dt) &= -\nabla W(\vec{x}_i(t + dt)) \\ \text{(iv)} \quad \vec{v}_i(t + dt) &= \vec{v}_i(t + dt/2) + \frac{dt}{2} \frac{\vec{F}_i(t + dt)}{m_i}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

La valeur de la constante couplage électron-phonon introduite dans le modèle a une importance considérable. Dans le cas des études de cascades, les énergies fournies au système et les températures électroniques évoluent sur une large gamme au cours de l'irradiation. Il est difficile de prendre référence sur des études expérimentales du couplage. De plus, dans ces situations, la constante de couplage évolue considérablement en fonction de la température électronique. L'évolution de G est donc généralement calculée en temps réel avec les modèles théoriques, comme celui de Kaganov ou de FAF, ou plus simplement tabulée à partir du même type de modèle ou de modèles *ab initio*.

Les seules forces qui s'appliquent aux atomes dans les calculs de DM classique sont celles qui dérivent du potentiel interatomique. Dans les calculs

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

de DM2T, les équations de mouvement (Eq. (2.17) & (2.18)) sont modifiées par l'ajout de la force de frottement et de la force stochastique : la somme de ces contributions correspond à l'énergie fournie au réseau atomique par les électrons via le terme de couplage $G(T_e - T_l)$. Le coefficient γ_1 qui apparaît dans les deux forces est pondéré par la constante de couplage G . L'énergie GT_e est représentée par les **forces stochastiques**, au sein desquelles T_e intervient dans la fonction d'autocorrélation des forces (Eq. (2.18)). L'énergie GT_l enlevée au réseau est représentée par la **force de frottement**. La norme de la force de frottement est proportionnelle à la norme de la vitesse de l'atome. Elle est donc liée à l'énergie cinétique moyenne des particules et a fortiori à la température du réseau T_l . La principale différence entre les deux forces réside dans la température qui y est associée (T_e pour la force stochastique, T_l pour la force de frottement).

D'après ces constats, il est plausible que tous les atomes d'une même sous-cellule subissent en moyenne une force de frottement plus élevée que la force stochastique, ce qui engendrerait une dissipation locale de l'énergie. Un tel cas de figure serait dû à une température électronique trop faible par rapport à la température du réseau, soit $T_e < T_l$. Or, en cas de différence de température, le MDT prévoit que les deux systèmes s'équilibrent par échange de chaleur. Cette dissipation locale d'énergie est donc cohérente vis-à-vis des échanges de chaleur : l'énergie dissipée par la force de frottement correspond à l'excédent d'énergie thermique du réseau en comparaison aux électrons. Cette énergie dissipée est équivalente à l'énergie fournie aux électrons dans l'intégration numérique de l'équation électronique. Ainsi, en théorie, la DM2T reproduit efficacement la **rétroaction des atomes** sur les électrons dans le cas où l'énergie thermique du réseau est supérieure à celle des électrons.

2.3.4 Application aux expériences de thermoréfectance

A. Paramètres des équations & pas d'intégration numérique

La DM2T décrit la cinétique des électrons via l'équation de chaleur électronique Eq. (1.10). Les paramètres utilisés pour l'intégration de l'équation de chaleur électronique sont les mêmes que pour l'équation Eq. (2.4). Le **couplage électron-phonon** G est fixé dans le code de DM2T à la valeur obtenue par ajustement aux les courbes expérimentales reportées Fig. 2.2. La température électronique est imposée aux atomes dans les équations de mouvement par le thermostat de Langevin inhomogène représentant les collisions entre les électrons et les noyaux atomiques. Le paramètre γ_1 du thermostat est fixé selon l'équation Eq. (2.19) [11] conformément à l'énergie totale échangée entre les équations Eq. (2.4) et Eq. (2.17) à chaque pas de temps, faisant intervenir la constante de couplage G : le couplage électron-phonon régit la force du thermostat, c'est-à-dire le temps que met le système à adapter sa température sur la température qui lui est imposée, ici T_e . Cette relation fournit un sens physique précis au terme de Langevin dans l'équation

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Eq. (2.17) en établissant une corrélation physique entre le coefficient de Langevin et le couplage électron-phonon.

La température électronique T_e est décrite par un champ discret qui varie en fonction du temps et de la position dans la cellule de simulation. Etant donné le fait que Au et Ni cristallisent dans une structure CFC, les sous-cellules sont cubiques. Le choix de la valeur du **paramètre de coarse-graining** δ_x est important pour définir l'évolution des champs de température de façon satisfaisante et pour une intégration stable des équations. Considérant les propriétés de δ_x évoquées Sec. 2.3.3, il a été défini qu'une intégration stable était possible à condition que la taille typique de cellule-unité δ_x soit égale au double de la taille de cellule-unité du réseau cristallin étudié. Dans un réseau CFC, la température de réseau T_l pour une sous-cellule sera donc obtenue à chaque instant en calculant la moyenne de l'énergie cinétique des 32 atomes composant cette sous-cellule, puisque la cellule-unité³ d'une maille cubique à face centrées contient 4 atomes.

Le pas de temps des simulations de DM standard était initialement de $\delta t = 1$ fs. Pour incorporer le thermostat de Langevin non-uniforme dans l'algorithme de Verlet, le pas de temps doit être réduit à $\delta t = 0.1$ fs dans la DM2T pour Ni. Pour Au, il doit être davantage réduit, jusqu'à $\delta t = 0.005$ fs. En effet, pour Au, la chaleur spécifique électronique C_e est plus faible et la conductivité thermique électronique est plus élevée que pour Ni, ainsi le rapport κ_e/C_e est plus grand. Dans la résolution numérique de l'équation de chaleur électronique, c'est le produit de cette quantité et du pas de temps qui régit la stabilité de l'algorithme. Dans la résolution numérique du MDT (Sec. 2.2), les deux températures sont spatialement homogènes. Dans les simulations de DM, les vitesses des atomes fluctuent, faisant fluctuer la température. Il est en pratique impossible d'avoir une **température rigoureusement homogène** sur toute la cellule de simulation. La variation spatiale de température décrite par le laplacien ΔT_e est non-nulle. L'effet de κ_e est alors à prendre en compte. Ainsi, plus κ_e/C_e est grand, plus la variation de température est grande et plus le pas de temps doit être diminué.

B. Calcul des forces

Les potentiels inter-atomiques utilisés dans les simulations de DM pour le calcul des forces sont des potentiels type EAM (Sec. 2.3.1) établis à partir de la méthode de Daw et Baskes [79]. Deux potentiels EAM différents sont utilisés pour décrire les cristaux de Au [88] et Ni [89, 90] de symétrie cubique à faces centrées (CFC). Les équations de mouvement de Newton sont intégrées par un algorithme de Verlet-vitesse [78], dans lequel le terme de Langevin est introduit avec comme condition que la valeur asymptotique de la température de réseau corresponde à T_e dans le cas d'un champ de température uniforme, c'est-à-dire que la température électronique ne diverge pas. Pour satisfaire une telle condition, le schéma d'intégration numérique présenté par l'équation

3. cellule formée par le plus petit motif périodique d'un réseau cristallin

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Eq. (2.20) (Sec. 2.3.3) doit être respecté. Il est à noter que si le terme de Langevin est partagé entre les étapes (i) et (iv) comme c'est le cas des forces inter-atomiques, alors la température du réseau diverge au lieu d'atteindre une valeur asymptotique qui correspond à T_e . C'est ce qui, dans l'équation de l'étape (i), explique l'absence du facteur 1/2 dans le troisième terme, alors qu'il apparaît dans le terme de force interatomique (qui est, lui, partagé entre les étapes (i) et (iv), Eq. (2.20)). La raison de cette divergence de température est qu'à chaque calcul de force aléatoire, un nombre est tiré au sort dans le code de DM2T à l'aide d'un générateur de nombres pseudo-aléatoires de type Marsaglia-Zaman [91]. C'est un générateur de période numérique longue assurant un grand nombre de tirages avant la possibilité de tirer à nouveau un nombre qui a déjà été tiré. Si le calcul de force aléatoire est séparé entre deux étapes du schéma d'intégration, deux nombres aléatoires différents seront générés. Si on force le nombre aléatoire à rester le même durant les quatre étapes du schéma d'intégration, ou qu'on regroupe le calcul de la force aléatoire sur une seule étape, les vitesses atomiques ne divergent pas et la température du réseau reste stable. Les simulations de DM nécessitent un temps de calcul raisonnable et sont capables de caractériser l'évolution du mouvement de millions d'atomes sur quelques nanosecondes à partir d'un seul processeur. Dans cette étude, les cristaux sont construits à partir de la réplication de 20 cellules-unité élémentaires de symétrie CFC dans les trois directions de l'espace pour Au et Ni, produisant une cellule de simulation contenant $N_{\text{at}} = 32\,000$ atomes. Les calculs sont menés à volume et nombre d'atomes constants. La boîte de simulation ainsi obtenue est donc une boîte cubique de bords périodiques dans les trois directions de l'espace, le but de ces modélisations n'étant pas de reproduire la géométrie des expériences (i.e. une pulse laser à la surface d'un film mince). L'objectif est de s'intéresser de près à l'interaction entre électrons et atomes dans le cas où les températures des deux systèmes sont découplées, comme c'est le cas dans le cadre des irradiations laser de métaux.

C. Distributions initiales des températures T_e & T_l

Pour être **en accord avec les expériences**, l'énergie cinétique initiale des atomes est fixée pour obtenir une énergie cinétique moyenne par atome de $3k_B T_l/2$ avec $T_l = 300$ K. Le début de la simulation est un premier cycle de DM standard, sans couplage électron-phonon. Les conditions initiales pour les vitesses des atomes ont été définies par la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température voulue ($T_l = 300$ K) et à l'aide du générateur de type Marsaglia-Zaman. Formellement, les déplacements atomiques initiaux devaient être déterminés par le même procédé pour être en accord avec la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cependant, cette opération nécessiterait la diagonalisation de la matrice Hessienne du système pour connaître ses valeurs propres et les fréquences de phonons. Cette opération étant très coûteuse en temps de calcul et en mémoire, nous avons tiré profit du principe

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

d'équipartition de l'énergie. Dans les simulations de DM et dans la limite de l'approximation harmonique [9], l'équipartition entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle a lieu après quelques dixièmes de picosecondes. A l'instant initial, la simulation débute donc à partir d'un cristal idéal sans déplacement atomique mais avec des vitesses définies par la distribution de Maxwell-Boltzmann. La température initiale associée à cette distribution est le double de la température ciblée pour la température du réseau, soit $2T_l$. Ainsi, l'énergie cinétique initiale totale vaut $3k_B T_l$ et l'énergie potentielle initiale totale est nulle. Les deux quantités s'équilibrent donc au bout de ces dizaines de picosecondes pour obtenir une énergie cinétique totale de $3k_B T_l/2$ et une énergie potentielle totale de $3k_B T_l/2$. Dans les différents cristaux étudiés ici, il n'y a pas de désaccord notable dans l'équipartition de l'énergie entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, comme le prévoit l'approximation harmonique. Une fois que cette distribution initiale d'énergie est achevée, les calculs de DM2T peuvent être effectués en tenant compte du couplage électron-phonon.

La température électronique initiale est fixée à 300 K dans chaque sous-cellule cubique de côté δ_x définie par le coarse-graining. Initialement, la température du réseau et la température électronique sont spatialement homogènes et à l'équilibre. Dans les expériences, les largeurs des spots de l'impulsion laser sont au minimum de l'ordre du micromètre. Puisque la largeur de notre boîte correspond à une distance réelle de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la modification de température électronique due à l'énergie apportée au système par l'impulsion laser prend effet sur l'ensemble de la boîte et maintient la température spatialement homogène. Ainsi, la diffusion spatiale de la chaleur n'entre pas en compte dans les simulations des expériences de thermoréfectance par DM2T. L'expression littérale pour le terme source est la même que celle employée dans le MDT et les paramètres dont le terme source dépend sont en accord avec les expériences, y compris le paramètre t_{th} (voir Sec. 2.2). Les courbes Fig. (2.5) (a-b) montrent que la température électronique croît au début de la simulation puis décroît après avoir atteint un maximum, ce qui reproduit l'effet de l'impulsion laser de l'expérience. Les températures électroniques pour Au et pour Ni restent en-dessous du point de fusion. Il est donc possible de déterminer les coefficients linéaires a et b dans l'équation Eq. (2.3). En effet, comme développé plus loin, Tomko *et al.* [54] ont montré les limites de la validité du modèle de Drude pour l'analyse des expériences de thermoréfectance. La hausse de température électronique peut être importante si l'énergie apportée au système électronique par le laser est élevée, à cause d'une fluence élevée ou d'une longueur spécifique du laser de pompe qui sollicitera une transition électronique d'énergie élevée. Les excitations électroniques peuvent dans ce cas donner lieu à des transitions interbandes pour lesquelles le modèle de Drude est inadapté à l'analyse : il y a un élargissement de la distribution de Fermi-Dirac menant à un fort déséquilibre entre électrons et phonons. La réponse optique du matériau dépend fortement des transitions interbandes. Le modèle de Drude considérant les électrons comme un gaz de particules classiques, les différentes bandes

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

d'énergie de la structure de bandes électronique ne sont pas prises en compte. Cependant, les températures électroniques mises en jeu dans ces calculs ne sont encore une fois pas concernées. En déterminant les coefficients linéaires a et b , il est possible, à partir des variations de températures obtenues avec les simulations de DM2T, de reproduire les variations de réflectance du métal obtenues expérimentalement pour Au et Ni.

2.3.5 Résultats & discussions

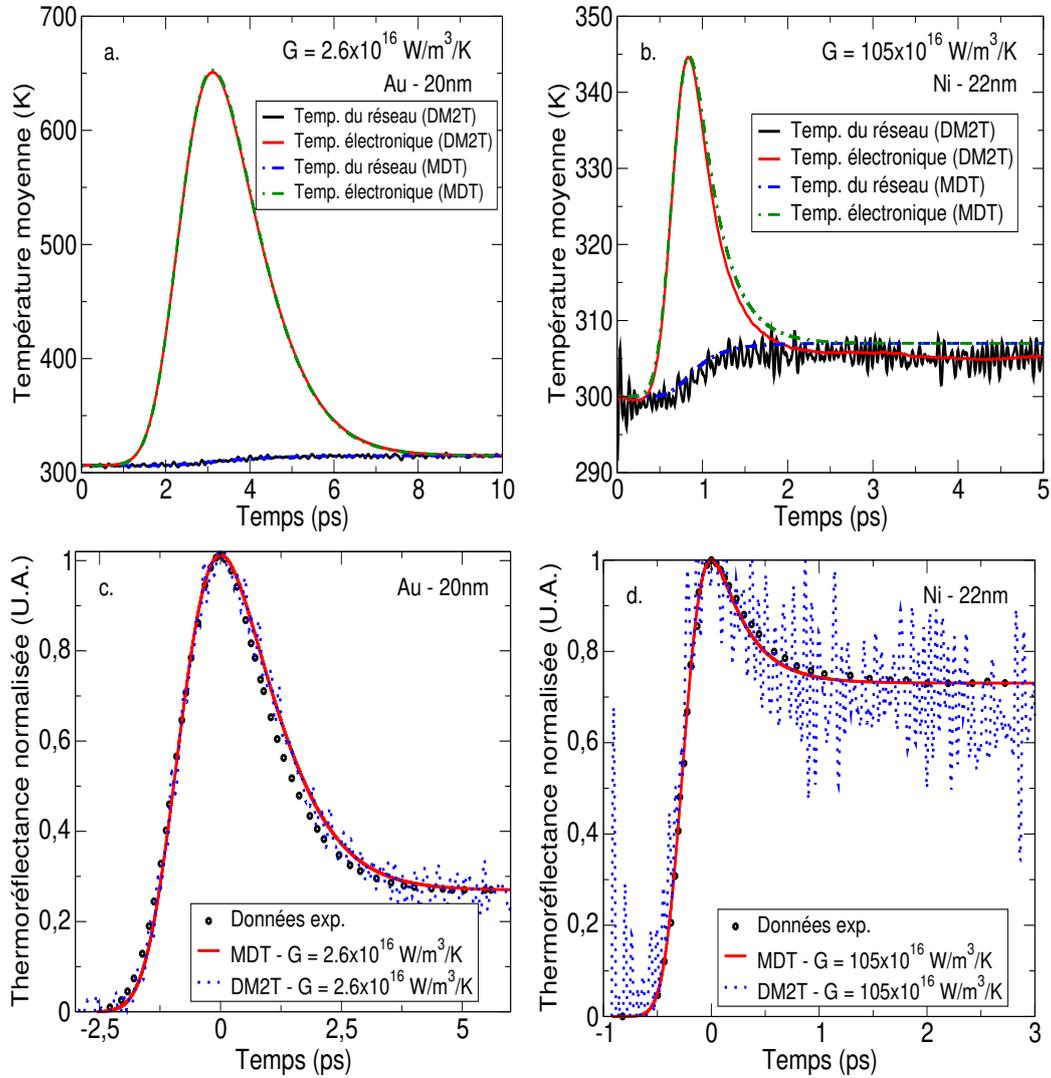


Figure 2.5 – Modélisation des expériences de thermoréfectance par DM2T : (haut) évolution de la température électronique et de la température du réseau en fonction du temps (a) dans Au et (b) dans Ni : les températures calculées par les équations du MDT sont en pointillés bleus et verts et les températures calculées par les simulations de DM2T sont en traits pleins rouges et noirs ; (bas) évolution de la thermoréfectance en fonction du temps (c) pour Au et (d) pour Ni : les données expérimentales sont représentées par les points noirs, les prédictions du MDT sont en trait plein rouge et les résultats de la simulation de DM2T sont en pointillés bleus.

A. Reproduction quantitative des résultats expérimentaux

Pour pouvoir établir une comparaison entre DM2T, MDT et résultats expérimentaux, les différentes prédictions de l'évolution temporelle des températures électronique et de réseau d'après la DM2T et le MDT sont reportées sur les figures Figs. 2.5(a-b). La valeur maximale de température électronique, l'énergie transférée au réseau atomique par les électrons et l'état d'équilibre sont identiques lorsqu'on compare les résultats fournis par le MDT et la DM2T, pour Au et Ni. L'évolution des températures calculée par DM2T en utilisant la valeur expérimentale du couplage électron-phonon correspond à l'évolution des températures prédite par le MDT. Cette valeur expérimentale étant plus élevée pour Ni que pour Au, l'équilibre entre système électronique et réseau est atteint plus rapidement pour Ni que pour Au. Pour Ni, il faut 2 ps pour que la température électronique et la température du réseau deviennent égales après excitation tandis 8 ps sont nécessaires pour Au.

Pour pouvoir établir une comparaison directe entre les résultats obtenus par DM2T et les résultats expérimentaux de thermoréfectance, la combinaison linéaire définie dans l'équation Eq. (2.3) est reportée sur les figures Figs. 2.5(c-d). La combinaison linéaire est établie avec les mêmes coefficients a et b que ceux obtenus par ajustement des résultats du MDT sur les courbes expérimentales de thermoréfectance. Le signal obtenu avec les calculs de DM présente des oscillations importantes, particulièrement pour Ni, à cause des fluctuations statistiques. Ces fluctuations peuvent être atténuées en simulant des systèmes contenant plus d'atomes, puisque la température est définie par la statistique des vitesses atomiques. Egalement, chaque sous-cellule du maillage comporte 32 atomes. En augmentant le nombre d'atomes par sous-cellule, c'est-à-dire en augmentant le paramètre δ_x du maillage, il est possible d'obtenir une meilleure définition de la température dans chaque sous-cellule. Cependant, la description des variations spatiales du champ de température est dans ce cas moins précise.

La DM2T reproduit correctement la phénoménologie des **échanges d'énergie entre les électrons et les phonons**. Pour Ni, on remarque une différence de quelques kelvins sur la figure Fig. 2.5(b) à l'état d'équilibre. On remarque une différence du même ordre pour Au mais qui n'est pas visible sur la figure Fig. 2.5(a) à cause de l'échelle en ordonnée : la différence entre T_e et T_l est beaucoup plus grande pour Au que pour Ni. Il est supposé qu'une telle différence à l'état d'équilibre est due à l'utilisation du thermostat de Langevin. Cependant cette différence est considérée comme négligeable au vu de sa valeur en comparaison aux écarts de température engendrés par ailleurs dans la simulation. Sur la figure Fig. 2.5(c-d), un bon accord est obtenu entre les prédictions de la DM2T et les courbes expérimentales de thermoréfectance, sachant que la valeur du couplage électron-phonon G est la valeur obtenue à partir de l'ajustement de données expérimentales par le MDT [20, 21], comme évoqué plus haut.

B. Expression de FAF pour le couplage électron-phonon

Les études précédentes impliquant des calculs de DM2T [10, 11, 74] n'utilisaient pas de valeur expérimentale de la constante de couplage. Elles étaient fondées sur une description théorique du couplage électron-phonon définie par Finnis, Agnew et Foreman [10] (FAF). A partir de plusieurs approximations, il a été affirmé que l'échange d'énergie durant les collisions entre électrons et phonons étaient de l'ordre de $k_B\theta_D$. θ_D est la température de Debye associée à la fréquence de phonon la plus élevée $\omega_D = k_B\theta_D/\hbar$. Les électrons de conduction autorisés à échanger de l'énergie avec le réseau sont concentrés autour du niveau de Fermi. Le nombre de ces électrons de conduction est approximativement donné par $g(E_F)k_B T_e$ (d'après Ashcroft & Mermin, Eq. 2.62 [9]). Ici, $g(E_F)$ est la densité d'états, c'est à dire le nombre d'états par unité de volume situés au niveau de Fermi. Elle résulte de la distribution de Fermi-Dirac (Sec. 1.1.2) qui définit la statistique à laquelle obéissent les électrons. Elle est liée au nombre d'électrons de conduction par unité de volume n_e , d'après le modèle des électrons libres, par :

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n_e}{E_F}. \quad (2.21)$$

Finnis *et al.* [10] ont estimé la densité d'états $g(E_F)$ en utilisant le coefficient de Sommerfeld ζ mesuré lors d'expériences de calorimétrie à basse température. Ce coefficient est relié à la densité d'états au niveau de Fermi par :

$$\zeta = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(E_F). \quad (2.22)$$

Le temps caractéristique de collision entre atomes et électrons est fixé par le libre parcours moyen des électrons, qui est la distance moyenne parcourue par les électrons entre deux collisions successives avec les noyaux atomiques. Il est défini en fonction de la résistivité électrique ρ , comme décrit dans [9]. D'après les considérations précédentes, le couplage électron-phonon tel que défini par FAF s'écrit :

$$G_{\text{FAF}} = \frac{k_B^2 \theta_D g(E_F) v_F T_e}{r_0 T_0}. \quad (2.23)$$

Du fait de l'agitation thermique, les collisions entre électrons et noyaux sont plus fréquentes, le libre parcours moyen électronique est donc inversement proportionnel à la température. Le paramètre T_0 correspond à une température du réseau définie par Flynn et Averback [86] comme étant la température à laquelle le libre parcours moyen électronique est réduit à la taille du rayon de Wigner-Seitz r_0 , rayon définissant le volume occupé par un atome :

$$T_0 = \frac{\lambda T_l}{r_0}, \quad (2.24)$$

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

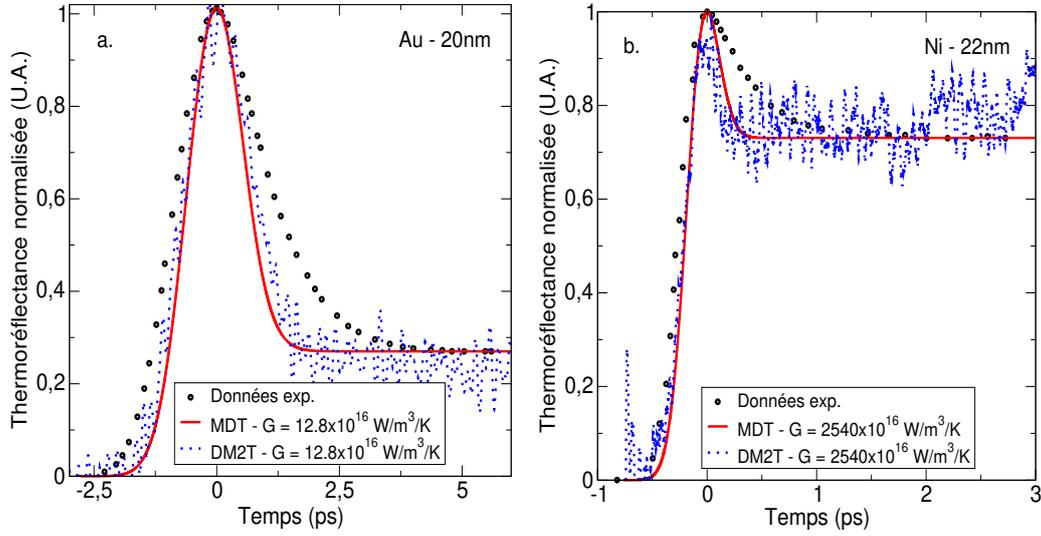


Figure 2.6 – Modélisation par DM2T des expériences de thermoréfectance : Evolution de la thermoréfectance en fonction du temps (a) pour Au et (b) pour Ni pour un couplage électron-phonon calculé avec la formulation de FAF : les points noirs représentent les données expérimentales, la courbe rouge est la prédiction du MDT et les pointillés bleus représentent la courbe issue des simulations de DM2T.

où λ est le libre parcours moyen électronique, qui est la distance parcourue en moyenne par un électron libre entre deux collisions avec un noyau atomique. Il est lié au temps de relaxation électronique τ_e , qui définit la probabilité d'une telle collision. La valeur de cette température a été déterminée par Gao *et al.* [74] en utilisant la définition du libre parcours moyen dépendant de la résistivité électrique ρ provenant de [9] :

$$\lambda = \frac{92.4}{\rho} \left(\frac{r_0}{a_B} \right)^2, \quad (2.25)$$

où a_B est le rayon de Bohr. Dans le domaine de l'irradiation des métaux par des ions de haute énergie, il est supposé que le métal puisse fondre localement au voisinage de la collision entre les ions et les atomes du cristal. C'est pourquoi, dans les études de Gao *et al.* et de FAF, le couplage électron-phonon est calculé pour la phase liquide des métaux étudiés. Dans le contexte des expériences de thermoréfectance, le couplage électron-phonon doit être calculé à température ambiante. Les valeurs obtenues avec le modèle de FAF à température ambiante sont présentées dans le tableau Tab. 2.2.

En utilisant la même méthode que pour les calculs reportés en figure Fig. 2.5, les expériences de thermoréfectance sur Au et sur Ni ont été modélisées avec le MDT et la DM2T en utilisant le couplage électron-phonon G_{FAF} au lieu d'utiliser la valeur expérimentale. Dans le but de réduire les oscillations du signal de thermoréfectance issu des simulations, le nombre d'atomes dans la boîte de simulation a été augmenté. Les calculs pour Ni ont été effectués

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

avec 256 000 atomes, ce qui correspond à une cellule de simulation cubique obtenue à partir de la réplication de 40 cellules élémentaires de structure CFC dans les trois directions de l'espace. Les résultats sont reportés en figure Fig. 2.6. On observe une **déviaton par rapport aux points expérimentaux** à la fois pour les données de thermoréfectance prédites par le MDT et la DM2T. La valeur d'équilibre est la même que dans les expériences mais elle est atteinte en 2 ps d'après les simulations, au lieu de 5 ps comme décrit par les expériences sur Au, et en 0.5 ps au lieu de 1.5 ps dans les expériences sur Ni. La divergence entre simulation et expérience est due à la surévaluation du couplage électron-phonon impliquant un transfert d'énergie trop important des électrons au réseau atomique. Cependant, il est important de noter que, pour la même valeur de couplage électron-phonon, les simulations de DM2T décrivent **le même comportement** que le MDT, qu'il s'agisse d'une valeur de la constante de couplage mesurée expérimentalement ou non. Il est en revanche impossible de reproduire les résultats expérimentaux de thermoréfectance à température ambiante lorsqu'on utilise la formulation de FAF de la constante de couplage électron-phonon.

C. Expression de Kaganov-Allen-Wang pour le couplage électron-phonon

Une **autre théorie** découle des travaux de Kaganov *et al.* [37] et Allen [55], qui donnent une expression du couplage électron-phonon différente. L'évolution des distributions d'électrons et de phonons en fonction du temps a été calculée par Kaganov *et al.*, supposant que tout le système est suffisamment proche de l'équilibre thermodynamique. A partir de cette hypothèse, la forme analytique des distributions des états d'énergie est conservée, c'est-à-dire la distribution de Fermi-Dirac pour les électrons et la distribution de Bose-Einstein pour les phonons. En utilisant la fonction spectrale du couplage électron-phonon et considérant que les échanges d'énergie entre électrons et phonons sont proches de $\hbar\omega_D$, la théorie proposée par Kaganov *et al.* et Allen est reformulée par Wang *et al.* [73], donnant ainsi :

$$G_{\text{Wang}} = \frac{\pi^4 (k_B n_e v_s)^2}{18 \kappa_e}, \quad (2.26)$$

où v_s est la vitesse du son dans le métal. Cette expression du couplage électron-phonon a été dérivée en considérant que T_l est du même ordre que θ_D , que $T_e > \theta_D$ et $T_l < T_e$. Selon Wang *et al.*, les modifications apportées à la théorie de Kaganov *et al.* et Allen ont permis de limiter l'incertitude sur les estimations de la densité volumique d'électrons de conduction n_e comme évoqué plus bas.

La constante de couplage électron-phonon a été calculé suivant les deux théories présentées précédemment, pour Au et Ni, à température ambiante. Les données nécessaires au calcul sont reportées dans le tableau Tab. 2.1. Les valeurs de G obtenues sont reportées dans le tableau Tab. 2.2. En utilisant la

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Table 2.2 – Constante de couplage électron-phonon G ($\times 10^{16}$ W/m³/K) mesurée par Hopkins *et al.* [20] et Caffrey *et al.* [21] et estimée avec la méthode de Finnis *et al.* [10], Wang *et al.* [73] et déterminée par calculs *ab initio*. [92, 93]

	Au	Ni
Valeur expérimentale	2.6	105
Estimation de FAF	12.8	2540
Estimation de Wang	2.3	102
Estimation <i>ab initio</i>	≈ 2.5	≈ 120

définition de Wang *et al.*, nous avons obtenu pour Ni une constante de couplage légèrement différente de celle qu'ils ont obtenue car les paramètres κ_e et v_s ont été estimés à partir de références différentes [21, 94, 95]. Les deux théories divergent significativement. La théorie de Wang *et al.* donne un couplage électron-phonon **en accord avec les mesures expérimentales** tandis que l'estimation de FAF à température ambiante est trop élevée. Les prédictions de la théorie de Wang *et al.* sont aussi plus proches des résultats obtenus dans des études plus récentes à partir de calculs *ab initio* [92, 93]. Les constantes de couplage électron-phonon pour Au et pour Ni évaluées à température ambiante sont reportées dans le tableau Tab. 2.2. Les calculs *ab initio* sont basés sur les intégrales de collision électron-phonon introduites par Allen [55] et Kaganov *et al.* [37]. Pour Au et Ni, la différence entre l'estimation *ab initio* notée G_{ab} et l'estimation de Wang *et al.* G_{Wang} est du même ordre que la différence entre G_{ab} et les valeurs mesurées expérimentalement. Ces résultats confirment la solidité de la théorie de Wang *et al.*. Dans leur article, le couplage électron-phonon a été calculé pour plusieurs métaux et leurs estimations se retrouvent proches de valeurs expérimentales publiées plus tard [20, 21, 24, 25, 73]. Les prédictions théoriques pour G ne correspondent pas aux résultats expérimentaux dans le cas de Pb et de Cr [68, 96] mais aucune explication n'a été obtenue jusqu'à maintenant pour ces deux cas précis. Des calculs plus récents basés sur la DFT (présentée Sec. 1.2.2) ont été effectués [97] dans le but d'approfondir la théorie développée par Kaganov, Allen et Wang *et al.*. Les estimations récentes diffèrent pour des températures bien supérieures à la température de Debye, c'est-à-dire en dehors du contexte physique de nos travaux.

La densité volumique d'électrons de conduction intervenant dans la formule du couplage électron-phonon joue également un rôle dans l'écart de prédiction entre les deux théories. La densité d'état au niveau de Fermi est estimée par FAF à l'aide de mesures expérimentales du coefficient de Sommerfeld ζ , leur permettant de déterminer le nombre d'électrons de conduction au niveau de Fermi par unité de volume à partir de l'équation Eq. (2.21). Wang *et al.* ont estimé la densité volumique d'électrons de conduction à partir de la densité volumique d'atomes n_a en considérant que chaque atome possède un nombre fixe d'électrons de conduction ($z = 1$ ou $z = 2$ selon le métal) [73] ce qui donne $n_e = zn_a$. L'estimation de FAF engendre une valeur du nombre d'électrons de conduction bien supérieure à celle de Wang *et al.*, d'un facteur

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

1.1 pour Au et d'un facteur 14.6 pour Ni. Cette considération explique en partie pourquoi $G_{\text{FAF}} > G_{\text{Wang}}$. En calculant G_{FAF} à partir de la densité électronique préconisée par Wang *et al.*, l'écart entre les deux théories est réduit. La valeur obtenue pour Ni devient $G_{\text{FAF}} = 116 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, ce qui est en meilleur accord avec la valeur expérimentale (voir Tab. 2.2). La réduction est moins marquée dans le cas de Au pour lequel la valeur du couplage électron-phonon devient $G_{\text{FAF}} = 11.7 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. La différence entre les deux théories ne peut donc pas être décrite uniquement par la différence d'estimation de la densité d'états électroniques. Cet écart théorique peut également s'expliquer par l'approximation faite lors de l'estimation des échanges d'énergie pendant les collisions entre les électrons et les phonons. Dans la théorie développée par Kaganov *et. al*, les échanges d'énergie varient entre 0 et $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$ contrairement à Finnis *et. al* qui assument que chaque interaction électron-phonon engendre un échange d'énergie de l'ordre de $k_B\theta_D$.

D. Discussions sur les valeurs de G issues de l'expérience

L'incertitude des expériences peut aussi être discutée. Caffrey *et al.* indiquent une incertitude de $\Delta G = 5 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour leur mesure. Hopkins *et al.* donnent une incertitude de $\Delta G = 0.3 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ mais mentionnent que les valeurs expérimentales obtenues peuvent varier en fonction de la structure du film mince métallique (épaisseur du film, taille de grain) et des interactions avec le substrat. Une comparaison est faite entre leur mesure et d'autres mesures de la littérature pour Au. Hohlfeld *et al.* ont reporté plusieurs résultats de leurs mesures et de travaux antérieurs provenant de différents auteurs (Tab. 1 dans [36]), en fonction de différentes longueurs d'onde de laser de pompe, différentes fluences, et différentes techniques expérimentales (thermoréfectance transitoire, thermotransmittivité transitoire, spectroscopie électron-phonon résolue en temps, etc.). La valeur obtenue pour la constante de couplage varie de $1 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ à $4 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Ces valeurs sont toujours inférieures aux estimations de FAF. Une étude récente menée par Tomko *et al.* [54] a mis en lumière l'importance de la longueur du laser de sonde. L'emploi de certaines longueurs d'onde donne lieu à des transitions interbandes.

Le modèle utilisé pour analyser les expériences de thermoréfectance est le MDT, dont l'évolution des températures électronique et de réseau est reliée à la réponse optique du métal par le modèle de Drude. Tomko *et al.* [54] montrent à partir de mesures de thermoréfectance couplées à des calculs *ab initio* que la validité de l'ajustement des courbes à l'aide de ce modèle dépend fortement de la longueur d'onde de sonde. Si la longueur d'onde correspond à une énergie qui est trop proche de l'énergie de la transition interbande, alors l'énergie apportée aux électrons est suffisante pour provoquer l'excitation des électrons de coeur vers les bandes d'énergie plus élevée. Rosei *et al.* [66] attribuent la variation de la fonction diélectrique complexe ϵ , dont l'expression (Eq. (2.2)) est établie à partir du modèle de Drude, sous l'effet des excitations interbandes, à l'élargissement important de la distribution de Fermi, et à la contrainte

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

provoquée par l'expansion locale du métal sous l'effet de la chaleur, les deux effets étant provoqués par une excitation énergétique importante. Dans ce contexte, l'expression de la thermoréfectance établie à partir du modèle de Drude (Eq. 2.3) ne s'applique plus. Les interactions électron-électron lors de l'excitation du métal influencent la réponse optique du métal et l'approximation selon laquelle la distribution des états électroniques obéit à la statistique de Fermi-Dirac, inhérente au MDT d'après les hypothèses de Kaganov *et al.* [12, 37] (Sec. 1.1.4), n'est plus valable. Il est donc nécessaire dans ce cas de décrire la dynamique collisionnelle des électrons de façon plus précise. Colombier *et al.* décrivent, par exemple, la réponse optique d'un métal après une excitation ultra rapide par laser. La réponse optique du métal est déterminée à partir de la prise en compte des collisions umklapp électron-électron, interaction négligée dans le MDT, à partir des équations de transport de Boltzmann [53].

Les longueurs d'onde les plus hautes - au-dessus de 700 nm pour Au selon Tomko *et al.* - fournissent une énergie plus basse permettant d'éviter les transitions interbandes. Une étude précédente de Hopkins *et al.* rapporte que sonder l'échantillon avec une longueur d'onde de laser de sonde de 948 nm provoque des transitions interbandes tandis qu'une longueur d'onde de 800 nm ne les provoque pas. Lorsque plusieurs électrons, sous l'effet d'une excitation, sont excités à la bande d'énergie supérieure, la distribution de Fermi est affectée et la température électronique augmente en conséquences. Les variations du couplage électron-phonon sont négligeables dans Au jusqu'à des températures électroniques d'au moins 2000 K [54]. Les valeurs expérimentales reportées dans le tableau Tab. 2.2 sont obtenues avec une longueur d'onde de 785 nm pour Au et pour des longueurs d'onde allant de 720 à 880 nm pour Ni, ce qui évite les transitions interbandes dans les deux type de films minces métalliques étudiés. Les mesures de constantes de couplage électron-phonon rapportées par Tomko *et al.* sont approximativement comprises entre $G = 1 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ et $G = 5 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour des longueurs d'onde de sonde s'étendant de 265 nm à 1300 nm. Ces valeurs restent encore une fois bien en-deçà des valeurs de couplage électron-phonon estimées par FAF. Les estimations théoriques fondées sur les travaux de Allen [55] et Wang *et al.* [73] ont été étudiées par X.Y. Wang *et al.* [98] dans une étude qui tient compte des transitions interbandes. Ces études confirment que le couplage électron-phonon ne peut pas être plus de 6 fois plus élevé que celui estimé par Wang *et al.* en l'absence de transitions interbandes.

2.4 Conclusion du chapitre

Les expériences de thermoréfectance sur différents métaux ont été analysées. Les **résultats expérimentaux** de l'irradiation à température ambiante de films minces de Au, Ni, Pt et Cu par laser pulsé **ont pu être reproduits** à partir des équations du MDT pour ces différents métaux, provenant de trois expériences différentes [20, 21, 71]. Une discussion sur la qualité des accords théorie-expérience souligne l'importance de la prise en compte du temps de relaxation de Fermi dans l'évolution de l'excitation électronique. Ces études ont servi au développement de la reproduction des expériences par simulation atomistique.

La DM2T [10] a été utilisée pour tenir compte du couplage électron-phonon et des degrés de liberté électroniques dans les simulations de DM. Il est montré que les simulations de DM2T permettent de reproduire les expériences d'irradiation de films minces métalliques de Au et de Ni à température ambiante. Contrairement aux études antérieures utilisant la DM2T, notamment pour simuler le dommage provoqué par l'irradiation avec des particules de haute énergie, l'échelle de temps de la simulation est la même que celle des expériences, permettant une comparaison directe. L'accord entre les **prédictions des modèles théoriques et des simulations atomistiques**, et les **résultats expérimentaux**, issus de la littérature, dépend de la valeur de constante de couplage électron-phonon introduite dans le modèle. Le meilleur accord est obtenu en utilisant les valeurs obtenues à partir d'expériences de thermoréfectance, en formulant l'hypothèse que les longueurs d'onde d'irradiation impliquées dans les mesures expérimentales interdisent les excitations interbandes.

Deux théories différentes ont été abordées pour la détermination théorique de la constante de couplage électron-phonon : l'une développée par Kaganov *et al.* [37], approfondie par Allen [55]. et réinterprétée par Wang *et al.*, l'autre développée par FAF [10] et inspirée de Flynn *et al.* [86]. Les deux ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenues par Hopkins *et al.* dans Au et par Caffrey *et al.* dans Ni. Les valeurs obtenues par Wang *et al.* pour la constante de couplage électron-phonon G sont proches des résultats expérimentaux, contrairement aux valeurs obtenues à partir de la théorie de FAF. Notre comparaison a été effectuée à température ambiante puisque c'est dans ce contexte que sont effectuées les mesures de thermoréfectance. Cependant, la théorie de FAF a été conçue pour étudier les métaux irradiés par des particules de haute énergie, contexte dans lequel il est supposé que le métal puisse fondre localement au voisinage de la collision entre le projectile et les atomes du métal. Des accords satisfaisants ont d'ailleurs pu être obtenus à partir de cette théorie dans les métaux CFC étudiés par Tappin *et al.* [99] en comparant leurs résultats avec les valeurs expérimentales obtenues par Iwase *et al.* [100] et Robertson *et al.* [101].

Une **ouverture possible** à ce chapitre serait l'emploi de modèles de simulations atomistiques plus avancés, toujours placés au-delà de l'approximation de

2. Modélisation atomistique d'expériences de thermoréfectance dans Au et Ni

Born-Oppenheimer, qui reproduisent la phénoménologie du couplage électron-phonon en tenant compte des différents échanges d'énergie microscopiques qui contribuent au couplage. C'est le cas du *modèle de réseau atomique athermique* proposé par Waldecker *et al.* [22] qui tient compte des variations du couplage électron-phonon en fonction de la branche de phonon, ou encore des développements plus récents proposés par Tamm *et al.* [23]. Toutefois, ces méthodes empêchent de prendre appui sur les expériences de thermoréfectance puisque ces dernières ne donnent accès qu'à l'intensité du couplage électron-phonon, représentée par la constante G , indépendamment des phénomènes qui y contribuent. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Physics : Condensed Matter* en 2024 [102].

Pour modéliser les expériences de mesure de thermoréfectance, étant données les caractéristiques des lasers employés et la géométrie particulière des films minces métalliques, il est considéré que les températures électroniques et atomiques pouvaient varier distinctement au cours de l'irradiation et de la relaxation électron-phonon mais que la diffusion de l'énergie thermique dans l'espace était négligée. Cette hypothèse autorisait la simulation de systèmes spatialement homogènes pour reproduire les résultats expérimentaux de thermoréfectance. La perspective principale de ce chapitre est de nous intéresser au comportement thermique des métaux, au transport de chaleur et au rôle du couplage électron-phonon dans le cas où les **champs de température** des systèmes électronique et atomique sont **inhomogènes**, y compris sur des échelles aussi restreintes que le libre parcours moyen électronique.

3

Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Sommaire

3.1	Théorie de la diffusion thermique en 1D dans les métaux	73
3.1.1	Comparaison entre la loi de Fourier et le Modèle à Deux Températures	73
3.1.2	Modèles actualisés pour la diffusion de la chaleur	84
3.2	Représentation précise des échanges d'énergie thermique dans les métaux à l'échelle atomique	93
3.2.1	Correction du MDT standard : Modèle à Deux Température à l'échelle atomique	93
3.2.2	Diffusion de la chaleur à trois dimensions par simulations de Dynamique Moléculaire à Deux Températures modifiée	99
3.2.3	Résultats & discussions	106
3.3	Conclusion du chapitre	113

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

3.1 Théorie de la diffusion thermique en 1D dans les métaux

3.1.1 Comparaison entre la loi de Fourier et le Modèle à Deux Températures

A. Description des modèles

La DM2T, par la description des interactions électron-phonon permet de modéliser la relaxation d'un métal par échanges d'énergie entre les électrons et le réseau après une excitation thermique. Les études menées sur des irradiations de films minces ont permis de mettre en lumière l'importance de ces interactions dans le processus de relaxation électron-phonon. Cependant, les géométries des films minces et du faisceau laser permettaient la considération de systèmes spatialement homogènes. Les études du chapitre précédent ne permettent pas de décrire la relaxation dans des systèmes pour lesquels les effets de la profondeur de pénétration optique doivent être par exemple pris en compte. Il est donc d'intérêt d'aller au-delà de l'étude des systèmes homogènes et d'étudier la diffusion spatiale de la chaleur dans des **systèmes de température inhomogène**, principalement par la description des interactions électron-phonon à l'échelle atomique.

La **loi de Fourier** (Eq. (1.7)) est l'un des premiers modèles de la diffusion thermique. Elle vise à décrire les flux de chaleur dans des systèmes inhomogènes en associant la variation temporelle de la température en un point du système à la variation de température au voisinage de ce point. Dans le cas de couplages électron-phonon très élevés comme c'est le cas dans les métaux en phase liquide [74], ou bien si, à titre de raisonnement, le couplage est infini, une différence minimale entre T_e et T_l engendre une variation immédiate des températures des deux systèmes. Dans ce cas, les prédictions du MDT pour l'évolution de T_e et T_l sont équivalentes à la loi de Fourier, justifiant la comparaison entre les deux modèles. Les résultats de la loi de Fourier ont longuement été vérifiés expérimentalement à l'échelle macroscopique. Cependant, pour des échelles de temps et de distance inférieures, plusieurs paradoxes ont été mis en lumière. Un des exemples de ces paradoxes est détaillé par Fichera [103]. Pour $T(x, 0) = 0$ K ($x \neq 0$) et $T(0, 0) = 1$ K, il définit la solution suivante à l'équation de Fourier Eq. (1.7) pour la température $T(x, t)$:

$$T(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\alpha t}} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}}. \quad (3.1)$$

D'après cette expression, pour une valeur de x non-nulle, à $t > 0$, la température est non-nulle, peu importe à quel point x est grand ni à quel point t est petit. Pour x suffisamment grand, la propagation de chaleur est instantanée et la vitesse de propagation de l'onde de chaleur considérée est infinie, ce qui est un résultat physiquement inadéquat.

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Ainsi, il n'y a pas de problème avec les prédictions de la loi de Fourier à l'échelle macroscopique. C'est une loi phénoménologique dont l'équation parabolique permet de reproduire les mesures expérimentales du comportement thermique de divers systèmes à cette échelle [104-106]. Cependant, appliquée à des échelles de temps au-dessous de la picoseconde et du nanomètre, elle peut prédire des comportements contraires aux lois de la physique. Pour rectifier les incohérences, Cattaneo [26] ajoute un terme dans l'équation provoquant un retard dans la propagation de l'onde de chaleur, tel que :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{\kappa_e}{C_l} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3.2)$$

où τ est un temps de relaxation. Alexopoulou *et al.* [107] le décrivent comme un temps de relaxation des électrons résultant des collisions qu'ils subissent après avoir été excités. Maurer *et al.* [28] ne fait cependant aucune mention de la dynamique des électrons ou d'une différence de température entre les électrons et le réseau. Cela suggère que τ est le temps de relaxation de la totalité du système, c'est-à-dire la somme des temps de relaxation dus aux interactions électron-électron, électron-phonon et phonon-phonon. τ est décrit par Sadd *et al.* comme étant le « résultat d'un temps de communication thermique fini entre deux points matériels » [108]. L'équation de Fourier devient une **équation hyperbolique**. Ce type d'équation est aussi appelé **équation des télégraphistes** [108, 109]. Si l'équation est intégrée sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation τ , alors le terme de retard est négligeable et le comportement prédit par la loi de Fourier est retrouvé. Ce type d'équations ne fournit cependant aucune description des interactions électron-phonon, mécanismes qui sont responsables du transfert de chaleur dans les métaux.

Le **MDT développé par Anisimov *et al.*** [12] présente une approche différente décrivant la dynamique des excitations électroniques pour caractériser le comportement thermique des métaux lors d'irradiations laser. L'application de ce modèle aux expériences d'irradiation laser de métaux est analysée dans la section Sec. 2.2. Ces expériences permettent de déterminer la constante de couplage électron-phonon G à partir de mesures expérimentales. C'est par cette constante de couplage que les équations du modèle permettent de décrire l'interaction du système électronique et du réseau atomique. Elle est initialement calculée selon Kaganov *et al.* [37] à partir de l'énergie moyenne échangée par unité de temps et de volume lors des collisions entre les électrons et les atomes. Il est donc considéré que ces échanges sont sommés sur un volume dont les dimensions sont de l'ordre du libre parcours moyen électronique. Puisque les interactions électron-phonon sont décrites par le MDT dont les équations (Eq. (1.10)-(1.11)) sont couplées à partir de la constante G qui évalue les interactions électron-phonon sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen électronique, le MDT est un modèle à considérer pour caractériser la propagation de l'énergie thermique dans les métaux. Les estimations du MDT, utilisé dans le cas des mesures de thermoréfectance, ont montré de

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

bonnes correspondances avec l'expérience. A cause de l'homogénéité des températures, seuls les échanges d'énergie entre le système électronique et le réseau atomique sont pris en compte et la propagation spatiale de l'énergie à l'échelle atomique n'est pas considérée.

B. Diffusion 1D d'une inhomogénéité thermique dans Au

Pour étudier la diffusion spatiale de la chaleur dans les métaux à l'échelle atomique, la propagation en 1D d'une inhomogénéité thermique dans Au est analysée. L'**inhomogénéité thermique** est initialement placée **au centre du solide**. La matrice est munie de conditions périodiques aux bords, et aucune source d'énergie externe n'est considérée. Les équations du MDT à 1D sans source d'énergie externe s'écrivent :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \kappa_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - G(T_e - T_l) \quad (3.3)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \kappa_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + G(T_e - T_l). \quad (3.4)$$

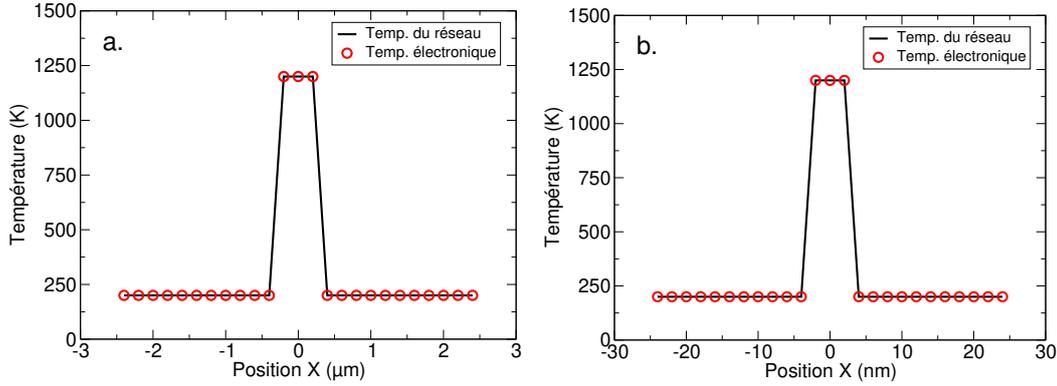


Figure 3.1 – Distribution de température initiale pour la simulation d'une inhomogénéité thermique dans un cristal de Au en 1D : (a) dans le cas de l'échelle micrométrique, (b) dans le cas de l'échelle nanométrique.

L'inhomogénéité thermique possède une température de 1200 K, tandis que le reste du métal a une température de 200 K comme indiqué dans la Fig. 3.1, que ce soit la température du réseau, la température des électrons ou la température totale qui dépend des deux précédentes. La température de l'inhomogénéité est suffisamment élevée pour générer un écart de température important avec le reste du métal, mais suffisamment basse pour rester au-dessous du point de fusion. Le flux thermique initial aux bords de la matrice périodique est nul. Nous calculons, à la fois numériquement et analytiquement, les prédictions théoriques de l'évolution temporelle de la température avec la loi de Fourier et le MDT. Pour la conductivité thermique des phonons dans Au,

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Table 3.1 – Données utilisées pour les études analytique et numérique de la diffusion de chaleur dans Au.

	Au
Couplage électron-phonon, G (10^{16} W.m ⁻³ .K ⁻¹)	2.6 [20]
Capacité calorifique du réseau, C_l (10^6 J/m ³ /K)	2.5 [65]
Coefficient de Sommerfeld, ζ (J/m ³ /K ²)	62.9 [20]
Conductivité thermique électronique, κ_e (W/m/K)	317 [65]
Conductivité thermique du réseau, κ_l (W/m/K)	0.8
Vitesse de Fermi, v_F (10^6 m.s ⁻¹)	1.4 [9]
Libre parcours moyen électronique, ℓ (10^{-10} m)	377 [112]
Température de Debye, θ_D (K)	165 [31]

Wang *et al.* [110] donnent une valeur de κ_l décroissant d'environ 1.6 W/m/K à 0.5 W/m/K pour des températures de systèmes de 300 K à 1000 K. Ces valeurs sont déterminées pour des systèmes de température homogène en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous calculons la valeur de la conductivité thermique des phonons dans Au par simulations de DM classique pour un système inhomogène constitué d'une région thermalisée à 1200 K située au milieu d'un cristal à 200 K. Le potentiel interatomique utilisé pour nos calculs est le potentiel EAM d'Olsson [88]. L'évolution de la température au sein de la région initialement thermalisée est calculée pendant la relaxation de la chaleur du système en utilisant les paramètres du tableau Tab. 3.1. Elle est ensuite ajustée avec les prédictions de l'équation du réseau du MDT dans Eq. (3.4) en ne considérant que la contribution des phonons, c'est-à-dire $G = 0$. La valeur obtenue est $\kappa_l = 0.8$ W/m/K. Elle se situe dans l'intervalle donné par Wang *et al.*. Les **autres paramètres** nécessaires pour intégrer les équations du MDT et la loi de Fourier sont **considérés constants**, car ils ne sont pas supposés varier significativement de 200 K à 1200 K. A des températures plus élevées, il peut être nécessaire de prendre en compte les variations de la conductivité thermique électronique κ_e et la capacité calorifique électronique C_e liées à la température [111]. Les valeurs sont reportées dans le tableau Tab. 3.1.

C. Intégrations numériques et solutions analytiques

Nous analysons la diffusion de l'inhomogénéité thermique dans une matrice périodique en 1D à deux échelles spatiales différentes. Le système est constitué d'une cellule 1D de largeur L subdivisée en L/δ_x sous-cellules, δ_x étant la largeur d'une sous-cellule. Dans le premier cas, la largeur de l'inhomogénéité est de 0.6 μm au centre d'une matrice périodique de taille $L = 5$ μm constituée de 25 sous-cellules de 0.2 μm chacune. Dans le second cas, l'inhomogénéité thermique a une largeur de 6 nm dans la direction x . La matrice périodique est constituée de 25 sous-cellules de 2 nm, correspondant à un système de taille L

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

= 50 nm de large. Pour le MDT, dans les deux cas, les distributions initiales sont identiques pour le système électronique et le système du réseau, comme indiqué dans la Fig. 3.1, à savoir : $T_e(x, t = 0) = T_l(x, t = 0)$. La situation analysée dans l'étude à l'échelle **micrométrique** correspond au domaine de validité expérimentale de la loi de Fourier. Puisque le MDT est intégré dans le code de simulations de DM comme préconise la méthode de la DM2T (Sec. 2.3.3), cette comparaison est effectuée pour étudier la validité du MDT à l'échelle **nanométrique**. Le pas de temps d'intégration est $dt = 0.05$ fs pour l'intégration numérique du MDT. Une valeur plus grande de dt peut être utilisée pour l'intégration de la loi de Fourier ou pour des systèmes avec une valeur plus grande de δ_x . Cependant, les équations du MDT appliquées au cas nanométrique nécessitent d'utiliser au maximum cette valeur de dt pour obtenir une intégration stable. La raison est le transfert rapide de la chaleur au sein du système électronique décrit par le MDT. Nous avons conservé le même pas de temps pour toutes nos intégrations numériques. Il est utile de savoir que la valeur maximale du pas de temps dt , et a fortiori la stabilité de l'intégration, dépend fortement du pas d'espace d'intégration δ_x , mais aussi des paramètres tels que la valeur choisie pour $T_{e_{\text{eff}}}$. La capacité calorifique des électrons est déterminée par une température électronique effective constante $T_{e_{\text{eff}}} = 320$ K, correspondant à la température moyenne des deux systèmes. Dans les analyses du chapitre précédent (Sec. 2.2), la capacité calorifique électronique C_e dépend explicitement des variations de T_e car c'est de cette manière que les résultats expérimentaux des publications étudiées ont été ajustés. L'importance de la valeur de la capacité calorifique électronique est discutée plus loin (Sec. 3.1.2).

Les équations différentielles sont intégrées, comme pour les calculs du chapitre précédent, à partir de la **méthode d'Euler**. D'autres méthodes telles que la méthode de Crank-Nicolson [113, 114] ont été testées et les résultats obtenus présentaient des différences négligeables pour notre étude avec les résultats obtenus par l'intégration d'Euler. Le temps de calcul est cependant plus long avec la méthode de Crank-Nicolson.

Pour confirmer que les résultats obtenus avec la méthode d'Euler pour le MDT et pour la loi de Fourier ne sont pas biaisés par l'**intégration numérique**, l'évolution de la température selon les **solutions analytiques** des deux modèles est également déterminée. Le développement des solutions analytiques est détaillé dans les annexes (A.1 & A.2.1). La solution analytique pour la loi de Fourier à partir de l'équation Eq. (1.7) s'écrit :

$$T(x, t) = \sum_{n=0}^N A_n e^{iK_n x} e^{-\omega_n t}, \quad (3.5)$$

$$A_n = \frac{1}{N+1} \sum_{p=0}^N T(p\delta_x, 0) e^{-iK_n \cdot p\delta_x}, \quad (3.6)$$

avec l'expression des fréquences ω_n associés aux n composantes de Fourier :

$$\omega_n = \frac{\kappa_e}{C_l} K_n^2, \quad (3.7)$$

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

où K_n correspond au vecteur d'onde de l'onde de chaleur associée. La solution analytique pour la température du réseau à partir des équations du MDT est également déterminée. La conductivité thermique des phonons est négligée dans ce calcul. Les solutions analytiques sont comparées aux résultats des intégrations numériques correspondantes.

En vertu de la dérivation des équations dans l'annexe App. A.2.1, la solution analytique déterminée à partir des équations du MDT (Eq. (3.3)-(3.4)) s'écrit ainsi :

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N e^{iK_n x} \left[B_n^+ e^{-\omega_{1,n,+} t} + B_n^- e^{-\omega_{1,n,-} t} \right], \quad (3.8)$$

avec B_n^\pm les coefficients associés aux n composantes de Fourier tels que :

$$B_n^+ = \frac{1}{(N+1)(\omega_{1,n,-} - \omega_{1,n,+})} \times \quad (3.9)$$

$$\sum_{p=0}^N \left[\omega_{1,n,-} T_l(p\delta_x, 0) - \frac{G}{C_l} (T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n p\delta_x}$$

$$B_n^- = \frac{1}{(N+1)(\omega_{1,n,+} - \omega_{1,n,-})} \times \quad (3.10)$$

$$\sum_{p=0}^N \left[\omega_{1,n,+} T_l(p\delta_x, 0) - \frac{G}{C_l} (T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n p\delta_x}.$$

L'expression des fréquences des composantes de Fourier $\omega_{1,n,\pm}$ s'écrit :

$$\omega_{1,n,+} = \frac{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l) + \sqrt{\xi_{1,n}}}{2\tau_G} \quad (3.11)$$

$$\omega_{1,n,-} = \frac{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l) - \sqrt{\xi_{1,n}}}{2\tau_G} \quad (3.12)$$

$$\xi_{1,n} = (1 + K_n^2 \tau_l \frac{\kappa_e}{C})^2 - 4K_n^2 \tau_G \frac{\kappa_e}{C}, \quad (3.13)$$

où $\tau_G = \frac{C_e C_l}{G(C_e + C_l)}$ et $\tau_l = \frac{C_l}{G}$ tels que définis par Hays-Stang *et al.*, et [115], et $\alpha_G = \frac{\kappa_e}{(C_e + C_l)}$.

D. Mise en évidence d'une anomalie du Modèle à Deux Températures : étude de deux cas-limites

Dans le cas d'un couplage très élevé, comme c'est le cas dans les métaux en phase liquide [74], une variation de T_e entraîne une variation très rapide de T_l . Dans cette configuration, le système d'équations du MDT (Eq. (3.3)-(3.4)) peut être réduit sous la forme d'une seule équation, correspondant à l'équation de chaleur de Fourier. La loi de Fourier peut ainsi être considérée comme un

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

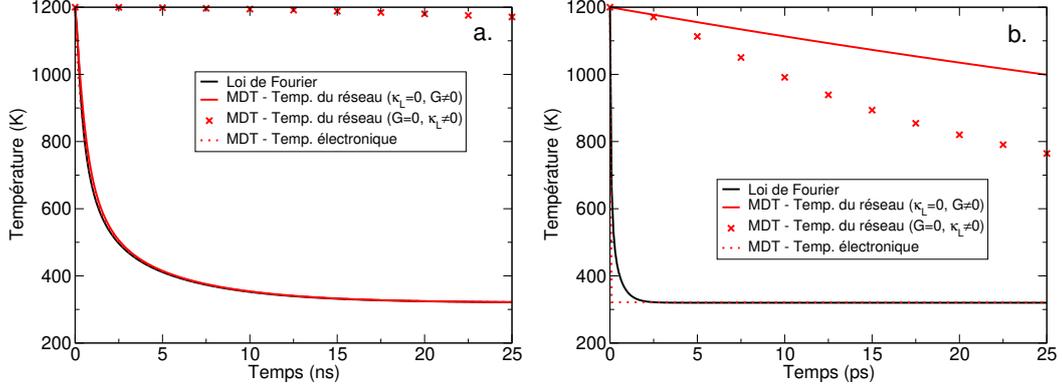


Figure 3.2 – Evolution des températures dans Au en fonction du temps à la position $x = 0$: comparaison entre les prédictions de la loi de Fourier et du MDT pour une inhomogénéité thermique de $0.6 \mu\text{m}$ dans une matrice de $5 \mu\text{m}$ (a) et pour une inhomogénéité thermique de 6nm dans une matrice de 50nm (b). Les courbes en rouge correspondent au MDT, la courbe noire correspond à la loi de Fourier. La température de réseau calculée uniquement en tenant de la contribution électron-phonon est présentée en trait plein, la température de réseau calculée uniquement en tenant de la conductivité thermique des phonons est représentée par la courbe en croix et la température électronique est présentée en pointillés.

cas-limite du MDT, dans la limite des couplages électron-phonon élevés. Ainsi, la loi de Fourier est liée aux températures du réseau et des électrons par la relation $(C_e + C_l)\partial_t T = (C_l\partial_t T_l + C_e\partial_t T_e)$ si les capacités calorifiques sont considérées comme constantes. Étant donné que C_e est négligeable par rapport à C_l , il est supposé que la variation temporelle de la température totale T calculée avec la loi de Fourier est équivalente à la variation temporelle de la température du réseau. Pour le MDT, nous choisissons de calculer l'évolution temporelle de la température du réseau à partir de l'équation (3.4) en ne tenant compte que du terme de couplage $G(T_e - T_l)$ (c'est-à-dire $\kappa_l = 0$) dans un premier temps, puis en ne tenant compte que de la conductivité thermique des phonons κ_l (à savoir $G = 0$). Ce dernier cas correspond à un deuxième cas-limite du MDT, le cas d'un couplage électron-phonon nul, par opposition au cas-limite du couplage fort décrit par la loi de Fourier. Le comportement décrit par le cas du couplage nul est alors le comportement d'un métal pour lequel les effets électroniques sont inhibés. Le cas général du MDT permet de déterminer si la considération de l'activité électronique et des échanges d'énergie entre les électrons et le réseau permet de décrire correctement la diffusion de l'énergie thermique comme il est attendu dans un métal. Le cas-limite du couplage nul représente ce qui est modélisé dans les simulations de DM classique, à savoir les interactions entre atomes sans considération de la dynamique des électrons de conduction. L'évolution de la température des électrons est la même dans les deux cas.

L'évolution des températures au centre de l'inhomogénéité de température

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

est calculée, à la position $x = 0$. Les résultats sont présentés Fig. 3.2. Les températures électronique et de réseau sont maximales au temps initial et diminuent de façon exponentielle jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Avec des paramètres constants, en vertu de la conservation de l'énergie, la valeur d'équilibre est liée à l'énergie initialement injectée dans le système. Elle correspond à la moyenne de la distribution de température initiale du système entier, c'est-à-dire le système électronique et le réseau atomique. En raison du terme de couplage dans les équations Eq. (3.3)-(3.4), les systèmes atteignent une température asymptotique identique. La différence majeure entre les prédictions des deux modèles est le temps requis pour atteindre l'équilibre. La comparaison à l'échelle **micrométrique** dans la Fig. 3.2(a) montre que les prédictions du MDT avec $\kappa_l = 0$ et de la loi de Fourier sont **équivalents**. Pour le MDT, les évolutions de la température électronique et de la température du réseau sont confondues. En comparaison avec la loi de Fourier, T_e décroît légèrement plus rapidement et T_l décroît légèrement plus lentement. Lorsqu'on ne considère que la conductivité thermique des phonons dans l'équation du réseau de l'équation Eq. (3.4), la diffusion thermique dans le réseau est considérablement plus lente. La conductivité thermique des phonons ne permet pas à elle seule de décrire correctement le transfert d'énergie thermique à l'échelle micrométrique dans les métaux, alors que les interactions électron-phonon décrites par le terme de couplage dans l'Eq. (3.3)-(3.4) le font. Cela confirme que les effets électroniques doivent être considérés pour décrire la conduction thermique dans les métaux, comme c'est le cas via l'action de la conductivité thermique électronique κ_e dans le coefficient de diffusion de la loi de Fourier. La comparaison à l'échelle inférieure rapporte de plus importantes différences. La diminution de la température du réseau est beaucoup plus lente dans les prédictions du MDT que dans celle de la température établie d'après la loi de Fourier (Fig. 3.2(b)), que l'on tienne compte uniquement de la conductivité thermique des phonons ou uniquement du couplage électron-phonon dans les équations du MDT.

L'évolution temporelle de la température du réseau au milieu de l'inhomogénéité thermique ($x = 0$) est calculée analytiquement. La comparaison de la solution analytique avec la solution numérique correspondante pour l'étude à l'échelle nanométrique est présentée Fig. 3.3(a-b). Les conditions initiales et les paramètres utilisés sont les mêmes pour l'intégration analytique et pour l'intégration numérique. Pour les deux modèles, la solution analytique correspond aux prédictions numériques, confirmant l'écart observé dans les résultats numériques (Fig. 3.2)(b). Le bon accord entre la solution analytique et la résolution numérique réside dans la prise en compte de la discrétisation de l'espace dans la relation de dispersion comme décrit dans l'annexe App. A.1. La diminution plus rapide de la température prédite par la loi de Fourier dans la Fig. 3.2(b) n'est pas surprenante compte tenu de l'inexactitude de la loi de Fourier soulignée par Cattaneo [26], et des échelles de temps et d'espace caractérisant la situation à l'échelle nanométrique [109, 116]. La constante de couplage électron-phonon est une moyenne des interactions électron-phonon se

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

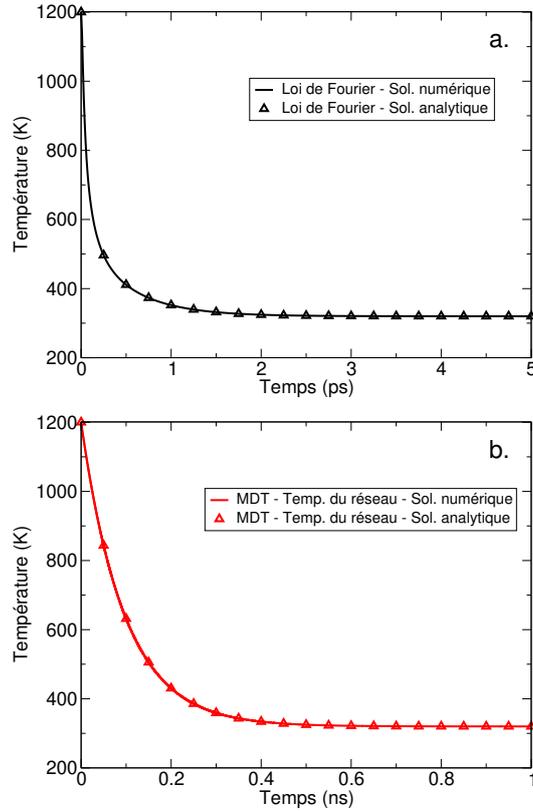


Figure 3.3 – Evolution de la température du réseau dans Au en fonction du temps à la position $x = 0$ pour la diffusion d’une inhomogénéité thermique de 6 nm dans une matrice périodique de 50 nm : comparaison des solutions numérique et analytique pour la loi de Fourier (a) et pour le MDT (b). La solution numérique est représentée en trait plein et la solution analytique est représentée en triangles.

produisant à l’échelle nanométrique. Le **MDT** est donc supposé être plus précis à l’échelle **nanométrique**. Pourtant le MDT prédit une diffusion thermique plus rapide lorsque seule la conductivité thermique des phonons est prise en compte par rapport à la prise en compte des interactions électron-phonon seules. Ce résultat implique une prévalence de la conductivité thermique des phonons sur la dynamique des électrons dans les métaux. Un tel comportement **contredit les hypothèses fondamentales** du modèle des électrons libres et les observations expérimentales. Ainsi, la correspondance entre les prédictions de la loi de Fourier et du MDT à l’échelle micrométrique montre la validité du MDT pour les études à des échelles spatiales plus grandes (par exemple, à l’échelle micrométrique), mais une anomalie émerge des prédictions du MDT à l’échelle nanométrique, alors que c’est à cette échelle que les interactions électron-phonon sont considérées dans le modèle de Kaganov *et al.* et dans les simulations atomistiques. Une inhomogénéité de température très localisée se propagera très rapidement dans le système électronique mais très lentement au sein du réseau à partir des mêmes conditions initiales pour les deux

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

systèmes. Le réseau devrait être affecté plus rapidement par les variations de la dynamique des électrons dans ce cas-ci.

E. Identification de l'anomalie via les solutions analytiques

Etant donné que $C_e \ll C_l$ dans la plupart des métaux à température ambiante, il est possible de considérer que $\tau_G \ll \tau_l$ et de modifier les équations Eq. (3.11)-(3.12) en conséquence. Les expressions de $\omega_{1,n,\pm}$ dans la solution analytique du MDT peuvent être réécrites telles que :

$$\omega_{1,n,+} = \frac{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l)}{\tau_G} \quad (3.14)$$

$$\omega_{1,n,-} = \frac{K_n^2 \alpha_G}{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l)}. \quad (3.15)$$

Ces relations montrent que, pour de petites valeurs de K_n , c'est-à-dire pour de petits vecteurs d'onde ou pour des inhomogénéités de grande taille, les fréquences $\omega_{1,n,+}$ et $\omega_{1,n,-}$ sont proportionnelles à K_n^2 comme c'est le cas de la relation de dispersion définie pour la loi de Fourier (Eq. (3.7)). En revanche, pour de grands vecteurs d'onde, $\omega_{1,n,-}$ est borné par $1/\tau_l$. Cela signifie que pour les inhomogénéités de taille suffisamment petite, l'évolution de la température prédite **par le MDT à température ambiante** peut être **très lente**, voire trop lente, **à cause de cette limite**. Pour des températures approchant le point de fusion du matériau, la situation peut être différente car le couplage électron-phonon est plus élevé [10, 74] provoquant une évolution de la température du réseau beaucoup plus proche de l'évolution de la température électronique.

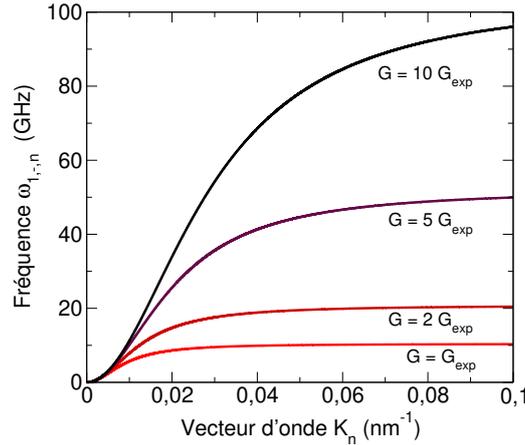


Figure 3.4 – Evolution de la relation de dispersion pour $\omega_{1,n,-}$ en fonction du vecteur d'onde K_n pour plusieurs valeurs de G dans Au, où $G_{\text{exp}} = 2.6 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ [20].

L'évolution de la relation de dispersion associée à la fréquence $\omega_{1,n,-}$ est présentée Fig. 3.4 pour plusieurs valeurs de τ_l , correspondant à plusieurs

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

valeurs de couplage G . A partir d'une certaine valeur de vecteur d'onde K_n , la croissance de $\omega_{1,n,-}$ se stabilise. Cette stabilisation n'apparaît pas dans le cas $\omega_{1,n,+}$ puisque son équation est celle d'une parabole. Cependant, la valeur de K_n à partir de laquelle cette stabilisation de $\omega_{1,n,-}$ affecte la dispersion des vecteurs d'onde dépend très fortement de la valeur du couplage G . Plus G augmente, plus la valeur limite de K_n à partir de laquelle les vitesses de propagation des vecteurs d'onde tend vers une valeur constante. On note cette valeur $K_{n,0}$. A partir de cette valeur, la description de la propagation des vecteurs d'onde K_n par le MDT est affectée. Pour la valeur de G dans Au, $G = 2.6 \times 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ [20], la croissance se stabilise à partir de $\approx 0.01 \text{ nm}^{-1}$ puis $\omega_{1,n,-}$ atteint progressivement une valeur limite. Cette valeur de K_n correspond à une inhomogénéité de température de 100 nm environ et signifie que les inhomogénéités de taille inférieure à 100 nm ne peuvent pas être décrites correctement. Cela explique la limitation de la propagation de la chaleur dans Au à l'échelle nanométrique dans Au observée dans les intégrations précédentes Fig. 3.2. Dans le cas où le couplage électron-phonon est 10 fois plus fort, $G = 2.6 \times 10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, pour des vecteurs d'onde de 0.1 nm^{-1} , la croissance ne s'est pas encore stabilisée. Cette valeur de K_n correspond à une inhomogénéité de 10 nm, ce qui signifie qu'une inhomogénéité de 100 nm peut se propager rapidement dans le cas où le couplage électron-phonon est 10 fois plus élevé, d'après les équations du MDT. L'anomalie réside dans le fait que le MDT prédise qu'à partir d'une valeur de K_n , les inhomogénéités se propagent à une vitesse constante indépendamment de la valeur de K_n , et donc indépendamment de la taille de l'inhomogénéité de température. Cet effet indésirable est lié à la variation de la courbure de la représentation graphique de $\omega_{1,n,-}$. Précisément, le point auquel la courbure de l'évolution de $\omega_{1,n,-}$ change est le point d'inflexion de la relation de dispersion de $\omega_{1,n,-}$. La valeur $K_{n,0}$ associée au point d'inflexion s'écrit, d'après le développement détaillée dans l'annexe App. A.2.2, tel que :

$$K_{n,0} = \sqrt{\frac{1}{3\pi_l\alpha_G}} = \sqrt{\frac{G(C_e + C_l)}{3C_l\kappa_e}}. \quad (3.16)$$

L'évolution de la valeur limite de $K_{n,0}$ est directement reliée au couplage électron-phonon G . $K_{n,0}$ est associé à une taille caractéristique d'inhomogénéité limite δ_0 tel que $K_{n,0} \propto 1/\delta_0$. Plus G augmente, plus le vecteur d'onde limite $K_{n,0}$ correspond à une inhomogénéité de petite taille. Les prédictions du MDT restent valides pour les inhomogénéités thermiques de l'ordre de $1/K_{n,0}$. Pour des tailles d'inhomogénéité allant jusqu'à $1/3K_{n,0}$ environ, les prédictions peuvent rester cohérentes. Pour des valeurs inférieures, la diffusion spatiale de l'inhomogénéité n'est pas correctement décrite par le MDT et la propagation des vecteurs d'onde devient limitée. Cependant, à partir d'une certaine taille, typiquement de l'ordre des distances interatomiques, il n'est plus utile de considérer l'inhomogénéité, par exemple si la valeur limite δ_0 est de l'ordre de 1 Å. Ainsi, pour des températures élevées, correspondant à des couplages élevés, les résultats du MDT ne sont pas affectés par la limitation

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

de propagation des vecteurs d'onde. Pour des températures électroniques de 2000 K, le couplage électron-phonon vaut 10 fois la valeur à température ambiante [111]. Pour des valeurs encore plus élevées, la valeur de δ_0 devient inférieure aux distances interatomiques. Cela explique les résultats déjà obtenus dans le cadre de l'étude d'irradiation à haute énergie, par exemple, mettant en jeu des températures électroniques et des valeurs de couplage supérieures de plusieurs ordres de grandeur [11, 117].

Dans le cas où $\tau_l = \tau_G$, ce qui est le cas à des températures beaucoup plus élevées que la température ambiante, les relations de dispersion peuvent s'écrire :

$$\omega_{1,n,+} = \frac{1}{\tau_G} \quad (3.17)$$

$$\omega_{1,n,-} = K_n^2 \alpha_G. \quad (3.18)$$

L'équation Eq. (3.18) est équivalente à l'équation de dispersion de la loi de Fourier (Eq. (3.7)). L'équation Eq. (3.17) présente une fréquence constante associée à une évolution très rapide de la température : elle correspond au taux de relaxation électron-phonon. Ce dernier ne dépend pas de la taille de l'inhomogénéité de température. Ce résultat peut expliquer les accords obtenus avec le MDT à des énergies plus élevées [118]. La propagation limitée de certains vecteurs d'onde décrite dans l'équation Eq. (3.14)-(3.15) remet en question la validité du MDT pour les études de la conductivité thermique à température ambiante dans les métaux à l'échelle atomique. À des températures plus élevées, avec un couplage électron-phonon beaucoup plus fort [102], les prédictions du MDT se rapprochent de celles de la loi de Fourier, et l'anomalie, qui est pointée à température ambiante, disparaît.

3.1.2 Modèles actualisés pour la diffusion de la chaleur

A. Modèles paraboliques et hyperboliques

Dans des travaux plus récents, une comparaison est faite par Qiu *et al.* [29] entre plusieurs modèles continus de transfert de chaleur :

- le *Parabolic One-step Model*,
- le *Hyperbolic One-step Model*,
- le *Parabolic Two-step Model*,
- le *Hyperbolic Two-step Model*.

Les deux premiers modèles correspondent respectivement à la loi de Fourier et à l'équation des télégraphistes, à la différence que, à l'instar du MDT, un terme source S apporte de l'énergie au système (électrons et atomes indifféremment). Qiu *et al.* comparent les prédictions de ces modèles avec des mesures expérimentales. Il a été démontré qu'un meilleur accord est obtenu en utilisant des modèles dits "à deux étapes" (*two-step models*) pour la modélisation de l'irradiation laser de métaux à l'échelle de la picoseconde,

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

à savoir des modèles qui décrivent séparément la dynamique des électrons et celle du réseau. Ainsi, seuls les modèles **Parabolic Two-Step (PTS)** et **Hyperbolic Two-Step (HTS)** seront considérés ici. Étant donné que le PTS est identique au MDT d'Anisimov *et al.*, il est décrit par les équations Eq. (3.3)-(3.4) et est associé aux résultats obtenus précédemment (Sec. 3.1.1). L'équation électronique du MDT Eq. (3.3) (et du modèle PTS) est une équation de Fourier appliquée au système électronique, pour laquelle le coefficient de diffusion est le rapport de la conductivité électronique sur la capacité calorifique électronique. Le modèle HTS est constitué de la même équation de réseau que le MDT. L'équation électronique du modèle HTS fait cependant intervenir un terme supplémentaire, qui justifie l'appellation du modèle de « *hyperbolique* ». Si aucune source d'énergie externe n'est considérée ($S = 0$), les équations du modèle s'écrivent :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} + \tau_e C_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial t^2} + \tau_e G \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial T_l}{\partial t} \right) = \kappa_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - G(T_e - T_l) \quad (3.19)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \kappa_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + G(T_e - T_l), \quad (3.20)$$

où τ_e est le temps de relaxation électronique évalué au niveau de Fermi, déterminé par la relation établie par Ashcroft & Mermin [9] comme recommandé par Sobolev [30] qui mentionne également le modèle HTS sous la dénomination HTTM (*Hyperbolic Two-Temperature Model*), et définit exactement τ_e tel que :

$$\tau_e = \frac{3\kappa_e}{C_e v_F^2}, \quad (3.21)$$

avec v_F étant la vitesse de Fermi. La différence entre les modèles PTS et HTS réside dans la description du flux de chaleur électronique qui est effectuée par une équation de chaleur de type Fourier dans le modèle PTS et par une équation de chaleur de type Cattaneo dans le modèle HTS. Le modèle PTS, au-même titre que le MDT, est constitué d'une équation électronique parabolique. La dynamique des électrons est liée au réseau par le terme de couplage électron-phonon $G(T_e - T_l)$. Le modèle HTS, en revanche, est constitué d'une équation électronique hyperbolique, à l'instar de l'équation de Cattaneo, bien que l'équation électronique du modèle HTS comporte des termes supplémentaires dus au couplage électron-phonon. La dynamique des électrons est liée au réseau par le même terme de couplage que le MDT. L'intégration numérique des équations du modèle HTS a été effectuée afin de comparer avec les résultats obtenus précédemment Fig. 3.2 en utilisant les mêmes paramètres (voir Tab. 3.1) et conditions initiales pour la température et pour le flux de chaleur. Dans la configuration qui nous concerne, les résultats étaient comparables aux prédictions du MDT pour la température du réseau, indépendamment de l'inclusion de G ou κ_l . La dérivée seconde dans l'équation électronique engendre des oscillations dans l'évolution des

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

températures pendant la relaxation du système. En fonction de la distribution initiale de la température, les températures peuvent même descendre en dessous de 0 K, ce qui est **physiquement impossible**. Certains cas de températures négatives ont déjà été rapportés dans des études précédentes utilisant le modèle hyperbolique [119, 120]. Le modèle *Dual Hyperbolic Two-step* conçu par Chen *et al.* [121] présente le même comportement lorsqu'il est appliqué à notre configuration.

B. Considération de la non-localité

Plus récemment, Sobolev [30] a développé un modèle constitué d'équations équivalentes aux équations du modèle HTS qu'il a dénommé *Hyperbolic Two-Temperature Model* (HTTM). En tant qu'amélioration du modèle HTS, Sobolev présente un **Modèle à Deux-Températures Non-local** (MDTN, ou NTTM dans la publication originale). Le terme de couplage électron-phonon impliqué dans le MDT standard est une contribution locale à la variation d'énergie par unité de temps et de volume qui s'exprime $G(T_e - T_l)$ où T_e et T_l sont des températures dites locales. Dans ce cas, le terme « local » signifie que ces températures sont associées à un volume dont les dimensions ne sont pas plus grandes que le libre parcours moyen électronique $\bar{\ell}$, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron libre entre deux collisions avec un noyau atomique [9]. Un terme supplémentaire dépendant de $\bar{\ell}$ est ajouté dans l'équation du flux de chaleur qui est couplée au bilan énergétique du système électronique, ce qui permet de représenter les **interactions électron-phonon sur des distances inférieures au libre parcours moyen électronique**. Selon Sobolev, le MDTN permet de décrire la non-localité spatiale en plus de la « non-localité temporelle » [30] qui est représentée par les termes de retard faisant intervenir τ_e . C'est pourquoi Sobolev maintient les termes de retard impliquant τ_e dans ses équations inspirées du modèle HTS. En considérant C_e et κ_e comme étant constants, le système d'équations du MDTN s'écrit :

$$C_e \frac{\partial}{\partial t} \left(T_e + \tau_e \frac{\partial T_e}{\partial t} \right) = \kappa_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - G(T_e - T_l) + \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} C_e \bar{\ell}^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} \right) - G \tau_e \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial T_l}{\partial t} \right) + G \bar{\ell}^2 \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \right) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \kappa_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + G(T_e - T_l) + \quad (3.23) \\ G \tau_e \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial T_l}{\partial t} \right) + G \bar{\ell}^2 \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} \right). \end{aligned}$$

Les termes de la deuxième ligne de l'équation associée au réseau Eq. (3.23) n'apparaissent pas dans le modèle original de la publication de Sobolev. Cependant, les termes impliquant la constante de couplage électron-phonon G dans l'équation de la chaleur des électrons sont supposés être des termes de couplage. Ils sont censés relier l'évolution de la température électronique

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

et de la température du réseau. Le déséquilibre des termes de couplage dans le MDTN, tel que référencé dans la publication originale, implique une variation de l'énergie interne. En effet, dans un système thermodynamique dont le volume est constant, la variation d'énergie interne dU est définie par $dU = CdT$ où C est la capacité calorifique totale du système. Dans notre cas, le système est décomposé en deux systèmes : le système électronique et le système atomique. La variation d'énergie interne au cours du temps $\frac{dU}{dt}$ s'exprime ainsi, dans le cas du MDTN :

$$\frac{dU}{dt} = C_l \partial_t T_l + C_e \partial_t (T_e + \tau_e \partial_t T_e). \quad (3.24)$$

Le système qui est formé par le réseau et par les électrons est isolé. L'énergie interne doit donc être conservée. Une partie de l'énergie perdue par le système électronique par unité de temps et par unité de volume est $G\tau_e(\partial_t T_e - \partial_t T_l) - G\bar{\ell}^2(\partial_{xx}^2 T_l - \partial_{xx}^2 T_e)$. Si les termes de la deuxième ligne de l'équation associée au réseau Eq. (3.23) sont omis, cette part d'énergie qui est perdue par les électrons n'est pas transmise au réseau. Elle est donc dissipée. Le MDTN tel qu'il est présenté par Sobolev ne permet pas de conserver l'énergie interne du système.

La diffusion d'une inhomogénéité thermique de 6 nm de large au centre d'une matrice de 50 nm (Fig. 3.1(b)) est étudiée avec le MDTN. Les conditions initiales pour la température et pour le flux de chaleur sont les mêmes que dans la section 3.1.1. La valeur de τ_e est déterminée avec l'équation (3.21). La valeur du libre parcours moyen électronique $\bar{\ell}$ est reportée dans le tableau Tab. 3.1.

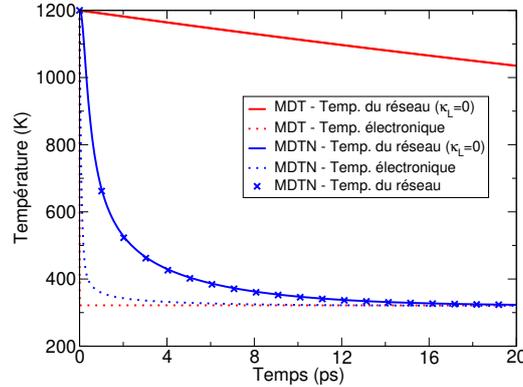


Figure 3.5 – Evolution des températures électronique et de réseau dans Au au cours du temps à la position $x = 0$ pour la diffusion d'une inhomogénéité thermique de 6 nm dans une matrice de 50 nm : comparaison entre le MDT et le MDTN à l'échelle nanométrique. Les courbes en rouge correspondent au MDT, les courbes en bleu correspondent au MDTN. La température du réseau calculée en négligeant la conductivité thermique des phonons est représentée en trait plein, la température du réseau calculée en incluant tous les termes de l'équation Eq. (3.23) est représentée avec les croix et la température électronique est représentée en pointillés.

Les températures électronique et de réseau sont calculées à la position $x = 0$

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

et les résultats sont rapportés Fig. 3.5. La même décroissance exponentielle que les résultats en Fig. 3.2 est décrite par l'évolution temporelle des températures prédites par le MDTN, et la même température d'équilibre est atteinte. La décroissance de la température du réseau est plus rapide que celle prédite par le MDT. C'est l'effet du terme de variation spatiale qui est proportionnel à la constante de couplage électron-phonon G intervenant dans l'équation du réseau, comme montré dans les équations Eq. (3.22)-(3.23). Ce terme est en effet pondéré dans la résolution numérique par le rapport du libre parcours moyen des électrons $\bar{\ell}$ sur le pas d'espace δ_x . La relaxation du réseau reste plus lente que celle prédite par la loi de Fourier. On peut également remarquer que la prise en compte de la conductivité thermique des phonons dans les équations n'affecte plus l'évolution de la température. L'effet de la conductivité thermique des phonons sur la relaxation thermique du système est négligeable en comparaison avec l'effet du couplage électron-phonon à l'échelle atomique. L'anomalie mise en évidence avec les équations du MDT à l'échelle nanométrique est donc rectifiée. Malgré l'inclusion du temps de relaxation de Fermi dans les équations des électrons et du réseau, les oscillations indésirables dans l'évolution temporelle de la température ont disparu par rapport aux prédictions du modèle HTS. Egalement, ces résultats ne présentent aucune valeur négative de température.

C. Paramètres variables : dépendance en température, temps et espace

Les résultats présentés Fig. 3.5 sont obtenus en utilisant une température électronique effective $T_{e\text{eff}} = 320$ K dans l'expression de C_e . Puisque les calculs du chapitre précédent et les analyses de résultats expérimentaux de thermoréfectance préconisent une capacité calorifique qui varie avec T_e , il est nécessaire de s'assurer que l'utilisation d'une capacité calorifique constante dans nos calculs n'ont aucun effet sur les prédictions des différents modèles. Ainsi, les calculs ayant produits les résultats Fig. 3.5 sont repris en utilisant exactement les mêmes paramètres et conditions initiales, à l'exception de la température électronique effective, qui correspond maintenant à la température initiale de l'inhomogénéité thermique, à savoir $T_{e\text{eff}} = 1200$ K.

Le couplage électron-phonon G et la conductivité thermique des phonons κ_l sont maintenant pris en compte dans l'intégration numérique. L'évolution des températures électronique et de réseau est calculée à la position $x = 0$. La comparaison affichée Fig. 3.6 montre que pour le MDT, les prédictions sont identiques indépendamment de la valeur de C_e . Pour le MDTN cependant, le temps nécessaire au système pour atteindre la valeur d'équilibre montre une **dépendance en $T_{e\text{eff}}$** , en particulier pour la relaxation de la température électronique. Puisque les ordres de grandeur des temps de relaxation du système restent identiques, les différences peuvent paraître négligeables. Toutefois, certains cas étudiés expérimentalement présentent des variations conséquentes de température électronique en comparaison à la température du réseau. Par

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

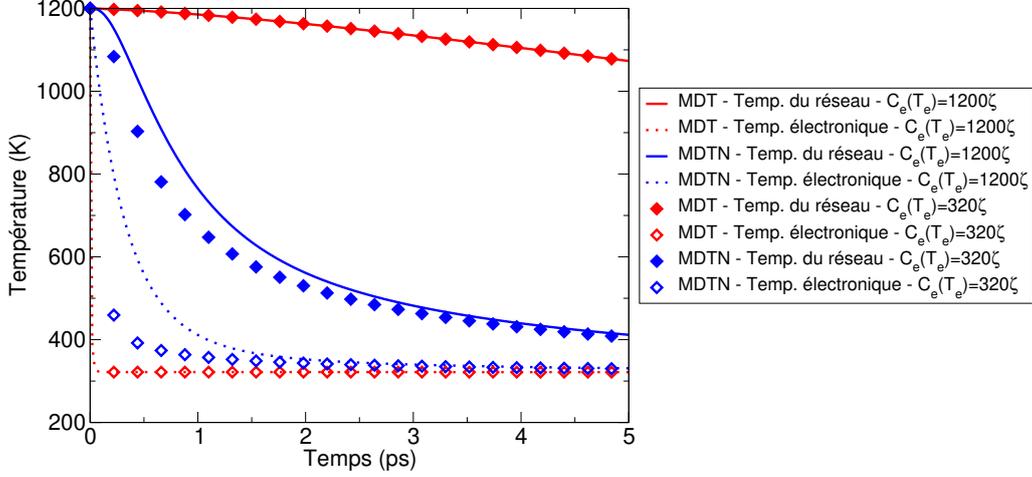


Figure 3.6 – Evolution des températures électronique et de réseau au cours du temps à l'échelle nanométrique dans Au à la position $x = 0$ pour la diffusion d'une inhomogénéité thermique de 6 nm dans une matrice de 50 nm calculée à partir du MDT et du MDTN : comparaison de différentes valeurs de capacité calorifique pour $T_{e\text{eff}} = 320$ K et $T_{e\text{eff}} = 1200$ K. Les courbes en rouge correspondent au MDT, les courbes en bleu correspondent au MDTN. Pour les estimations à $T_{e\text{eff}} = 1200$ K, la température du réseau est représentée en trait plein et la température électronique est représentée en pointillés. Pour les estimations à $T_{e\text{eff}} = 320$ K, la température du réseau est représentée en losanges pleins et la température électronique est représentée en losanges creux.

exemple, pour les mesures de Elsayed-Ali et al. [71], T_e croît jusqu'à 2300 K tandis que la température de réseau est de 300 K environ. La variation en fonction de la valeur de C_e s'explique par le terme supplémentaire de dérivée temporelle agissant comme un retard dans l'équation électronique du MDTN dans l'Eq. (3.22) où C_e apparaît. La valeur de C_e affecte la variation temporelle de la température. En raison de cette dépendance, les variations de température devraient être prises en compte dans la détermination de la capacité calorifique électronique. La conductivité thermique électronique hors équilibre, aussi dépendante de la température, doit être prise en compte, de sorte que :

$$C_e(T_e) = \zeta T_e(x, t) \quad (3.25)$$

$$\kappa_{\Delta}(T_e, T_l) = \kappa_e \frac{T_e(x, t)}{T_l(x, t)}, \quad (3.26)$$

où κ_{Δ} est la conductivité thermique électronique dépendant de la température en dehors de l'état d'équilibre telle que définie par Caffrey *et al.* [21]. κ_e est la conductivité thermique électronique à l'équilibre mesurée à température ambiante. Elle correspond à la valeur de κ_e reportée dans le tableau

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Tab. 3.1. Dans les équations du MDTN, les termes $C_e(T_{e\text{eff}})\partial_t(T_e + \tau_e\partial_t T_e)$ et $\kappa_e\partial_{xx}^2 T_e$ sont respectivement remplacés par $C_e(T_e)\partial_t T_e + \tau_e\partial_t(C_e(T_e)\partial_t T_e)$ et $\partial_x(\kappa_\Delta(T_e, T_l)\partial_x T_e)$. Tous les autres paramètres sont considérés comme constants. Aucune différence n'est perçue en comparant le cas d'un couplage électron-phonon constant ou variant avec T_e . Le système d'équations avec la capacité calorifique électronique et la conductivité électrique variables s'écrit :

$$\zeta T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} + \tau_e \zeta T_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial t^2} + \tau_e \zeta \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} \right)^2 = \kappa_e \frac{T_e}{T_l} \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} + \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} & \kappa_e \frac{(\partial_x T_e) T_l - T_e (\partial_x T_l)}{T_l^2} \frac{\partial T_e}{\partial x} - G(T_e - T_l) + \zeta T_e \bar{\ell}^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} \right) + \zeta \bar{\ell}^2 \frac{\partial T_e}{\partial t} \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} \\ & - G\tau_e \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial T_l}{\partial t} \right) + G\bar{\ell}^2 \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \right) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} &= \kappa_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + G(T_e - T_l) \\ & + G\tau_e \left(\frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial T_l}{\partial t} \right) + G\bar{\ell}^2 \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} \right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Le membre de gauche de l'équation électronique Eq. (3.27) fait intervenir un terme quadratique qui inclut la dérivée de la température électronique T_e . La prise en compte de la variation de température dans C_e et κ_e conduit à une **équation de chaleur électronique non linéaire**, ce qui nécessite des approches de résolution plus complexes. L'un des objectifs de notre étude est la mise en oeuvre d'un modèle d'équations pour la diffusion de la chaleur dans un code de simulations de DM pour améliorer les possibilités offertes par la DM2T [11, 117] largement explorées dans le chapitre précédent (Sec. 2.3.5). L'intégration de l'équation électronique non-linéaire en temps réel couplée à une simulation de DM augmente considérablement le temps de calcul, bien plus que dans le cas de l'intégration de l'équation électronique du MDT standard dans la DM2T [11, 102]. Les équations du MDTN résolvent l'anomalie du MDT par la prise en compte de la non-localité liée au libre parcours moyen électronique. Elles ne sont cependant pas adaptées à notre étude car l'intégration simultanée de l'équation électronique avec les calculs de DM est beaucoup moins commode qu'avec le MDT.

D. Différentes corrections aux lois du transfert thermique

Dans une approche différente, l'équation de Guyer-Krumhansl [122] est largement utilisée, que ce soit pour étudier le transfert de chaleur à l'échelle macroscopique [123] ou à l'échelle nanométrique [124]. Ce modèle est constitué d'une unique équation pour la température totale T , se rapprochant ainsi de la loi de Fourier. Elle s'écrit :

$$C_e \partial_t T + \tau_e C_e \partial_{tt}^2 T = \kappa_e \partial_{xx}^2 T + C_e \bar{\ell}_{\text{ph}}^2 \partial_{xxt}^3 T, \quad (3.29)$$

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

où $\bar{\ell}_{\text{ph}}$ est le libre parcours moyen des phonons selon Zhukovsky [123]. Le terme supplémentaire faisant intervenir le libre parcours moyen permet de prendre en compte les effets de non-localité dans l'évolution de la température du réseau, comme dans le MDTN décrit par Sobolev [30], qui présente le libre parcours moyen des phonons plutôt que celui des électrons. Cependant, ce modèle a prédit des températures négatives dans certaines configurations [123, 125], tout comme le modèle HTS discuté précédemment. De plus, cette équation ne considère pas explicitement la cinétique des excitations électroniques et leur relaxation. La raison à cela est le développement initial du modèle qui est destiné à décrire le transfert de chaleur dans les diélectriques. La conductivité thermique des phonons n'est pas négligeable dans les diélectriques, alors que ce sont la conductivité thermique des électrons et le couplage électron-phonon qui gouvernent le transport de l'énergie thermique dans les métaux.

Des développements supplémentaires ont été effectués par Sendra *et al.* [126] pour décrire le comportement thermique des semi-conducteurs. A partir des équations de conservation de l'énergie et de la résolution des équations de transport de Boltzmann pour les phonons, l'équation de chaleur obtenue fait intervenir une distance non-locale permettant de tenir compte de l'inhomogénéité du champ de température, mais elle introduit également une dépendance selon les modes de phonons. Toutefois, toujours aucune description n'est donnée pour la cinétique des excitations électroniques et le couplage électron-phonon.

Dans le cas d'études de systèmes suffisamment éloignés de l'état d'équilibre, la description des excitations des électrons et des phonons ne peut plus être établie par les températures électronique et de réseau si la distribution d'états électroniques ne correspond plus à une distribution de Fermi-Dirac, ou la distribution d'états phononiques ne correspond plus à une distribution de Maxwell-Boltzmann (Sec. 1.1.4). Ainsi, les hypothèses de modèles type MDT, faisant intervenir T_e et T_l pour unique description des états d'énergie d'électrons et phonons, ne sont plus applicables. Dans une telle situation, un développement similaire à celui de Sendra *et al.* pourrait être d'intérêt, en étendant aux excitations électroniques la méthode appliquée à la description des populations de phonons.

Étant donné que l'intégration numérique des équations implique une subdivision discrète de la cellule de simulation en sous-cellules de dimension δ_x , le rôle du rapport $\bar{\ell}^2/\delta_x^2$ dans les intégrations numériques impliquant les termes ajoutés par Sobolev dans l'Eq. (3.22)-(3.23) est significatif dans la description du processus de relaxation. Il est principalement responsable de la réhabilitation d'une relaxation thermique totale qui est plus rapide que la relaxation causée uniquement par les phonons, et c'est cette propriété qui gouverne le transfert thermique dans les métaux. Le MDTN prend en compte des effets non-locaux, c'est-à-dire une **diffusion de l'énergie thermique liée au couplage électron-phonon à des échelles spatiales inférieures au libre parcours moyen électronique**. Ainsi, nous proposons de justifier et quantifier cette contribution pour les échelles inférieures à $\bar{\ell}$ et

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

d'apporter une correction aux équations du MDT standard (Eq. (3.3)-(3.4)) qui permet de décrire les effets non-locaux du transport de chaleur. La correction prend en compte l'aspect discret de l'intégration numérique, ce qui est une caractéristique intéressante pour une intégration numérique simultanée au cours de simulations de DM.

3.2 Représentation précise des échanges d'énergie thermique dans les métaux à l'échelle atomique

3.2.1 Correction du MDT standard : Modèle à Deux Température à l'échelle atomique

A. Collisions électron-noyau & libre parcours moyen électronique

Les distributions d'énergie des électrons et des phonons, ou densité d'états, décrivent l'activité des populations d'électrons et de phonons [55]. Leur évolution résulte des collisions entre les électrons et les phonons. Pour un nuage d'électrons libres excités, comme c'est le cas dans les métaux chauffés [20], les collisions des électrons excités avec les noyaux atomiques du réseau sont responsables de la relaxation thermique. Le MDTN proposé par Sobolev est une bonne tentative pour inclure la non-localité dans le MDT standard, en faisant intervenir le libre parcours moyen électronique. Cependant, les défauts du modèle évoqués précédemment empêchent son implémentation dans le code de DM comme cela a été fait avec le MDT standard pour la DM2T [10]. Ici est proposé un **modèle différent autorisant la relaxation d'un champ de température non-uniforme** dans une version modifiée du MDT qui implique également le libre parcours moyen électronique.

La quantité moyenne d'énergie à la position x par unité de temps et par unité de volume transférée depuis les électrons vers le réseau lors de collisions est donnée par $G(T_e(x) - T_l(x))$ d'après Kaganov *et al.* [12, 37]. Le calcul du couplage électron-phonon G [37] suppose que la température électronique et la température du réseau sont uniformes dans le volume caractéristique de ces collisions. Le volume caractéristique des interactions électron-phonon est un volume V de dimension $\delta_x \approx \bar{\ell}$. Ainsi, les prédictions du MDT sont satisfaisantes lorsque les inhomogénéités de température sont plus grandes que le volume caractéristique des interactions électron-phonon, à savoir $\delta_x > \bar{\ell}$. C'est ce qui est montré dans les études micrométriques de la section Sec. 3.1.1. Par conséquent, lorsque le paramètre de coarse-graining est plus petit que les dimensions de ce volume caractéristique, c'est-à-dire lorsque $\bar{\ell} > \delta_x$, une correction de la quantité $G(T_e(x) - T_l(x))V$ doit être apportée aux équations.

Supposons qu'une région du métal de volume V_1 située à la position x_1 se trouve à côté d'une seconde région de même volume $V_2 = V_1 = V$ située à la position x_2 , avec $|x_1 - x_2| < \bar{\ell}$. La différence de température ($T_e(x_2) - T_l(x_2)$) diffère de ($T_e(x_1) - T_l(x_1)$). Dans la première région, l'énergie transmise par les électrons aux phonons est évaluée comme étant $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))V_1$ où $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))$ représente les interactions électron-phonon qui ont été intégrées [37] sur un volume dont les dimensions sont de l'ordre du libre parcours moyen électronique $\bar{\ell}$. Ce volume inclut V_2 , c'est-à-dire qu'il est estimé, dans le cadre du MDT standard, que la température électronique et la

3. *Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées*

température du réseau sont les mêmes dans le volume V_2 que dans le volume V_1 . Lorsqu'une inhomogénéité de température est plus petite que le volume caractéristique délimité par $\bar{\ell}$, le paramètre de coarse-graining est plus petit que $\bar{\ell}$ et les températures sont différentes en V_1 et en V_2 . Une correction à la quantité $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))V_1$ doit donc être apportée. Si les deux régions sont à une distance plus grande que $\bar{\ell}$, alors l'intégration est faite sur des volumes plus grands que V_1 et la correction est négligeable. Pour un électron situé en V_1 , la probabilité de ne pas subir de collision avant d'atteindre le volume V_2 est estimée par une loi de Poisson qui prévoit une probabilité $P(|x_1 - x_2|) = \exp\left(-\frac{|x_1 - x_2|}{\bar{\ell}}\right)$ avec une longueur moyenne du processus de collision égale au libre parcours moyen électronique $\bar{\ell}$. En d'autres termes, la quantité d'électrons qui sortent du volume V_1 pour entrer en collision avec des atomes dans le volume V_2 est proportionnelle à $P(|x_1 - x_2|)$.

B. Modification des équations du Modèle à Deux Températures

Dans le MDT standard, une telle collision électron-noyau est prise en compte en considérant $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))$ au lieu de $G(T_e(x_2) - T_l(x_2))$. Cependant, dans notre cas, puisque la distance entre V_1 et V_2 est plus petite que $\bar{\ell}$, il faut soustraire de la quantité $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))$ l'échange d'énergie associé aux électrons qui sortent de V_1 pour subir une collision dans V_2 . Puisqu'en V_2 , l'énergie transférée depuis les électrons vers les phonons est égale à $G(T_e(x_2) - T_l(x_2))$, il faut remplacer la valeur erronée du transfert d'énergie par celle associée aux collisions probables entre V_1 et V_2 . Ainsi, il faut retrancher de $G(T_e(x_1) - T_l(x_1))V_1$ la quantité :

$$[G(T_e(x_1) - T_l(x_1)) - G(T_e(x_2) - T_l(x_2))] e^{-|x_1 - x_2|/\bar{\ell}} V/2, \quad (3.30)$$

où $x = |x_1 - x_2|$. En répétant cette opération pour les régions voisines de V_1 , nous obtenons une somme de toutes les contributions telle que :

$$\begin{aligned} \frac{GV}{2} \sum_{x>0} [2(T_e(x_1) - T_l(x_1)) - (T_e(x_1 + x) - T_l(x_1 + x)) \\ - (T_e(x_1 - x) - T_l(x_1 - x))] e^{-x/\bar{\ell}}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Le développement des expressions au deuxième ordre en x engendre :

$$\frac{GV}{2} \left(-\partial_{xx}^2 (T_e(x_1) - T_l(x_1)) \sum_{x>0} x^2 e^{-x/\bar{\ell}} \right). \quad (3.32)$$

Pour effectuer cette somme, la position x est discrétisée tel que $x = n \cdot \delta_x$ avec $n > 0$. La correction des interactions électron-phonon devient :

$$\frac{GV}{2} \left(-\partial_{xx}^2 (T_e(x_1) - T_l(x_1)) \delta_x^2 \sum_{n>0} n^2 e^{-n \cdot \delta_x/\bar{\ell}} \right), \quad (3.33)$$

3. *Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées*

en posant $\epsilon = \delta_x/\bar{\ell}$, impliquant $\sum_{n>0} n^2 e^{-n\delta_x/\bar{\ell}} = \partial_{\epsilon\epsilon}^2 \sum_{n>0} e^{-n\epsilon}$. On obtient donc une correction par unité de volume rectifiant la densité d'énergie qui est égale à :

$$-\frac{G\bar{\ell}}{2\delta_x} \partial_{xx}^2 (T_e(x_1) - T_l(x_1)). \quad (3.34)$$

Cette quantité est retranchée au bilan d'énergie du système électronique du MDT standard. La variation totale d'**énergie du système électronique** dans le volume situé à la position x s'écrit :

$$C_e \partial_t T_e = \kappa_e \partial_{xx}^2 T_e - G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_e - \partial_{xx}^2 T_l). \quad (3.35)$$

L'énergie perdue par le système électronique en raison du couplage électron-phonon, à savoir les termes qui font intervenir la constante de couplage électron-phonon G , doit être ajoutée au bilan d'**énergie du réseau atomique** pour que l'énergie totale du système soit conservée, ce qui donne :

$$C_l \partial_t T_l = \kappa_l \partial_{xx}^2 T_l + G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l - \partial_{xx}^2 T_e). \quad (3.36)$$

Pour les deux systèmes, ce système d'équations modifié décrit une évolution de la température dépendant explicitement du paramètre de coarse-graining δ_x . La correction dépend également de la variation spatiale des températures, ce qui signifie qu'elle intervient uniquement dans des systèmes inhomogènes. De plus, les termes correctifs tendent vers zéro lorsque δ_x devient plus grand que le libre parcours moyen des électrons, ce qui permet de retrouver le comportement prédit par le MDT standard à des échelles plus grandes. Dans le contexte où δ_x était de l'ordre du micromètre, nous avons remarqué que le MDT standard et la loi de Fourier prédisaient des évolutions de température identiques. Le modèle modifié prédit les mêmes résultats.

Pour valider les résultats obtenus par l'intégration numérique et pour mieux comprendre ce que les termes correctifs du MDT apportent, la **solution analytique** de la température du réseau est déterminée à partir des équations du MDT modifié (Eq. (3.35)-(3.36)). La conductivité thermique des phonons κ_l est négligée. L'importance de choisir des valeurs constantes ou variables pour C_e et κ_e dans les études du MDTN (section 3.1.2) reposait sur le terme de retard apparaissant dans l'équation Eq. (3.22). Aucune contribution de ce type n'apparaît dans les équations du MDT modifié (Eq. (3.35)-(3.36)). Ainsi, les effets des différentes valeurs de $T_{e\text{eff}}$ sont négligeables, et la capacité thermique des électrons C_e et la conductivité thermique des électrons κ_e sont considérées comme constantes dans notre traitement. D'une manière générale, sur la gamme de températures choisie, les paramètres clés pour la propagation de la chaleur (couplage électron-phonon, conductivité thermique électronique, capacité calorifique électronique) varient suffisamment peu [111] pour qu'une quelconque différence de comportement ne soit perçue dans les

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

simulations en comparant le cas de paramètres variables et le cas de paramètres constants. En vertu de la dérivation des équations détaillée dans l'annexe App. A.3, nous obtenons :

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N e^{iK_n x} \left[C_{n_l}^+ e^{-\omega_{2,n,+} t} + C_{n_l}^- e^{-\omega_{2,n,-} t} \right], \quad (3.37)$$

où :

$$C_{n_l}^+ = \frac{1}{(N+1)(\omega_{2,n,-} - \omega_{2,n,+})} \times \sum_{p=0}^N \left[\omega_{2,n,-} T_l(p\delta_x, 0) \right] \quad (3.38)$$

$$+ \frac{G}{C_l} (T_e(p\delta_x, 0) - T_l(p\delta_x, 0)) + \frac{G}{C_l} \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l(p\delta_x, 0) - \partial_{xx}^2 T_e(p\delta_x, 0)) \Big] e^{-iK_n p\delta_x}$$

$$C_{n_l}^- = \frac{1}{(N+1)(\omega_{2,n,+} - \omega_{2,n,-})} \times \sum_{p=0}^N \left[\omega_{2,n,+} T_l(p\delta_x, 0) \right] \quad (3.39)$$

$$+ \frac{G}{C_l} (T_e(p\delta_x, 0) - T_l(p\delta_x, 0)) + \frac{G}{C_l} \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l(p\delta_x, 0) - \partial_{xx}^2 T_e(p\delta_x, 0)) \Big] e^{-iK_n p\delta_x}. \quad (3.40)$$

Les expressions des fréquences pour les différentes composantes de Fourier associées à $\omega_{2,n,\pm}$ s'écrivent :

$$\omega_{2,n,+} = \frac{\left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right] + \sqrt{\xi_{2,n}}}{2\tau_G} \quad (3.41)$$

$$\omega_{2,n,-} = \frac{\left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right] - \sqrt{\xi_{2,n}}}{2\tau_G}, \quad (3.42)$$

avec :

$$\xi_{2,n} = \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right]^2 - 4K_n^2 \alpha_G \tau_G \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 \right]. \quad (3.43)$$

Les paramètres utilisés pour l'intégration numérique des équations Eq. (3.35)-(3.36) sont reportés dans le Tab. 3.1. L'utilisation de valeurs non-constantes pour C_e et κ_e n'est pas significative ici et imposerait un pas de temps dt plus faible. En considérant l'effet négligeable de la valeur de C_e en l'absence de terme de retard, la capacité calorifique électronique et la conductivité thermique électronique sont considérées comme **constantes**. La loi de Fourier apparaît toujours dans la comparaison bien qu'il soit admis qu'elle n'est pas adaptée à de telles échelles d'étude. Cependant, les prédictions de la loi de Fourier sont plus proches de ce que l'on attendrait lors de l'étude de la diffusion de chaleur dans les métaux, à savoir une diffusion plus rapide lorsque les effets électroniques sont pris en compte par rapport au cas où la conductivité thermique des phonons est seule considérée (Fig. 3.2). L'évolution de la température à la position $x = 0$ est calculée à partir des mêmes conditions initiales pour la température et pour le flux thermique à l'échelle nanométrique. Les résultats sont rapportés dans la Fig. 3.7.

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

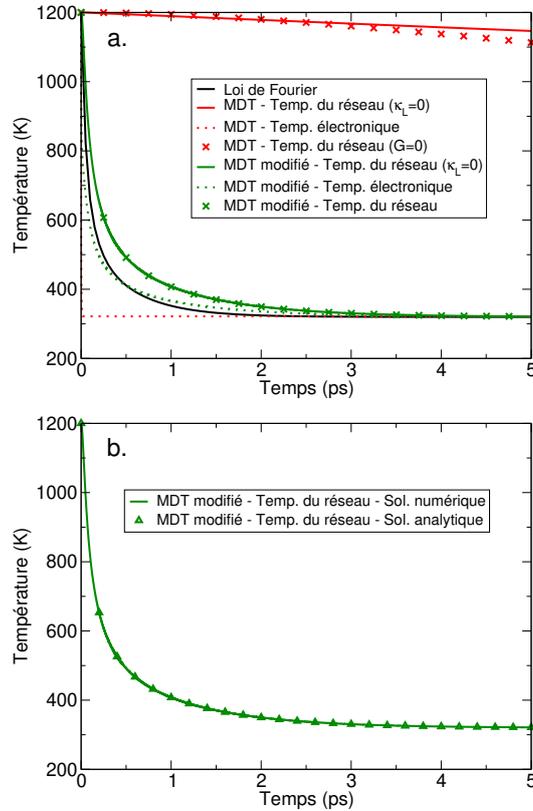


Figure 3.7 – Evolution des températures électronique et de réseau dans Au à la position $x = 0$ pour la diffusion d’une inhomogénéité thermique de 6 nm dans une matrice de 50 nm : (a) comparaison entre la loi de Fourier, le MDT standard et le MDT modifié, (b) comparaison entre la solution numérique et la solution analytique de la température du réseau pour le MDT modifié. Les courbes en rouge correspondent au MDT standard, les courbes en vert correspondent au MDT modifié. La température du réseau calculée en négligeant la conductivité thermique des phonons est représentée par les traits pleins, la température du réseau calculée en tenant compte de tous les termes de l’équation de réseau est représentée par les croix et la température électronique est représentée en pointillés. La solution analytique est représentée en triangles.

C. Résolution de l’anomalie du Modèle à Deux Températures

L’évolution de la température du réseau déterminée avec le MDT modifié montre une **décroissance considérablement plus rapide** que celle prédite par le MDT standard (Fig. 3.7(a)). Cependant, le système électronique atteint l’équilibre après environ 2 ps avec une dynamique plus rapide au début de la relaxation, alors que le MDT standard prédit une relaxation de quelques dizaines de femtosecondes. Le terme de couplage supplémentaire de l’équation Eq. (3.35)-(3.36) implique un couplage plus fort dans le cas des inhomogénéités de petite taille, ce qui retarde la diffusion de la chaleur au sein du système électronique, en faveur de la relaxation du réseau. Cela peut être associé à l’effet

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

physique des termes de retard dans l'équation électronique présentée dans les modèles précédents (voir Sec. 3.1.2), qui sert à retarder la propagation de la chaleur par les électrons pour respecter le temps de relaxation électronique. Toutefois, la simplicité de la correction actuelle permet d'éviter les obstacles que présente le terme non-linéaire (Eq. (3.27)).

La solution analytique de la température du réseau est calculée à partir des mêmes paramètres que ceux utilisés pour l'intégration numérique. Les résultats sont reportés Fig. 3.7(b). Le bon accord entre la solution numérique et la solution analytique certifie la méthode d'intégration numérique. Comme pour les composantes de Fourier de la solution analytique du MDT standard Sec. 3.1.1, supposons que $\tau_G \ll \tau_l$. Suivant cette approximation, $\omega_{2,n,\pm}$ peut s'écrire, dans le cas du MDT modifié, tel que :

$$\omega_{2,n,+} = \frac{1}{\tau_G} \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l + \frac{\tau_G \alpha_G \left(1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 \right)}{\frac{1}{K_n^2} + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} + \alpha_G \tau_l} \right] \quad (3.44)$$

$$\omega_{2,n,-} = \frac{\alpha_G K_n^2 \left(1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 \right)}{1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l}. \quad (3.45)$$

Les termes correctifs du MDT modifié **éliminent la limitation** causée par τ_G dans l'expression de $\omega_{2,n,-}$ qui a été remarquée dans le MDT standard (Eq. (3.17)-(3.18)). Cela permet une diffusion rapide de la chaleur pour les petites inhomogénéités, là où le MDT standard prévoit qu'une inhomogénéité très localisée met beaucoup de temps à se relaxer. L'expression de $\omega_{2,n,+}$ comporte une contribution supplémentaire dépendant du pas d'espace. La dépendance en K_n^2 , qui est également présente dans la solution analytique de la loi de Fourier (Eq. (3.7)), est conservée. La modification du MDT qui est proposée élimine les anomalies mises en évidence dans la section Sec. 3.1.1 d'après les résultats numériques et analytiques. Les résultats du MDT modifié se rapprochent des prédictions de la loi de Fourier. Cela montre la capacité du modèle à décrire un comportement physiquement plus réaliste de la diffusion de la chaleur dans les métaux pour des inhomogénéités de longueur caractéristique inférieure au libre parcours moyen électronique. Toutefois, la relaxation décrite par le nouveau modèle dure seulement quelques picosecondes. Le temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre peut sembler court, mais il y a plusieurs raisons à cela : (i) les dimensions de l'inhomogénéité thermique et du paramètre δ_x sont bien en dessous du libre parcours moyen des électrons $\bar{\ell}$, (ii) Au a un libre parcours moyen des plus grands parmi les métaux [112], ce qui amplifie l'action des termes correctifs.

Puisque le MDT modifié est destiné à être implémenté dans un code de simulations de DM qui permettra de calculer la diffusion thermique en 3D, les équations sont reformulées. En fonction de la structure du système étudié, il peut être nécessaire de considérer un paramètre de coarse-graining différent selon les directions de l'espace, par exemple, dans les systèmes monocliniques. Cela nécessite l'introduction de δ_y et δ_z , qui correspondent respectivement

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

aux largeurs d'une sous-cellule dans les directions y et z . Les équations en 3D du MDT modifié s'écrivent :

$$C_e \partial_t T_e = \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_e - \partial_{xx}^2 T_l) \quad (3.46)$$

$$+ G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_y} (\partial_{yy}^2 T_e - \partial_{yy}^2 T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_z} (\partial_{zz}^2 T_e - \partial_{zz}^2 T_l)$$

$$C_l \partial_t T_l = \kappa_l \Delta T_l + G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l - \partial_{xx}^2 T_e) \quad (3.47)$$

$$+ G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_y} (\partial_{yy}^2 T_l - \partial_{yy}^2 T_e) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_z} (\partial_{zz}^2 T_l - \partial_{zz}^2 T_e).$$

Dans notre cas, on se restreint un maillage de la cellule de simulation dont les sous-cellules sont cubiques. Cela signifie que le pas d'espace est le même dans les trois directions de l'espace, comme c'est le cas dans les métaux cristallisant en structure CFC, c'est-à-dire que $\delta_x = \delta_y = \delta_z$. Sous ces conditions, **le système d'équations du MDT modifié dans sa version en 3D** s'exprime tel que :

$$C_e \partial_t T_e = \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\Delta T_e - \Delta T_l) \quad (3.48)$$

$$C_l \partial_t T_l = \kappa_l \Delta T_l + G(T_e - T_l) + G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\Delta T_l - \Delta T_e). \quad (3.49)$$

3.2.2 Diffusion de la chaleur à trois dimensions par simulations de Dynamique Moléculaire à Deux Températures modifiée

A. Rôle du terme correctif dans la dynamique des atomes

L'implémentation de la DM2T par Finnis *et al.* [10] est un développement des simulations de DM classique pour traiter les régimes hors équilibre au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Inspirée du MDT standard, cette méthode incorpore la phénoménologie du couplage électron-phonon dans ces simulations. Cette technique de simulation permet la reproduction de prédictions théoriques des équations du MDT standard (Sec. 2.3.5, [102]). Puisque le nouveau modèle analytique, à savoir le MDT modifié, apporte une correction aux équations du MDT standard, l'objectif est maintenant **l'introduction de la correction** du MDT modifié dans la DM2T. Toutes les tentatives d'implémentation complète de cette correction dans les simulations de DM2T ont été un échec. Les différentes façons d'implémenter la contribution de la variation spatiale de température électronique ΔT_e , intervenant dans le terme correctif, engendraient dans le meilleur des cas une remise en cause des accords obtenus avec les résultats expérimentaux dans les calculs précédents (Sec. 2.3.5), dans le pire des cas une intégration instable du code due à une

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

divergence des vitesses atomiques et a fortiori des températures. Ces points sont discutés plus loin (Sec. 3.2.3). Les modifications du code de Dynamique Moléculaire présentées ici sont consacrées à l'implémentation de la contribution de la variation de T_l dans un premier temps, en guise de premier pas vers une implémentation complète.

La méthode de la DM2T standard consiste en l'intégration de l'équation de chaleur électronique du MDT standard pour décrire la dynamique des électrons, de la manière décrite dans la section Sec. 3.1.1. L'intégration est effectuée simultanément avec l'intégration de la dynamique des atomes des calculs de DM, ce qui donne à la fois accès à l'évolution de la température électronique et de la température de réseau au sein des simulations de DM. Pour introduire le couplage entre la dynamique des électrons et la dynamique du réseau, les équations du mouvement sont modifiées par l'introduction d'un thermostat de Langevin inhomogène [11]. La température électronique, spatialement inhomogène, est imposée au réseau par le thermostat. Les équations de mouvement et les lois auxquelles obéit le thermostat pour réguler les quantités d'énergie échangée sont rappelées dans la section (Sec. 2.3.3).

La DM2T standard permet d'étendre les simulations de DM classique à la modélisation des interactions électron-phonon dans les métaux à partir des équations du MDT standard. De la même manière, la **contribution** ajoutée à l'équation du réseau du MDT modifié (Eq. (3.49)) par rapport au MDT standard doit être **ajoutée à l'équation de mouvement des atomes** de la DM2T standard (Eq. (1.11)). Dans l'équation de réseau en 3D, l'intégration numérique impose d'utiliser des différences finies en fonction de δ_x . En séparant les différentes contributions à la dérivée spatiale de T_l dans le terme de correction ajouté au MDT standard, on obtient :

$$G \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} \Delta T_l = -3G \frac{\bar{\ell}^3}{\delta_x^3} T_l(n_x, n_y, n_z) + 3G \frac{\bar{\ell}^3}{\delta_x^3} \times \frac{1}{3} \times \quad (3.50)$$

$$\left[\sum_{i=\pm 1} \left(\frac{T_l(n_x + i, n_y, n_z)}{2} \right) + \sum_{j=\pm 1} \left(\frac{T_l(n_x, n_y + j, n_z)}{2} \right) + \sum_{k=\pm 1} \left(\frac{T_l(n_x, n_y, n_z + k)}{2} \right) \right],$$

où (n_x, n_y, n_z) sont les indices associés à la sous-cellule qui correspond à la position (x, y, z) . n_x correspond à l'indice dans la direction x , n_y correspond à l'indice dans la direction y et n_z correspond à l'indice dans la direction z . L'élément principal de notre correction est la prise en compte de l'inhomogénéité spatiale des températures, à savoir la différence de température entre la sous-cellule considérée en (x, y, z) et les sous-cellules voisines. Le second terme fait intervenir la température moyenne des sous-cellules voisines, susceptible d'être affectée par les variations spatiales de température. Dans l'équation de réseau du MDT standard (Eq. (1.11)), l'énergie $G(T_e - T_l)$ est ajoutée au réseau, par unité de temps dt et par unité de volume δV . Dans la mise en place du thermostat de Langevin de la DM2T standard, la force stochastique est liée à GT_e par l'équation Eq. (2.18). En moyenne sur tout le système, une énergie correspondant à $GT_e \delta V dt$ est ajoutée à chaque sous-cellule du système.

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

La force de frottement retranche à chaque atome une énergie liée à son énergie cinétique. En moyenne sur les atomes, cette force est liée à l'énergie $GT_l\delta V dt$.

B. Superposition de thermostats de Langevin

En utilisant le même procédé que la dynamique de Langevin de la DM2T standard qui permet de modéliser les équations de mouvement des atomes conformément au bilan d'énergie du réseau (Eq. (1.11)), le second terme de l'équation Eq. (3.50) est exprimé sous la forme d'un **thermostat de Langevin supplémentaire**. La température qu'impose ce thermostat dépend de la température du réseau car, d'après le bilan d'énergie de l'équation Eq. (3.49), une énergie $G\frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x}\Delta T_l$, dépendant donc de T_l , est apportée au réseau. En vertu de la décomposition de la dérivée spatiale de T_l (Eq. (3.50)), la température imposée dans chaque sous-cellule est la moyenne de la température du réseau des six sous-cellules voisines dans les trois directions spatiales. Cette température est notée \bar{T}_l et s'écrit :

$$\bar{T}_l = \sum_{i=\pm 1} \frac{T_l(n_x + i, n_y, n_z)}{6} + \sum_{j=\pm 1} \frac{T_l(n_x, n_y + j, n_z)}{6} + \sum_{k=\pm 1} \frac{T_l(n_x, n_y, n_z + k)}{6}. \quad (3.51)$$

De cette façon, l'**énergie fournie aux atomes** par unité de temps et par unité de volume est ΔT_l , conformément au bilan d'énergie du réseau du MDT modifié Eq. (3.49).

Duffy *et al.* [11] ont défini le coefficient de friction du thermostat pour respecter la quantité d'énergie échangée entre les électrons et le réseau d'après le MDT standard (Eq. (2.19)). A partir de cette définition, le coefficient de friction du second thermostat de Langevin doit être proportionnel à G et au rapport $\bar{\ell}^3/\delta_x$ responsable de la correction du MDT modifié. Puisque la contribution du second thermostat de Langevin inclut l'action des six sous-cellules voisines sur une unique sous-cellule centrale, le coefficient de frottement γ_2 associé au second thermostat de Langevin est divisé par 6 et s'écrit tel que :

$$\gamma_2 = \frac{3GV_{\text{at}}\bar{\ell}^3}{6k_B\delta_x^3}. \quad (3.52)$$

L'**énergie retranchée aux atomes** dans la sous-cellule (n_x, n_y, n_z) par la force de frottement de coefficient γ_2 par unité de temps est liée à la température $T_l(n_x, n_y, n_z)$, de la même manière que pour la DM2T standard. Cette densité d'énergie correspond au premier terme de l'équation Eq. (3.50). L'équation de mouvement pour le i -ème atome est modifiée en comparaison à la DM2T standard tel que :

$$m_i\vec{\dot{v}}_i(t) = \vec{F}_i(t) - m_i\gamma_1\vec{v}_i + \vec{F}_{1,i}(t) - m_i\gamma_2\vec{v}_i + \vec{F}_{2,i}(t), \quad (3.53)$$

où $\vec{F}_{2,i}(t)$ est la force aléatoire associée au coefficient de frottement γ_2 . Les

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

forces stochastiques du second thermostat satisfont le principe de fluctuation-dissipation :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{F}_{2,i}(t) \rangle &= 0 \\ \langle \tilde{F}_{2,i}(t)\tilde{F}_{2,j}(t') \rangle &= 2k_B\bar{T}_l\gamma_2\delta(t-t')\delta_{i,j}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Le nombre aléatoire déterminant l'amplitude des forces aléatoires $\tilde{F}_{2,i}(t)$ et $\tilde{F}_{1,i}(t)$ varie à chaque pas de temps. Ce nombre doit être différent pour les deux différentes forces à chaque itération du processus, c'est-à-dire à chaque calcul de ces forces aléatoires. Dans le cas contraire, les forces mènent à des fluctuations croissantes de plus en plus importantes et l'énergie totale du système diverge rapidement. Les équations de mouvement sont intégrées à l'aide d'un algorithme de Verlet (Verlet-vitesse [78]), qu'il est nécessaire de modifier en comparaison à la DM2T standard pour tenir compte des nouveaux calculs de force du second thermostat. Le schéma d'intégration numérique est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \vec{v}_i(t+dt/2) &= \vec{v}_i(t) + \frac{dt}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + dt \left[-\gamma_1\vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_{1,i}(t)}{m_i} \right] \\ &\quad + dt \left[-\gamma_2\vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_{2,i}(t)}{m_i} \right] \\ \text{(ii)} \quad \vec{x}_i(t+dt) &= \vec{x}_i(t) + dt \vec{v}_i(t+dt/2) \\ \text{(iii)} \quad \vec{F}_i(t+dt) &= -\nabla W(\vec{x}_i(t+dt)) \\ \text{(iv)} \quad \vec{v}_i(t+dt) &= \vec{v}_i(t+dt/2) + \frac{dt}{2} \frac{\vec{F}_i(t+dt)}{m_i}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

avec W étant le potentiel interatomique et $\vec{v}_i(t+dt)$ étant le vecteur vitesse du i -ème atome à l'instant $t+dt$. Les termes de Langevin doivent être inclus en une seule fois dans la même étape ((i) ou (iv)) au lieu d'être partagés entre les étapes (i) et (iv), auquel cas la température du réseau T_l dérive au lieu d'atteindre sa valeur asymptotique. Les simulations de DM sont utilisées pour modéliser la diffusion 3D d'une inhomogénéité thermique dans des cristaux purs de Au, de Ni et de α -Fe. Chaque cristal simulé est constitué de la réplication de 48 cellules unitaires CFC pour Au et Ni et cubique centrée (CC) pour α -Fe dans les trois directions de l'espace. Le nombre total d'atomes dans la cellule de simulation est $N_{\text{atom}} \approx 440\,000$ atomes pour Au et Ni, $N_{\text{atom}} \approx 220\,000$ atomes pour α -Fe. Il a été défini pour ces simulations qu'un choix judicieux du paramètre de coarse-graining δ_x est 4 fois la longueur d'une maille unitaire. Ainsi, dans des systèmes CFC, la valeur de T_l pour une sous-cellule est calculée à partir de l'énergie cinétique moyenne des 256 atomes de la sous-cellule, ce qui est le cas pour Au et Ni. Pour α -Fe, de symétrie CC, chaque sous-cellule comporte 128 atomes. Le nombre de particules et le volume de la cellule de simulation sont maintenus constants tout au long de la simulation, et la cellule de simulation est munie de bords périodiques.

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Table 3.2 – Données utilisées pour les études numériques et analytiques pour la diffusion de la chaleur dans Ni et α -Fe.

	Ni	α -Fe
Couplage électron-phonon, G (10^{16} W.m ⁻³ .K ⁻¹)	105 [21]	114
Capacité calorifique du réseau, C_l (10^6 J/m ³ /K)	3.95 [21]	3.5 [74]
Coefficient de Sommerfeld, ζ (J/m ³ /K ²)	1064.0 [21]	704.57 [74]
Conductivité thermique électronique, κ_e (W/m/K)	90.7 [21]	80.3 [73]
Libre parcours moyen électronique, ℓ (10^{-10} m)	58.7 [112]	41.6 [73, 74]
Température de Debye, θ_D (K)	440	464 [74]

C. Paramétrage de la modélisation par DM2T modifiée de la diffusion 3D dans Au

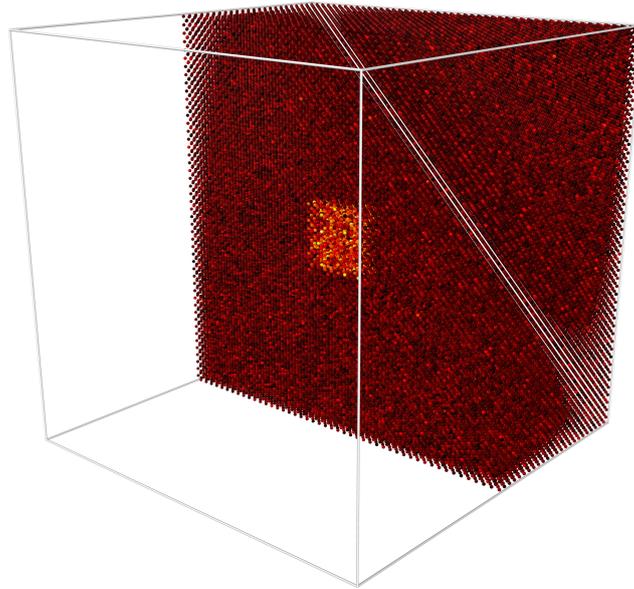


Figure 3.8 – Vue schématique en coupe d’une cellule de simulation dans Au comportant une inhomogénéité thermique cubique au centre de la cellule, réalisée à l’aide d’OVITO [127] : les particules plus rapides en jaune sont associées à une température plus élevée et les particules moins rapides en rouge sont associées à une température plus basse.

Les vitesses initiales sont distribuées de manière à **générer une inhomogénéité thermique** au centre de la cellule de simulation, comme illustré dans la Fig. 3.8. L’inhomogénéité a une forme cubique de manière à correspondre à la subdivision discrète cubique de la cellule de simulation, inhérente à

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Table 3.3 – Valeurs de pas de temps pour l’intégration numérique (en fs) pour les différentes simulations de DM dans Au, Ni et α -Fe.

	Au	Ni	α -Fe
DM classique	0.2	0.5	0.1
DM2T standard	0.02	0.5	0.05
DM2T modifiée	0.001	0.005	0.005

l’intégration numérique des équations Eq. (3.48)-(3.49). La longueur du côté de l’inhomogénéité correspond à celle d’un cube de huit mailles unitaires de côté, soit 32.64 Å (3.264 nm) dans le cas de Au, 28.16 Å (2.816 nm) dans le cas de Ni et 22.96 Å (2.296 nm) dans le cas de α -Fe. L’énergie cinétique moyenne des atomes à l’état initial au sein de l’inhomogénéité correspond à une température de 1200 K. Dans le reste de la cellule de simulation, l’énergie cinétique moyenne correspond à une température de 200 K. Les vitesses atomiques initiales sont sélectionnées à partir de la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température associée. Elles sont attribuées aléatoirement en utilisant un générateur de nombres aléatoires de type Marsaglia-Zaman [91]. Les positions initiales devraient également être distribuées en adéquation avec la distribution de Maxwell-Boltzmann, mais cette opération nécessite la détermination des valeurs propres de la matrice Hessienne du potentiel, dont le calcul est un processus coûteux [81]. Nous utilisons la méthode alternative décrite dans la section Sec. 2.3.1 qui consiste à approximer la fréquence des phonons autour de la fréquence de Debye ω_D . Les déplacements atomiques initiaux associés à cette fréquence sont ensuite distribués conformément à la statistique de Maxwell-Boltzmann de dispersion $\sigma = \sqrt{k_B T / m_i \omega_D^2}$ correspondant à la température de réseau initiale ciblée. Les valeurs de température de Debye θ_D utilisées sont reportées dans le tableau Tab. 3.2. Avec les énergies potentielle et cinétique ainsi allouées, aucun déséquilibre n’a été observé dans l’équipartition de l’énergie. La distribution d’énergie mentionnée établit la distribution initiale de la température du réseau. Les fréquences de Debye correspondantes sont déterminées par la relation $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$, où θ_D est la température de Debye. Les valeurs de θ_D sont reportées dans le Tab. 3.1 pour Au et dans le Tab. 3.2 pour Ni et α -Fe. Pour obtenir des distributions égales de la température électronique et de la température du réseau au temps initial, la température électronique initiale de chaque sous-cellule est calculée en utilisant l’énergie cinétique moyenne initiale des atomes de la sous-cellule divisée par $3k_B/2$.

Les forces interatomiques sont calculées en dérivant les potentiels interatomiques dits EAM [79] qui incluent l’effet de la densité électronique des atomes dans les interactions qu’ils décrivent. Des potentiels différents ont été utilisés pour décrire les interactions dans les cristaux de Au pur [88] et dans les cristaux de Ni pur [89, 90], tous deux avec une symétrie CFC. Pour α -Fe, les forces interatomiques sont calculées à partir du potentiel EAM de Chamati *et al.* [128]. Le pas d’espace pour l’intégration de l’équation électronique

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

correspond à la longueur du côté d'une sous-cellule de la cellule subdivisée, soit $\delta_x = 16.32 \text{ \AA}$ pour Au, $\delta_x = 14.08 \text{ \AA}$ pour Ni et $\delta_x = 11.48 \text{ \AA}$ pour α -Fe. L'intégration de l'équation électronique du MDT modifié et des équations de mouvement des atomes dans la DM2T modifiée nécessite un **pas de temps d'intégration dt plus petit** que celui utilisé dans les simulations de DM2T standard. Egalement, le thermostat de Langevin inhomogène supplémentaire introduit dans l'algorithme de Verlet produit des forces aléatoires d'amplitude plus grande, ce qui peut entraîner une intégration instable des équations de mouvement pour des valeurs habituelles de dt . Les valeurs de pas de temps reportées dans le tableau Tab. 3.3 pour la DM2T modifiée évitent une augmentation trop élevée de l'énergie totale au cours de la simulation. Puisque le facteur correctif $\bar{\ell}^3/\delta_x$ est plus grand pour Au que pour Ni et α -Fe en raison du libre parcours moyen des électrons plus élevé, une valeur de dt plus faible est nécessaire pour les simulations dans Au. A de telles échelles de temps, les interactions entre électrons sont supposées être prises en compte. Toutefois, dans nos hypothèses initiales sur la distribution d'états électroniques, le système électronique est à l'équilibre et sa distribution d'états correspond à une distribution de Fermi-Dirac (Sec. 1.1.2) et le seul paramètre qui caractérise la distribution d'états dans cette hypothèse est la température électronique T_e . La description de Langevin telle qu'elle est présentée ici peut donc être appliquée à notre modélisation, malgré les petites échelles de temps. De plus, étant donné que le modèle analytique ne montre aucune différence en utilisant des valeurs constantes ou variables de C_e et K_e , ces grandeurs sont considérées comme étant constantes dans les calculs de DM. Les paramètres nécessaires pour intégrer l'équation électronique sont reportés dans le tableau Tab. 3.1 pour les calculs dans Au et dans le tableau Tab. 3.2 pour les calculs dans Ni et α -Fe. Les capacités calorifiques électroniques des trois métaux sont choisies telles que $C_e = 1200\zeta$. Cette valeur est élevée par rapport à celle utilisée dans la Sec. 3.1.1-3.2.1, mais elle a un impact négligeable sur la dynamique du système. Cela empêche une valeur de dt trop faible qui entraînerait un temps de calcul élevé.

Après la mise en place de ces conditions initiales, les calculs de DM sont effectués. Les équations de mouvement sont intégrées pour chaque atome et, simultanément, l'équation électronique est intégrée numériquement pour chaque sous-cellule de la cellule de simulation subdivisée, en respectant les conditions aux limites périodiques de la cellule de simulation. D'autres calculs sont également effectués à partir du même état initial du système avec la DM2T standard et la DM classique. Des valeurs de pas de temps d'intégration plus élevées peuvent être prises pour ces deux types de simulation. Les valeurs sélectionnées sont reportées dans le tableau Tab. 3.3. Les résultats des différentes méthodes de DM sont comparés aux prédictions du MDT modifié. En parallèle des calculs de DM, les équations 3D du MDT modifié (Eq. (3.48)-(3.49)) sont intégrées en utilisant les paramètres intervenant dans les calculs de DM (par exemple, la valeur de δ_x). La conductivité thermique des phonons est négligeable dans la relaxation thermique des métaux d'après

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

ce modèle (Sec. 3.2.1), elle n'est donc pas considérée ici. Tous les paramètres nécessaires pour les calculs dans Au sont reportés dans le tableau Tab. 3.1. Les paramètres nécessaires pour les calculs dans Ni et α -Fe sont reportés dans le tableau Tab. 3.2.

Les **valeurs de couplage électron-phonon** G qui sont utilisées dans les calculs de DM2T standard et DM2T modifiée (Tab. 3.1-3.2) sont les **valeurs expérimentales** étudiées dans le chapitre précédent dans le cas de Au et Ni, à savoir les valeurs déterminées par Hopkins *et al.* pour Au [20] et par Caffrey *et al.* pour Ni [21]. Dans le cas de α -Fe, aucune valeur expérimentale à température ambiante n'a pu être obtenue. La constante de couplage électron-phonon est donc calculée à partir des paramètres relatifs à α -Fe reportés dans le tableau Tab. 3.2. Les autres paramètres sont pris dans les paramètres donnés par Wang *et al.* [73]. La valeur obtenue est $G = 114 \times 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$, ce qui est relativement proche de la valeur donnée par Wang qui est $G = 119 \times 10^{16} \text{ W/m}^3/\text{K}$.

Dans leur étude, Gao *et al.* donnent une valeur du libre parcours moyen électronique qu'ils utilisent pour déterminer la constante de couplage électron-phonon dans α -Fe. Cette valeur est définie en fonction de la résistivité électrique ρ (Eq. (2.25)). Leur étude concerne le rôle du couplage électron-phonon dans les cascades de déplacements atomiques survenant dans le cadre de l'irradiation de métaux par des particules de haute énergie. Dans ce contexte, il est supposé que la fusion locale du métal est possible au voisinage de la collision entre le projectile et le premier atome frappé. Ainsi, Gao *et al.* définissent le libre parcours moyen à partir de la résistivité électrique calculée pour des températures correspondant au point de fusion de α -Fe. Cependant, nos études concernent les métaux à l'état solide, pour des températures bien inférieures au point de fusion du métal. Ainsi, la valeur du libre parcours moyen électronique utilisée pour les calculs dans α -Fe est déterminée à partir de la définition de Gao *et al.* (Eq. (2.25)), mais la valeur de résistivité utilisée est celle donnée par Wang *et al.* pour α -Fe à température ambiante.

3.2.3 Résultats & discussions

A. Effet de l'implémentation de la correction sur les simulations

La relaxation de l'inhomogénéité thermique est analysée par calculs de DM dans Au, dans Ni et dans α -Fe. La température du réseau et la température électronique dans la région qui correspond à celle échauffée initialement sont déterminées au cours des simulations. Les résultats sont reportés Fig. 3.9(a-b). Le comportement décrit par les équations du MDT modifié en 3D est le même lorsque la température est calculée pour $x = 0$ et lorsqu'elle est calculée dans toute la région de l'inhomogénéité initiale. La température est maximale au temps $t = 0$ s et décroît jusqu'à une température d'équilibre commune. **Les simulations de DM2T modifiée permettent de reproduire** la décroissance de la température prédite par le **MDT modifié**, si on néglige les fluctuations

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

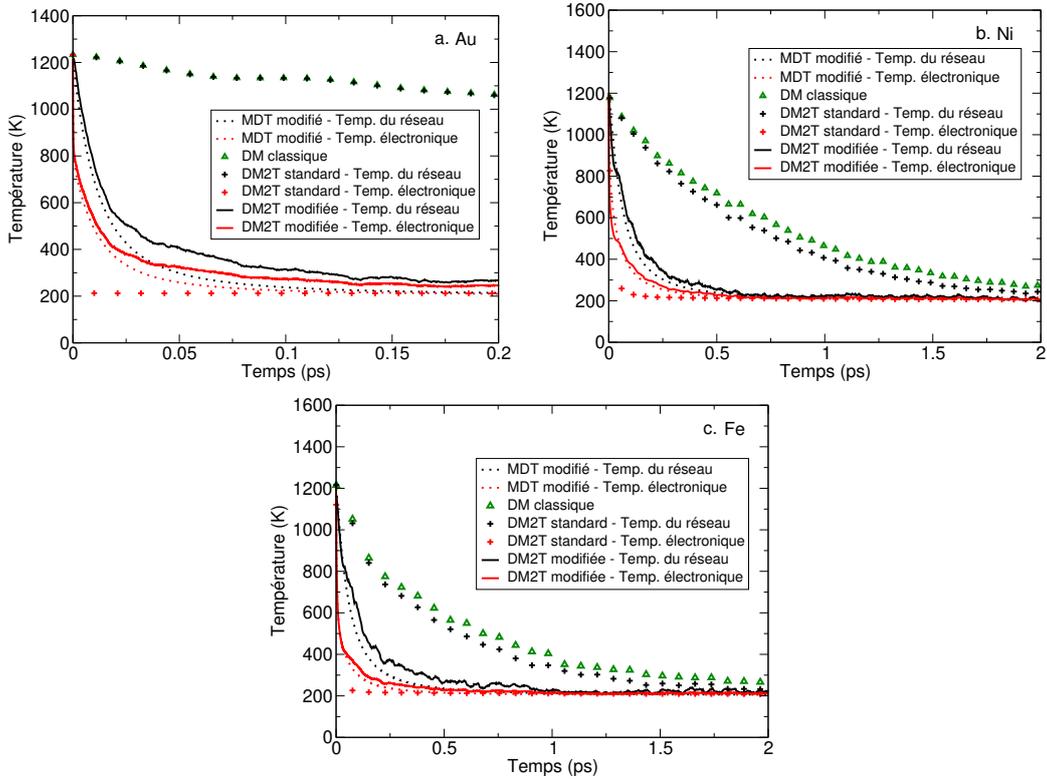


Figure 3.9 – Evolution des températures électronique et de réseau au sein de la pointe thermique initialement à 1200 K située au milieu du cristal à 200 K calculée avec les différentes techniques de DM : (a) dans Au, (b) dans Ni et (c) dans α -Fe. Les dimensions des inhomogénéités correspondantes sont 32.64 Å (3.264 nm) dans Au, 28.16 Å (2.816 nm) dans Ni et 22.96 Å (2.296 nm) dans α -Fe. La température du réseau et la température électronique sont représentées respectivement en noir et en rouge. Les triangles verts représentent la température par la DM classique. Les pointillés représentent les prédictions des équations du MDT modifié tandis que les croix représentent les résultats de la DM2T standard tandis que les traits pleins représentent les résultats de la DM2T modifiée.

générées par la DM. Il est à noter que malgré les actions simultanées des deux thermostats de Langevin, l'intégration stable des équations est rendue possible grâce à la différence d'ordre de grandeur entre γ_1 et γ_2 . Notre interprétation est que cette différence permet aux deux thermostats de fonctionner sur des échelles de temps différentes. La superposition de deux thermostats agissant à la même échelle de temps entraînerait des forces aléatoires trop importantes et ferait diverger l'énergie totale. Par exemple, $\gamma_2 \approx 10^4 \gamma_1$ dans les simulations de DM2T modifiée pour Au. La DM classique et la DM2T standard donnent des résultats proches les uns des autres, identiques dans le cas de Au. Or, dans la DM classique, les électrons de conduction ne sont pas considérés. Cela souligne l'incapacité de la DM2T standard à décrire le transport de l'énergie à travers le métal par les électrons de conduction à l'échelle atomique. Dans

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

les trois métaux, la DM2T modifiée accélère la propagation de la chaleur. Les forces correctives introduites par le second thermostat de Langevin incitent les valeurs des vitesses atomiques d'une sous-cellule à tendre vers les valeurs des vitesses atomiques des sous-cellules voisines. En conséquence, les vitesses atomiques tendent à devenir homogènes et la diffusion thermique est accélérée. Elle est plus rapide dans Au que dans Ni et α -Fe d'après les résultats de la DM2T modifiée. Cela s'explique par le libre parcours moyen électronique qui est bien plus grand dans Au que dans Ni et α -Fe (Tab. 3.1 et 3.2). Le paramètre δ_x étant du même ordre de grandeur dans les trois métaux, la correction est plus significative dans Au.

Les températures calculées avec la DM2T modifiée dans Au dans la Fig. 3.9(a) n'atteignent pas exactement la valeur asymptotique prédite par le MDT modifié, bien qu'elles soient très proches. L'équilibre est atteint quelques picosecondes plus tard de façon beaucoup plus lente. Les termes correctifs de la DM2T modifiée semblent avoir un effet moins important pour des différences de température entre T_e et T_l suffisamment petites, ce qui est le cas lorsque le système est proche de l'équilibre. Cet effet est visible dans Au mais pas dans Ni ou α -Fe pour lesquels la température asymptotique de la DM2T modifiée correspond à la valeur asymptotique prédite par le modèle (Fig. 3.9(b-c)). Il est donc possible que cet effet survienne dans le cas où la correction dépendant du libre parcours moyen est vraiment importante. La valeur de couplage électron-phonon de Au bien inférieure à celle de Ni et Fe peut également être une cause. Ainsi, quand la différence entre T_e et T_l devient faible, la correction due à l'inhomogénéité devient négligeable. Dans ce cas, la diffusion est assurée par les interactions entre atomes qui sont modélisées par la DM classique, et l'équilibre met plusieurs picosecondes à être atteint. Les résultats de DM classique des figures Fig. 3.9(a-c) témoignent de cette diffusion classique lente.

La DM2T modifiée prédit une dynamique du réseau **légèrement plus lente** que ce qui est prévu par le MDT modifié. C'est essentiellement dû au facteur correctif de l'équation du réseau Eq. (3.49) qui n'a pas pu être introduit intégralement dans l'équation de mouvement des atomes. En effet, l'énergie fournie au réseau par unité de temps et par unité de volume n'est pas exactement égale à celle retirée aux électrons dans notre implémentation de DM2T modifiée, à savoir $G\bar{\ell}^3(\partial_{xx}^2 T_l - \partial_{xx}^2 T_e)/2\delta_x$. Le deuxième thermostat de Langevin, dans notre implémentation, tient compte uniquement des variations de la température du réseau sans tenir compte de la température électronique. Une densité d'énergie égale à $G\bar{\ell}^3\partial_{xx}^2 T_e/2\delta_x$ devrait être ôtée au réseau atomique. Les essais d'implémentations plus précises (voire complètes) menés dans Au ont montré que l'ajout de contribution supplémentaire sous la forme de dynamique de Langevin ne permet pas d'obtenir une intégration stable de la dynamique des atomes. Il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes pour représenter précisément la variation d'énergie du réseau décrite par le MDT modifié. Cependant, en réduisant γ_2 dans l'Eq. (3.52)-(3.53) comme expliqué dans la Sec. 3.2.2 et comme appliqué ici, les simulations de DM aboutissent à une **reproduction du MDT modifié qui reste satisfaisante**. Comme c'était le

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

cas pour les équations du MDT modifié (Eq. (3.48)-(3.49)), la DM2T modifiée introduit la phénoménologie des électrons de conduction pour la diffusion spatiale de la chaleur à l'échelle atomique dans les métaux à température ambiante, qui est absente dans la DM2T standard. Ces résultats constituent un **premier pas encourageant** vers une implémentation complète de la correction du MDT modifié dans les simulations atomistiques.

Une autre manière d'implémenter les équations du MDT modifié dans la DM2T aurait été de résoudre numériquement le système d'équation en entier (Eq. (3.48)-(3.49)). Cela aurait permis d'obtenir une température de réseau « cible », idéale, définie entièrement par le modèle et non par la dynamique de la DM2T. En imposant cette température-cible à la dynamique des atomes par le thermostat de Langevin, la dynamique des atomes de la DM aurait permis de suivre les prédictions du modèle. Cependant, une telle résolution contraint le système à suivre une température idéalisée à partir d'un modèle, en ignorant la dynamique individuelle des atomes. Ce type de dynamique proscrit également la moindre possibilité de rétroaction de l'activité thermique du réseau sur la dynamique des électrons.

B. Conservation de l'accord avec les résultats expérimentaux de thermoréfectance

Dans le chapitre précédent (Sec. 2.3.5, [102]), la DM2T standard a permis la reproduction de résultats d'expériences d'irradiation laser sur des métaux purs. Dans le cadre de ces expériences, les systèmes électronique et atomique sont tous les deux spatialement homogènes. La DM2T standard est capable de modéliser l'effet de l'impulsion laser caractéristique de l'irradiation par un terme source introduit dans l'équation électronique et de décrire la relaxation électron-phonon conséquente, en correspondance avec les résultats expérimentaux. L'**implémentation** réalisée dans la DM2T modifiée **doit avoir un impact négligeable** sur ces résultats positifs obtenus dans le cas des systèmes homogènes.

Si le système est homogène, la contribution $\Delta T_l - \Delta T_e$ dans le terme correctif des équations Eq. (3.48)-(3.49) est nulle, puisque $\Delta T_l = \Delta T_e = 0$. Dans ce cas, la correction apportée par le MDT modifié et la DM2T modifiée disparaissent. En DM, la distribution spatiale de la température ne peut jamais être parfaitement homogène en raison des **fluctuations naturelles** dans les trajectoires atomiques. Dans ces conditions, la différence $\Delta T_l - \Delta T_e$ ne peut jamais être parfaitement égale à 0, même à l'équilibre. Il faut donc s'assurer que la correction n'intervienne pas dans les systèmes qui, aux fluctuations de la DM près, sont à l'état d'équilibre. C'est pourquoi la température moyenne des cellules voisines est mise en évidence par la séparation du terme correctif dans l'équation Eq. (3.50). La prise en compte d'une température moyenne dans le second thermostat permet d'atténuer les fluctuations dans la température qui est imposée au réseau. Par ailleurs, le premier terme de l'équation Eq. (3.50) fait intervenir la différence de température entre les électrons et les phonons

3. *Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées*

au sein de la sous-cellule (n_x, n_y, n_z) , indifféremment des températures dans les sous-cellules voisines. Il n'est pas concerné par l'inhomogénéité de la température. Or, l'interaction électron-phonon dans les systèmes homogènes est déjà prise en compte par le formalisme de la DM2T standard (Sec. 2.3.5). C'est la raison pour laquelle une température qui dépend des températures des sous-cellules voisines est associée au second thermostat de Langevin.

Toutefois, puisque la diffusion de chaleur dans les métaux est régie par les excitations électroniques et que le couplage électron-phonon couple la dynamique des atomes à celle des électrons, il aurait été attendu d'imposer au réseau une moyenne de la **température électronique des sous-cellules voisines**, qui serait notée \overline{T}_e , plutôt qu'une moyenne de la température de réseau (Eq. (3.51)). Cependant, la correction apportée au DM2T standard pour obtenir la DM2T modifiée étant forte, l'amplitude de l'énergie échangée entre les électrons et les phonons décrite par la DM2T standard, c'est-à-dire $G\delta V dt$, est négligeable par rapport à celles prédites par la DM2T modifiée, à savoir $G\frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x^3}\delta V dt$. Pour des systèmes homogènes, la température électronique d'une sous-cellule est approximativement la même que pour les sous-cellules voisines. Dans ce cas, $\overline{T}_e \approx T_e$. Ainsi, pour un système homogène, imposer au réseau la température \overline{T}_e revient à coupler les électrons et le réseau de la même manière qu'avec la DM2T standard (Sec. 2.3.5) avec une constante de couplage égale à $G\frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x^3}$ au lieu de G . Dans Au, cela correspond à un couplage électron-phonon $G \propto 10^{21}$ au lieu de $G \propto 10^{16}$. L'augmentation de la température des électrons due à l'impulsion laser est dans ce cas instantanément suivie par la même augmentation de la température du réseau et le temps de relaxation électron-phonon n'est pas respecté. L'introduction de la température \overline{T}_e compromet donc l'accord obtenu par la DM2T standard avec les expériences de thermoréfectance [102].

Introduire \overline{T}_l plutôt que \overline{T}_e dans le second thermostat de Langevin permet de **conserver l'accord** obtenu avec les **résultats expérimentaux** en respectant les échelles de temps des interactions électron-phonon pour des systèmes homogènes. L'introduction de \overline{T}_l est également cohérente avec les Eq. (3.48)-(3.49) : le terme correctif apporte de l'énergie au système du réseau proportionnellement à la variation de température du réseau $\partial_{xx}^2 T_l$. La correction est pondérée par la constante de couplage électron-phonon G et la quantité $\bar{\ell}^3/\delta_x^3$, ce qui revient à dire que le couplage électron-phonon est plus fort dans le cas d'un champ de température inhomogène sur des distances inférieures au libre parcours moyen électronique. Avec cette implémentation, un accord satisfaisant est obtenu entre les prédictions du système d'équations du MDT modifié et les calculs de DM2T modifiée, à la fois pour les systèmes homogènes et inhomogènes. Hormis la nécessité d'un pas de temps dt plus faible et des fluctuations supplémentaires causées par le second thermostat qui sont négligeables, les résultats obtenus précédemment avec des systèmes homogènes utilisant la DM2T [102] ne sont pas impactés par l'implémentation de la DM2T modifiée. Cela signifie que la phénoménologie du couplage électron-phonon

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

décrite par les simulations de DM2T standard, qui ont pu montrer un très bon accord avec les expériences, est également retrouvée avec la DM2T modifiée. Malgré la dépendance à la température du réseau dans les forces correctives, la dynamique des électrons est significativement affectée par la dynamique du réseau dans le modèle corrigé. C'est parce que la variation spatiale de T_l intervient dans l'équation électronique Eq. (3.48) intégrée simultanément avec les équations de mouvement des atomes.

C. Discussions supplémentaires

Selon les conditions initiales de la distribution de température, l'énergie totale peut subir une légère augmentation dans les simulations de DM2T modifiée qui sont effectuées sur une dizaine de picosecondes ou plus. Le problème peut être résolu en réduisant le pas de temps d'intégration. Cet effet peut également varier en fonction du métal étudié, selon l'ordre de grandeur du libre parcours moyen électronique. Si la réduction du pas de temps est inopportune, une autre solution consiste à imposer une température fixe aux bords de la cellule de simulation [11] qui correspond à la température d'équilibre de l'ensemble du système. Dans notre cas, cette quantité dépend uniquement de l'énergie initialement injectée dans le système à l'instant $t = 0$. Un inconvénient d'une telle caractéristique est qu'elle restreint l'évolution libre du système. Enfin, il est également possible d'augmenter la taille des sous-cellules dans la subdivision de la cellule de simulation. En augmentant ainsi le nombre d'atomes dans une sous-cellule, la valeur de la température de chaque sous-cellule est déterminée avec une meilleure statistique des atomes, ce qui réduit les fluctuations de température. Cependant, cela augmente également le paramètre δ_x , limitant la description spatiale des champs de température, et limitant la taille des inhomogénéités pouvant être modélisées.

Quelques remarques supplémentaires peuvent être formulées au sujet de la méthode d'ajustement utilisée pour obtenir une valeur de la conductivité thermique des phonons κ_l dans Au. Pour les systèmes à température ambiante, les calculs ab initio de Wang *et al.* [110] prédisent $\kappa_l(\text{Au}) = 1.6$ W/m/K. La valeur que nous avons obtenue avec la DM classique est du même ordre de grandeur, mais ne correspond pas rigoureusement. Notre première hypothèse est que les valeurs sont calculées pour des systèmes homogènes dans l'étude de Wang *et al.* [110], tandis que l'ajustement avec les potentiels DM est basé sur l'inhomogénéité de température. Cependant, il est possible que l'écart provienne plus simplement de l'incapacité des potentiels EAM utilisés dans notre étude à reproduire exactement la conductivité thermique des phonons. Toutefois, l'objectif n'est pas de calculer une valeur précise de κ_l , mais de pouvoir comparer, dans les différents modèles, la description de la conductivité des phonons à celle des électrons dans les métaux, en sachant que la première est censée être négligeable devant la seconde. De cette manière, les différences relevées entre la DM, la DM2T standard et la DM2T modifiée peuvent être reproduites par intégrations d'équations continues, celles du

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

MDT. Ce type de comparaison est l'outil qui permet de mettre en évidence les différentes contributions ajoutées aux modèles et d'ajuster le modèle lors du développement.

3.3 Conclusion du chapitre

Des modèles analytiques pour les équations de diffusion de la chaleur ont été étudiés. Des inadéquations ont été identifiées dans les résultats obtenus avec les modèles existants pour la diffusion des inhomogénéités de température à l'échelle atomique à température ambiante. Le **MDT standard** conçu par Anisimov *et al.* [12] **ne reproduit pas** convenablement la phénoménologie des électrons libres dans les métaux à température ambiante pour des inhomogénéités de température de dimensions bien inférieures à l'échelle micrométrique. Des modèles plus récents ont mis en évidence des incohérences dans les modèles analytiques de transfert de chaleur et ont proposé des corrections, basées sur la loi de Fourier ou sur le MDT standard. Cependant, les modèles n'ont pas donné de résultats satisfaisants concernant le problème de diffusion thermique que nous avons établi. Sobolev [30] a proposé un modèle qui décrit l'action des phénomènes localisés lors du transfert de chaleur dans les métaux en fonction du libre parcours moyen des électrons. Cependant, les équations de ce modèle ne sont pas adaptées pour être intégrées simultanément dans des calculs de DM.

Un **modèle original** a été développé, sur la base du MDT standard conçu par Anisimov *et al.* [12]. Les hypothèses fondatrices de ce modèle reposent sur le bilan d'énergie entre les électrons et le réseau en considérant la **diffusion thermique des électrons à l'échelle du libre parcours moyen électronique** $\bar{\ell}$ et aux échelles inférieures. Le modèle tient compte des inhomogénéités de température, en particulier aux échelles spatiales inférieures au libre parcours moyen électronique. À des échelles plus grandes, le comportement décrit par la loi de Fourier et le MDT standard est retrouvé. Le modèle fait intervenir le rapport $\bar{\ell}$ sur le paramètre de coarse-graining, ou pas d'espace, δ_x , ce dernier étant significatif dans l'intégration numérique en raison de la subdivision discrète de la cellule de simulation. En formulant des hypothèses sur la statistique des collisions électron-phonon à des distances inférieures au libre parcours moyen électronique, la phénoménologie des électrons de conduction dans le transport d'énergie thermique dans les métaux est rétablie dans les prédictions des solutions numériques et analytiques des équations constitutives du modèle.

Le MDT modifié a été **implémenté dans les simulations de DM** avec une méthode inspirée de la DM2T standard initialement développée par Finnis *et al.* [10] et améliorée par Duffy *et al.* [11]. Une telle méthode permet une implémentation pratique et garantit un temps de calcul raisonnable pour un temps simulé de plusieurs picosecondes. La DM2T modifiée a été utilisée pour modéliser la diffusion d'une inhomogénéité thermique à l'échelle atomique à température ambiante. Les résultats se sont avérés satisfaisants lorsqu'ils ont été comparés aux prédictions du MDT modifié. Pour les systèmes homogènes, la méthode de la DM2T standard parvient à représenter les interactions électron-phonon à l'échelle atomique. Des études antérieures utilisant la DM2T standard ont permis de reproduire quantitativement des

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

résultats expérimentaux pour l'évolution de systèmes homogènes à température ambiante [102]. L'implémentation de la DM2T modifiée a été adaptée avec succès pour éviter toute divergence avec ces résultats.

Les **désavantages de l'implémentation actuelle** ont aussi été identifiés, malgré les résultats satisfaisants qui sont présentés. En comparaison aux simulations de DM classique, une importante réduction du pas de temps d'intégration est requise. L'implémentation de forces stochastiques de grande amplitude nécessaires à la description de la phénoménologie des collisions électron-phonon sur des courtes distances et sur des intervalles de temps très courts peut causer des fluctuations considérables en fonction du système qui est étudié. Des suggestions à propos de problèmes de l'utilisation de cette méthode ont été formulées.

La méthode du thermostat de Langevin a été explorée sur la base de la DM2T standard. La DM2T standard semble être l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'introduction du couplage électron-phonon dans les simulations de DM [117, 129, 130]. D'autres implémentations de DM, telles que la méthode développée par Caro *et al.* [131] ou la méthode proposée par Waldecker *et al.* [22], peuvent également être appropriées pour intégrer les équations du MDT modifié, dont la partie électronique est commode pour calculer la dynamique des électrons au cours des simulations de DM. La principale exigence pour que notre modèle soit implémenté dans les simulations de DM est d'adapter les équations de mouvement des atomes de la DM afin de **reproduire correctement les échanges d'énergie** décrits par les termes correctifs dans l'équation du réseau du MDT modifié (Eq. (3.49)). Avec cela en tête, il est important de noter que tous les sujets abordés dans cette étude s'articulent autour de la modélisation et des modèles théoriques. Ces réflexions ne sauraient que tirer bénéfice d'une investigation expérimentale appropriée, de l'irradiation à des échelles nanométriques par exemple, pour l'approfondissement du développement de ce type de modèles.

3. Modélisation par dynamique moléculaire de la diffusion thermique à température ambiante pour des inhomogénéités de température très localisées

Conclusion générale

L'étude des expériences de mesure de thermoréfectance menées sur des films minces métalliques à température ambiante présentée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit a constitué une première étape dans la **compréhension des interactions électron-phonon**. Ces mesures permettent de déterminer une valeur expérimentale de la constante de couplage électron-phonon. L'utilisation de lasers pulsés permet d'exciter sélectivement les électrons afin d'analyser le processus de relaxation électron-phonon qui conduit le système à l'équilibre thermique. Le fait que ces lasers soient pulsés permet d'émettre une onde électromagnétique sous forme de pulsations de puissances de crête élevées, permettant d'atteindre des valeurs de température électronique élevées, mais également de sonder la réponse de la matière à une perturbation thermique sur des échelles de temps très courtes, de l'ordre de la femtoseconde. L'utilisation du Modèle à Deux Températures (MDT), qui est le modèle d'équations à partir duquel les résultats des expériences de thermoréfectance sont analysés, a permis de reproduire les courbes expérimentales provenant de diverses études dans plusieurs métaux, à savoir Au, Ni, Pt et Cu [20, 21, 71]. L'approfondissement de l'étude théorique du MDT a permis de discuter certains de ces résultats, notamment à l'égard de la précision des prédictions du MDT en fonction des paramètres caractéristiques des métaux qui sont utilisés et de leur impact sur la correspondance entre le modèle et l'expérience. Certains résultats ont pu être affinés par la prise en compte de phénomènes physiques supplémentaires dans les équations, en particulier le temps de relaxation électronique t_{th} , temps caractéristique de réponse du système électronique à l'excitation laser. La deuxième partie du chapitre était consacrée à la modélisation de ces expériences par **simulations de Dynamique Moléculaire à Deux Températures (DM2T)**, méthode de simulations atomistiques développée par Finnis *et al.* [10]. C'est une méthode qui permet de calculer la dynamique d'un grand nombre d'atomes en interaction au même titre que la dynamique moléculaire classique. Cependant, la DM2T étend le domaine d'application de la dynamique moléculaire **au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer** en incluant la phénoménologie du couplage électron-phonon dans les simulations de dynamique moléculaire. Cette méthode est à l'origine développée pour l'étude des effets d'excitation électronique dans le cadre de l'irradiation de métaux avec des particules de haute énergie [11]. Lors de la production de cascades de déplacements atomiques après irradiation, le système électronique peut atteindre une température électronique de l'ordre de 10^3 - 10^4 K. Suite à ces développements, la DM2T a été appliquée à d'autres contextes physiques comme la fusion induite par laser [117] ou l'ablation laser

Conclusion générale

[129]. Même pour ces simulations, la température électronique maximale reste dans ces ordres de grandeur. Les augmentations de température électronique dans le cadre des expériences de thermoréfectance sont beaucoup plus faibles (30 K dans Ni [21], 350 K dans Au [20]). Nous avons étendu l'application des simulations de DM2T aux irradiations laser de métaux à température ambiante en modélisant les expériences de thermoréfectance. Les résultats obtenus avec la DM2T ont permis la reproduction quantitative des résultats expérimentaux des publications de Caffrey *et al.* et Hopkins *et al.*. La reproduction quantitative témoigne de la capacité de la DM2T à **modéliser les excitations électroniques et à coupler ces excitations avec la dynamique des atomes** calculée par dynamique moléculaire afin de reproduire les interactions entre les électrons et les vibrations du réseau à température ambiante. En vertu de la géométrie des impulsions laser et de la géométrie des films minces, les systèmes simulés ont été considérés comme étant homogènes. Cette approximation n'a pas empêché l'obtention d'un bon accord entre simulations et expériences. Il a toutefois été naturel de questionner les capacités de la DM2T à modéliser le transport d'énergie thermique dans le cas où l'hypothèse des systèmes homogènes n'est plus valable.

L'application de la DM2T, telle qu'elle est conçue par Finnis *et al.*, à la diffusion de chaleur dans des systèmes thermiquement inhomogènes présentée dans le troisième chapitre a permis de montrer les limites de cette technique de simulation. Elles sont dues aux **limites du MDT** dont la DM2T est inspirée [11]. Les prédictions du MDT, autant dans la résolution numérique des équations que dans la résolution analytique, ont présenté des anomalies dans la description de la conduction thermique dans les métaux à l'échelle atomique. D'après la résolution des équations, la conductivité thermique des phonons est prévalente sur les effets de la dynamique des électrons et des interactions électron-phonon. Ce résultat va à l'encontre du comportement décrit par les métaux d'après les hypothèses fondamentales du modèle des électrons libres et d'après les observations expérimentales. Des **modèles plus récents**, tenant compte notamment du temps de relaxation électronique, ont été étudiés [29, 30]. Parmi eux, seul le Modèle à Deux-Températures Non-local (MDTN, ou NTTM dans la publication originale), développé par Sobolev [30] a rendu possible la résolution de l'anomalie observée avec le MDT, sous couvert de la modification des équations du modèle afin qu'elles respectent la conservation de l'énergie du système. **La prise en compte des effets non-locaux**, c'est-à-dire d'une diffusion de chaleur à des échelles inférieures au libre parcours moyen électronique liée au couplage électron-phonon, a permis de restituer le rôle des électrons libres dans la description de la conduction thermique des métaux. Cependant, la description de la dynamique des électrons par l'équation électronique du MDTN est inadaptée à l'implémentation dans des codes de simulations atomistiques : la prise en compte nécessaire de paramètres variables dans l'intégration conduit à une équation différentielle partielle non-linéaire qui engendre des temps de calcul trop importants. Un **nouveau modèle** a donc été proposé sur la

Conclusion générale

base du MDT et en tenant compte des **interactions électron-phonon sur des distances très courtes** pour permettre de décrire correctement la diffusion d'inhomogénéités thermiques à l'échelle atomique. L'origine de la contribution qui fait intervenir le libre parcours moyen électronique est expliquée à partir de la statistique des collisions entre les électrons et les noyaux atomiques du métal. Les intégrations numériques et analytiques ont montré des résultats satisfaisants à l'égard de la description des interactions électron-phonon à l'échelle atomique et de la prévalence du couplage électron-phonon sur la conductivité des phonons. La possibilité d'une intégration numérique commode permet l'implémentation des équations du nouveau modèle (MDT modifié) dans le code de simulations atomistiques. La méthode utilisée pour cela est l'ajout d'un second thermostat de Langevin au code de DM2T. Cette implémentation est directement inspirée de l'implémentation des équations du MDT dans la DM2T. L'utilisation de cette **nouvelle version de DM2T** a permis de **reproduire quantitativement les prédictions des équations analytiques du MDT modifié** pour trois métaux différents, Au, Ni et α -Fe. Les limitations de l'implémentation actuelle de la DM2T modifiée ont également pu être identifiées.

La première perspective directe de ces travaux est l'**amélioration de l'implémentation du MDT modifié dans la dynamique moléculaire**. Comme il a été évoqué en conclusion du dernier chapitre, des approximations ont été nécessaires pour l'implémentation des équations du MDT modifié dans les simulations de dynamique moléculaire. Les modifications de l'équation du modèle associée au réseau n'ont pas pu être complètement incorporées aux équations de mouvement des atomes calculées par la dynamique moléculaire. L'assurance d'un bon accord entre les prédictions du MDT modifié et les simulations de DM2T modifiée réside dans la juste reproduction des échanges d'énergie que prescrivent l'équation du réseau du modèle analytique dans les équations de mouvement atomiques de la dynamique moléculaire, notamment en utilisant une méthode différente de celle du thermostat de Langevin. Également, les forces aléatoires impliquées par l'ajout du second thermostat sont d'amplitude élevée lorsque le paramètre de coarse-graining δ_x est bien inférieur au libre parcours moyen électronique. C'est à cause de l'amplitude de ces forces que le pas de temps de la DM2T modifiée doit être diminué par rapport aux pas de temps utilisés en DM2T standard. L'utilisation d'une méthode différente pour l'implémentation des équations du MDT modifié dans la dynamique moléculaire autoriserait donc des valeurs de pas de temps dt plus élevées pour l'intégration des équations de mouvement des atomes et de l'équation électronique, diminuant le temps de calcul.

Une deuxième perspective est l'utilisation de **modèles de dynamique moléculaire plus élaborés** prenant en compte les subtilités que les interactions électron-phonon peuvent comporter, au-delà de la simple description par la constante de couplage G . La constante de couplage est déterminée à partir d'une moyenne des interactions résultant en un échange d'énergie qui dépend uniquement de G et de la différence entre la température électronique et la

Conclusion générale

température du réseau [12, 37]. L'énergie échangée lors d'une collision dépend en réalité de l'énergie de l'électron et du noyau atomique avant la collision, toutes deux liées à l'agitation thermique mais aussi aux perturbations du système, comme l'excitation du système électronique par un laser. L'étude du couplage électron-phonon par calculs *ab initio* permet de connaître, à partir de calculs quantiques, l'amplitude du couplage électron-phonon en fonction des différentes excitations [41, 55]. Parmi les modèles de dynamique moléculaire plus élaborés, certains prennent par exemple en compte la variation du couplage électron-phonon en fonction des différentes branches de phonons [22]. Un autre modèle d'intérêt pour ce type d'études a été développé par Tamm *et al.* [23] imposant une dynamique de Langevin aux atomes dont les forces aléatoires tiennent compte de l'activité électronique locale. Cependant, la prise en compte des variations du couplage électron-phonon proscrit en grande partie la démarche d'une étude théorique prenant comme base des résultats expérimentaux. Les expériences de thermoréfectance permettent de déterminer uniquement la constante de couplage électron-phonon G . C'est cette constante de couplage qui intervient dans les équations du MDT modifié. Toutefois, avec les récents développements expérimentaux de RIXS (ou *Resonant Inelastic X-ray Scattering*) [44, 45], il est possible de sonder les différentes contributions énergétiques des interactions électron-phonon. L'émergence de ces résultats pourrait servir de base pour l'étude des modèles de dynamique moléculaire plus élaborés que la DM2T standard. Dans le cas de la DM2T modifiée, des développements supplémentaires seront nécessaires pour la prise en compte d'un couplage électron-phonon variable.

Une ultime perspective est de développer un modèle qui permette d'affranchir totalement les simulations du principe de coarse-graining. Celui-ci intervient dans les modèles de DM2T pour permettre la résolution de l'équation électronique, qui est à l'origine continue dans les modèles analytiques. L'implémentation actuelle de la DM2T standard et de la DM2T modifiée nécessite un paramètre de coarse-graining δ_x de plusieurs dizaines d'Angströms pour définir le champ de température sans trop de fluctuation spatiale. Il n'est donc pas possible d'étudier l'effet de l'excitation du système électronique et de la thermalisation rapide décrite par le MDT modifié sur les défauts à l'échelle atomique comme les lacunes ou les dislocations. La quantité d'énergie due au défaut est localisée au sein de quelques atomes, sur des distances inférieures à δ_x . La sommation qui est effectuée sur tous les atomes d'une cellule du coarse-graining pour les calculs de moyenne atténue cette quantité d'énergie. Pour considérer la variation d'énergie provoquée par de tels défauts, il est nécessaire de s'affranchir du principe de coarse-graining et donc de la définition des températures. Ainsi, les simulations atomistiques qui permettent de décrire l'évolution de systèmes au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer ont toujours la nécessité d'une représentation plus réaliste des interactions énergétiques à l'échelle atomique dans les métaux. Au cours de ce projet de thèse, nous nous sommes déjà intéressés à la représentation des électrons de conduction sous forme de corpuscule dans

Conclusion générale

les simulations atomistiques pour **représenter les interactions électron-phonon en-dehors des limitations du coarse-graining**. Il a été montré que la considération d'interactions classiques entre les électrons de conduction et les atomes de la dynamique moléculaire ne permettait pas de reproduire la stabilité d'un métal à l'état solide. Ainsi, nous avons étudié la possibilité d'une dynamique électronique représentée par des interactions électron-électron dans l'espace réciproque. Ces interactions sont définies à partir d'un lagrangien semi-classique, sur la base des études de Wilets *et al.* [132], Dorso *et al.* [133] et Neumann *et al.* [134]. Cependant, les calculs effectués n'ont pas permis de représenter la relaxation d'un gaz d'électrons libres respectant la statistique de Fermi-Dirac et n'ont pas été approfondis.

Annexes



Solutions analytiques aux équations de chaleur

Sommaire

A.1	Solution analytique pour la température calculée à partir de la loi de Fourier	127
A.2	Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures	129
A.2.1	Détermination de la solution	129
A.2.2	Relation de dispersion : détermination du point d'inflexion	130
A.3	Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures modifié	132

A.1 Solution analytique pour la température calculée à partir de la loi de Fourier

L'évolution de la température T dans un système d'après la loi de Fourier est donnée par l'équation Eq. (1.7). L'équation est appliquée à un système à 1D de taille L muni de bords périodiques. Pour la résolution analytique de cette équation, on définit pour la température une solution d'essai qui s'écrit :

$$T(x, t) = \sum_{n=0}^N A_n e^{iK_n x} e^{-\omega_n t}, \quad (\text{A.1})$$

où n prend des valeurs entières de 0 à $N = L/\delta_x - 1$, soit autant de valeurs de que sous-cellules dans le système. Les relations de dispersion expriment les valeurs des fréquences associées aux n différentes composantes de Fourier en fonction du vecteur d'onde. Elles s'écrivent telles que :

$$\omega_n = \frac{\kappa_e}{C_l} K_n^2, \quad (\text{A.2})$$

où K_n est le vecteur d'onde associé à la n -ième composante. Dans le cas où le système évolue dans un espace discrétisé, la dérivée seconde de la température par rapport à x est calculée en utilisant des différences finies, faisant intervenir le paramètre de discrétisation δ_x tel que :

$$\partial_{xx}^2 T(x, t) = \frac{T(x + \delta_x, t) + T(x - \delta_x, t) - 2T(x, t)}{\delta_x^2}. \quad (\text{A.3})$$

En modifiant l'équation de diffusion en conséquences, on obtient :

$$\partial_t T(x, t) = \frac{\kappa_e}{C_l} \frac{T(x + \delta_x, t) + T(x - \delta_x, t) - 2T(x, t)}{\delta_x^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\iff \omega_n T(x, t) = \frac{\kappa_e}{C_l} T(x, t) \frac{[e^{iK_n \delta_x} + e^{-iK_n \delta_x} - 2]}{\delta_x^2}. \quad (\text{A.5})$$

Dans ce cas, pour correspondre aux solutions numériques de l'équation de chaleur, la relation de dispersion définie en Eq. (A.2) est modifiée telle que :

$$\omega_n = \frac{\kappa_e}{C_l} \frac{2 - 2 \cos(K_n \delta_x)}{\delta_x^2}. \quad (\text{A.6})$$

La périodicité des bords du solide exprimée par $T(x + L, t) = T(x, t)$ impose la valeur des vecteurs d'onde tel que $K_n = \left(\frac{2\pi n}{L}\right)$. Pour déterminer le n -ième coefficient de Fourier A_n , il faut calculer la transformée de Fourier discrète de la température à l'instant initial dans les p différentes cellules, tel que :

Solutions analytiques aux équations de chaleur

$$\begin{aligned}
 T(p\delta_x, 0) &= \sum_{n=0}^N A_n e^{iK_n p\delta_x} \\
 \Leftrightarrow \sum_{p=0}^N T(p\delta_x, 0) e^{-iK_n p\delta_x} &= \sum_{p=0}^N \sum_{n=0}^N A_n e^{iK_n p\delta_x} e^{-iK_n p\delta_x} \\
 \Leftrightarrow A_n &= \frac{1}{N+1} \sum_{p=0}^N T(p\delta_x, 0) e^{-iK_n p\delta_x}. \quad (\text{A.7})
 \end{aligned}$$

Alors, la forme finale de la solution pour la température au temps t et à la position x est :

$$T(x, t) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \left(\sum_{p=0}^N T(p\delta_x, 0) e^{-iK_n p\delta_x} \right) e^{iK_n x} e^{-\omega_n t}. \quad (\text{A.8})$$

A.2 Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures

A.2.1 Détermination de la solution

L'évolution de la température du réseau T_l et de la température électronique T_e dans un métal en 1D d'après le MDT est donnée par les équations Eq. (3.3)-(3.4). A partir de l'équation du réseau et en négligeant la conductivité thermique des phonons, il est possible de définir la température électronique T_e comme : $T_e = T_l + \frac{C_l}{G} \partial_t T_l$. En introduisant cette expression de T_e dans l'équation électronique, on obtient :

$$(C_e + C_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} + \frac{C_e C_l}{G} \frac{\partial^2 T_l}{\partial t^2} = \kappa_e \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + \frac{\kappa_e C_l}{G} \frac{\partial^3 T_l}{\partial t \partial x^2}. \quad (\text{A.9})$$

D'après Hays-Stang *et al.* [115], on définit $C = C_e + C_l$, $\tau_G = \frac{C_e C_l}{C G}$, $\tau_l = \frac{C_l}{G}$ et $\alpha_G = \kappa_e / (C_e + C_l)$, ce qui conduit à :

$$C \frac{\partial T_l}{\partial t} + C \tau_G \frac{\partial^2 T_l}{\partial t^2} = \kappa_e \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + \kappa_e \tau_l \frac{\partial^3 T_l}{\partial t \partial x^2}. \quad (\text{A.10})$$

La solution d'essai définie pour la température du réseau est :

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N B_n e^{iK_n x} e^{-\omega_{1,n} t}. \quad (\text{A.11})$$

En introduisant la solution d'essai dans l'équation Eq. (A.10), on obtient :

$$\tau_G \omega_{1,n}^2 - (1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l) \omega_{1,n} + K_n^2 \alpha_G = 0. \quad (\text{A.12})$$

Ces relations de dispersion, qui sont polynomiales, mènent à deux expressions pour les fréquences associées aux composantes de Fourier, à la condition que le discriminant $\xi_{1,n} = [1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l]^2 - 4K_n^2 \alpha_G \tau_G$ soit positif :

$$\omega_{1,n,+} = \frac{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l) + \sqrt{\xi_{1,n}}}{2\tau_G} \quad (\text{A.13})$$

$$\omega_{1,n,-} = \frac{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l) - \sqrt{\xi_{1,n}}}{2\tau_G}. \quad (\text{A.14})$$

Ainsi, la forme finale de la solution s'écrit :

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N e^{iK_n x} [B_n^+ e^{-\omega_{1,n,+} t} + B_n^- e^{-\omega_{1,n,-} t}], \quad (\text{A.15})$$

et les coefficients de Fourier peuvent être déterminés en appliquant une transformation de Fourier discrète aux conditions initiales de $T_l(x, t)$ et $\partial_t T_l$:

$$\begin{cases} B_n^+ + B_n^- = \frac{1}{N+1} \sum_{p=0}^N T_l(p\delta_x, 0) e^{-iK_n \cdot p\delta_x} \\ \omega_{1,n,+} B_n^+ + \omega_{1,n,-} B_n^- = \frac{G}{C_l(N+1)} \times \\ \sum_{p=0}^N (T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) e^{-iK_n \cdot p\delta_x}. \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

Ainsi, les expressions des coefficients de Fourier B_n^\pm s'écrivent :

$$B_n^+ = \frac{1}{(N+1)(\omega_{1,n,-} - \omega_{1,n,+})} \times \quad (\text{A.17})$$

$$\sum_{p=0}^N \left[\omega_{1,n,-} T_l(p\delta_x, 0) - \frac{G}{C_l} (T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n \cdot p\delta_x}$$

$$B_n^- = \frac{1}{(N+1)(\omega_{1,n,+} - \omega_{1,n,-})} \times \quad (\text{A.18})$$

$$\sum_{p=0}^N \left[\omega_{1,n,+} T_l(p\delta_x, 0) - \frac{G}{C_l} (T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n \cdot p\delta_x}.$$

Ces relations montrent que les coefficients des composantes de Fourier sont déterminés à la fois par la distribution initiale de T_l mais également celle de T_e et qu'ils font intervenir la constante de couplage G .

A.2.2 Relation de dispersion : détermination du point d'inflexion

A partir de l'équation de dispersion pour $\omega_{1,n,-}$ Eq. (3.15), on peut déterminer les dérivées première et seconde par rapport à K_n :

$$\frac{\partial \omega_{1,n,-}}{\partial K_n} = \frac{2K_n \alpha_G}{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial^2 \omega_{1,n,-}}{\partial K_n^2} = \frac{-6\alpha_G^3 \tau_l^2 K_n^4 - 4\alpha_G^2 \tau_l K_n^2 + 2\alpha_G}{(1 + K_n^2 \alpha_G \tau_l)^4}. \quad (\text{A.20})$$

La valeur $K_{n,0}$ associée au point d'inflexion est la valeur de K_n qui annule la dérivée seconde Eq. (A.20). Etant donné que les paramètres τ_l et α_G sont positifs, le dénominateur est strictement positif. Il faut donc résoudre le polynôme du second degré :

$$6\alpha_G^3 \tau_l^2 K_n^4 + 4\alpha_G^2 \tau_l K_n^2 - 2\alpha_G = 0. \quad (\text{A.21})$$

Solutions analytiques aux équations de chaleur

Soit $X = K_n^2$. En factorisant l'expression par $2\alpha_G$, on peut déduire le déterminant χ du polynôme d'ordre 2 en X :

$$\chi = 16\alpha_G^2\tau_l^2. \quad (\text{A.22})$$

Les solutions pour X s'écrivent alors :

$$X_1 = -\frac{1}{\alpha_G\tau_l} \quad (\text{A.23})$$

$$X_2 = \frac{1}{3}\frac{1}{\alpha_G\tau_l}. \quad (\text{A.24})$$

Seules les solutions positives sont conservées puisque $X = K_n^2$, avec $K_n \in \mathbb{R}$. Puisque τ_l et α_G sont des paramètres positifs, X_1 est une solution strictement négative. On obtient ainsi la valeur de $K_{n,0}$ pour laquelle la dérivée seconde de $\omega_{1,n,-}$ est nulle, telle que :

$$K_{n,0} = \sqrt{\frac{1}{3\tau_l\alpha_G}} = \sqrt{\frac{G(C_e + C_l)}{3C_l\kappa_e}}. \quad (\text{A.25})$$

A.3 Solution analytique pour la température calculée à partir du Modèle à Deux Températures modifié

L'évolution de la température du réseau T_l et de la température électronique T_e dans un métal en 1D d'après le MDT modifié que nous proposons est donnée par les équations Eq. (3.35)-(3.36). La conductivité thermique des phonons est négligée dans l'équation du réseau. Cette fois, le système d'équations peut difficilement être réduit à une seule équation à cause des termes supplémentaires qui apparaissent dans l'équation du réseau. Pour résoudre le système d'équations analytiquement, les solutions d'essai suivantes sont définies pour la température du réseau T_l et pour la température électronique T_e :

$$\begin{aligned} T_l(x, t) &= \sum_{n=0}^N C_{n_l} e^{iK_n x} e^{-\omega_{2,n} t} \\ T_e(x, t) &= \sum_{n=0}^N C_{n_e} e^{iK_n x} e^{-\omega_{2,n} t} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

L'introduction des solutions d'essai dans le système d'équations Eq. (3.35)-(3.36) conduit à :

$$\omega_{2,n} C_{n_e} = \frac{\kappa_e}{C_e} K_n^2 C_{n_e} + \frac{G}{C_e} \left[\frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + 1 \right] (C_{n_e} - C_{n_l}) \quad (\text{A.27})$$

$$\omega_{2,n} C_{n_l} = \frac{G}{C_l} \left[\frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + 1 \right] (C_{n_l} - C_{n_e}). \quad (\text{A.28})$$

En utilisant les mêmes notations que dans l'annexe App. A.2 pour C , τ_G , τ_l et α_G , la résolution du problème aux valeurs propres obtenu mène à :

$$\omega_{2,n}^2 \tau_G - \omega_{2,n} \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right] + K_n^2 \alpha_G \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 \right] = 0. \quad (\text{A.29})$$

A la condition que le discriminant du polynôme $\xi_{2,n}$ soit positif, les solutions pour $\omega_{2,\pm,n}$ s'écrivent :

$$\omega_{2,n,+} = \frac{\left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right] + \sqrt{\xi_{2,n}}}{2\tau_G} \quad (\text{A.30})$$

$$\omega_{2,n,-} = \frac{\left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right] - \sqrt{\xi_{2,n}}}{2\tau_G} \quad (\text{A.31})$$

$$\xi_{2,n} = \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 + K_n^2 \alpha_G \tau_l \right]^2 - 4K_n^2 \alpha_G \tau_G \left[1 + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} K_n^2 \right]. \quad (\text{A.32})$$

Solutions analytiques aux équations de chaleur

La forme finale de la solution pour la température du réseau s'écrit donc :

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N e^{iK_n x} \left[C_{n_l}^+ e^{-\omega_{2,n,+} t} + C_{n_l}^- e^{-\omega_{2,n,-} t} \right], \quad (\text{A.33})$$

et les coefficients de Fourier peuvent être déterminés par application de la transformation de Fourier aux conditions initiales de $T_l(x, t)$ et $\partial_t T_l$ tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{n_l}^+ + C_{n_l}^- = \frac{1}{N+1} \sum_{p=0}^N T_l(p\delta_x, 0) e^{-iK_n \cdot p\delta_x} \\ \omega_{2,n,+} C_{n_l}^+ + \omega_{2,n,-} C_{n_l}^- = \frac{G}{C_l(N+1)} \times \\ \sum_{p=0}^N e^{-iK_n \cdot p\delta_x} \left[(T_l(p\delta_x, 0) - T_e(p\delta_x, 0)) + \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_e(p\delta_x, 0) - \partial_{xx}^2 T_l(p\delta_x, 0)) \right], \end{array} \right. \quad (\text{A.34})$$

ce qui conduit aux expressions suivantes pour la température du réseau $T_l(x, t)$:

$$T_l(x, t) = \sum_{n=0}^N e^{iK_n x} \left[C_{n_l}^+ e^{-\omega_{2,n,+} t} + C_{n_l}^- e^{-\omega_{2,n,-} t} \right], \quad (\text{A.35})$$

et pour les coefficients de Fourier $C_{n_l}^\pm$:

$$C_{n_l}^+ = \frac{1}{(N+1)(\omega_{2,n,-} - \omega_{2,n,+})} \times \sum_{p=0}^N \left[\omega_{2,n,-} T_l(p\delta_x, 0) \right. \\ \left. + \frac{G}{C_l} (T_e(p\delta_x, 0) - T_l(p\delta_x, 0)) + \frac{G}{C_l} \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l(p\delta_x, 0) - \partial_{xx}^2 T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n \cdot p\delta_x} \quad (\text{A.36})$$

$$C_{n_l}^- = \frac{1}{(N+1)(\omega_{2,n,+} - \omega_{2,n,-})} \sum_{p=0}^N \left[\omega_{2,n,+} T_l(p\delta_x, 0) \right. \\ \left. + \frac{G}{C_l} (T_e(p\delta_x, 0) - T_l(p\delta_x, 0)) + \frac{G}{C_l} \frac{\bar{\ell}^3}{2\delta_x} (\partial_{xx}^2 T_l(p\delta_x, 0) - \partial_{xx}^2 T_e(p\delta_x, 0)) \right] e^{-iK_n \cdot p\delta_x}. \quad (\text{A.37})$$

Alors, la solution est déterminée de façon complète.

When you're on your own, that's when you're free
You're three years older and you'll always be now

— Steven Wilson - First Regret / 3 Years Older

Bibliographie

- [1] V. BULATOV et W. CAI. *Computer Simulations of Dislocations*. OSMM. Oxford University Press, 2006.
- [2] M. I. MENDELEV et B. S. BOKSTEIN. « Molecular dynamics study of vacancy migration in Al ». In : *Materials Letters* 61.14 (2007), p. 2911-2914.
- [3] M. R. GILBERT, S. QUEYREAU et J. MARIAN. « Stress and temperature dependence of screw dislocation mobility in α -Fe by molecular dynamics ». In : *Phys. Rev. B* 84 (2011), p. 174103.
- [4] J. ZHOU et V. MOHLES. « Towards realistic molecular dynamics simulations of grain boundary mobility ». In : *Acta Materialia* 59.15 (2011), p. 5997-6006.
- [5] S. CHANDRA, N.N. KUMAR, M.K. SAMAL, V.M. CHAVAN et R.J. PATEL. « Molecular dynamics simulations of crack growth behavior in Al in the presence of vacancies ». In : *Computational Materials Science* 117 (2016), p. 518-526.
- [6] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484.
- [7] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË. *Quantum mechanics ; 1st ed.* Trans. of : Mécanique quantique. Paris : Hermann, 1973. New York, NY : Wiley, 1977.
- [8] J. F. ZIEGLER, U. LITTMARK et J. P. BIERSACK. *The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark*. New York : Pergamon, 1985, p. 321.
- [9] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [10] M. W. FINNIS, P. AGNEW et A. J. E. FOREMAN. « Thermal excitation of electrons in energetic displacement cascades ». In : *Phys. Rev. B* 44 (1991), p. 567-574.
- [11] D. M. DUFFY et A. M. RUTHERFORD. « Including the effects of electronic stopping and electron/ion interactions in radiation damage simulations ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 19.1 (2007), p. 016207.
- [12] S. I. ANISIMOV, B. L. KAPELIOVICH et T. L. PERELMAN. « Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses ». In : *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 66 (1974), p. 776-781.
- [13] R. DARKINS et D. M. DUFFY. « Modelling radiation effects in solids with two-temperature molecular dynamics ». In : *Computational Materials Science* 147 (2018), p. 145-153.

Bibliographie

- [14] B. RETHFELD, D. S IVANOV, M. E GARCIA et S. I ANISIMOV. « Modelling ultrafast laser ablation ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 50.19 (2017), p. 193001.
- [15] Z.S. BAZINSKI. « The instability of plastic flow of metals at very low temperatures ». In : *Proc. of Royal Society A* 240 (1957), p. 229.
- [16] V.V. PUSTOVALOV. « Serrated deformation of metals and alloys a low temperatures (Review) ». In : *Low Temperature Physics* 34 (2008), p. 683.
- [17] H. KOJIMA. « Electron Drag and Flow Stress in Niobium and Lead at 4.2 K ». In : *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968), p. 896.
- [18] J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER. « Theory of Superconductivity ». In : *Phys. Rev.* 108 (1957), p. 1175-1204.
- [19] P. M. NORRIS, A. P. CAFFREY, R. J. STEVENS, J. M. KLOPF, Jr. MCLESKEY J. T. et A. N. SMITH. « Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials (invited) ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 (2003), p. 400-406.
- [20] P. E. HOPKINS, L. M. PHINNEY et J. R. SERRANO. « Re-examining Electron-Fermi Relaxation in Gold Films With a Nonlinear Thermorefectance Model ». In : *Journal of Heat Transfer* 133.4 (2011), 044505.
- [21] A.P. CAFFREY, P.E. HOPKINS, J. M. KLOPF et P.M. NORRIS. « Thin Film Non-Noble Transition Metal Thermophysical Properties ». In : *Microscale Thermophysical Engineering* 9.4 (2005), p. 365-377.
- [22] L. WALDECKER, R. BERTONI, R. ERNSTORFER et J. VORBERGER. « Electron-Phonon Coupling and Energy Flow in a Simple Metal beyond the Two-Temperature Approximation ». In : *Phys. Rev. X* 6 (2016), p. 021003.
- [23] A. TAMM, M. CARO, A. CARO, G. SAMOLYUK, M. KLINTENBERG et A. A. CORREA. « Langevin Dynamics with Spatial Correlations as a Model for Electron-Phonon Coupling ». In : *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018), p. 185501.
- [24] W. MA, H. WANG, X. ZHANG et W. WANG. « Study of the Electron-Phonon Relaxation in Thin Metal Films Using Transient Thermorefectance Technique ». In : *International Journal of Thermophysics* 34 (2011), p. 1-16.
- [25] S. L. DARASZEWICZ, Y. GIRET, H. TANIMURA, D. M. DUFFY, A. L. SHLUGER et K. TANIMURA. « Determination of the electron-phonon coupling constant in tungsten ». In : *Applied Physics Letters* 105.2 (2014), p. 023112.
- [26] C. CATTANEO. In : *Atti Semin. Mat. Fis. della Università di Modena* 3 (1948), p. 3.
- [27] P. VERNOTTE. In : *C. R. Acad. Sci. Paris*, 246 (1958), p. 3154-3155.
- [28] M. J. MAURER et H. A. THOMPSON. « Non-Fourier Effects at High Heat Flux ». In : *Journal of Heat Transfer* 95.2 (1973), p. 284-286.

Bibliographie

- [29] T. Q. QIU et C. L. TIEN. « Heat Transfer Mechanisms During Short-Pulse Laser Heating of Metals ». In : *Journal of Heat Transfer* 115.4 (1993), p. 835-841.
- [30] S.L. SOBOLEV. « Nonlocal two-temperature model : Application to heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 94 (2016), p. 138-144.
- [31] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. 8^e éd. Wiley, 2004.
- [32] K. W. BOER et U. W. POHL. « Elasticity and Phonons ». In : *Semiconductor Physics*. Cham : Springer International Publishing, 2023, p. 113-155.
- [33] J. M. ZIMAN. *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. International series of monographs on physics. Oxford : Clarendon Press, 1960.
- [34] V. L. GINZBURG et V. P. SHABANSKII. In : *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 100 (1955), p. 445-448.
- [35] E. WIGNER. « On the Interaction of Electrons in Metals ». In : *Phys. Rev.* 46 (1934), p. 1002-1011.
- [36] J. HOHLFELD, S.-S. WELLERSHOFF, J. GÜDDE, U. CONRAD, V. JÄHNKE et E. MATTHIAS. « Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals ». In : *Chemical Physics* 251.1 (2000), p. 237-258.
- [37] M.I. KAGANOV, I.M. LIFSHITZ et L.V. TANATAROV. « Relaxation Between Electrons and the Crystalline Lattice ». In : *J Exp. Theoretical Physics (Zhurnal Eksperimental'noi I Teoreticheskoi Fiziki)* 31 (1956), p. 232-237.
- [38] I. LANGMUIR. « Oscillations in Ionized Gases ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 14.8 (1928), p. 627-637.
- [39] S. S. TABAIE, D. IRAJI et R. AMROLLAHI. « Measurement of electron temperature and density of atmospheric plasma needle ». In : *Vacuum* 182 (2020), p. 109761.
- [40] G. BERGMANN. « Electron-electron interaction in superconductors with impurities ». In : *Physics Letters A* 29.9 (1969), p. 492-493.
- [41] F. GIUSTINO. « Electron-phonon interactions from first principles ». In : *Rev. Mod. Phys.* 89 (2017), p. 015003.
- [42] W. S. FANN, R. STORZ, H. W. K. TOM et J. BOKOR. « Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films ». In : *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), p. 2834-2837.
- [43] R. H. M. GROENEVELD, R. SPRIK et A. LAGENDIJK. « Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals ». In : *Phys. Rev. B* 45 (1992), p. 5079-5082.

Bibliographie

- [44] L. J. P. AMENT, M. van VEENENDAAL et J. van den BRINK. « Determining the electron-phonon coupling strength from Resonant Inelastic X-ray Scattering at transition metal L-edges ». In : *Europhysics Letters* 95.2 (2011), p. 27008.
- [45] M. ROSSI, R. ARPAIA, R. FUMAGALLI, M. MORETTI SALA, D. BETTO, K. KUMMER, G. M. DE LUCA, J. van den BRINK, M. SALLUZZO, N. B. BROOKES, L. BRAICOVICH et G. GHIRINGHELLI. « Experimental Determination of Momentum-Resolved Electron-Phonon Coupling ». In : *Phys. Rev. Lett.* 123 (2019), p. 027001.
- [46] J. B. J. FOURIER. *Théorie analytique de la chaleur*. F. Didot, père et fils (Paris), 1822.
- [47] D. P. RAI, T. V. VU, A. LAREF, Md. A. HOSSAIN, E. HAQUE, S. AHMAD, R. KHENATA et R. K. THAPA. « Electronic properties and low lattice thermal conductivity κ_L of mono-layer (ML) MoS2 : FP-LAPW incorporated with spin-orbit coupling (SOC) ». In : *RSC Adv.* 10 (2020), p. 18830-18840.
- [48] J. P. COLOMBIER, P. COMBIS, F. BONNEAU, R. LE HARZIC et E. AUDOUARD. « Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation ». In : *Phys. Rev. B* 71 (2005), p. 165406.
- [49] T. GENIEYS, M. N. PETRAKAKIS, G. D. TSIBIDIS, M. SENTIS et O. UTÉZA. « Unravelling ultrashort laser excitation of nickel at 800 nm wavelength ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 54.49 (2021), p. 495302.
- [50] T. JARRIN, A. JAY, A. HÉMERYCK et N. RICHARD. « Parametric study of the Two-Temperature Model for Molecular Dynamics simulations of collisions cascades in Si and Ge ». In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 485 (2020), p. 1-9.
- [51] R. ZWANZIG. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 2001.
- [52] A. PATTAMATTA et C. K. MADNIA. « A Comparative Study of Two-Temperature and Boltzmann Transport Models for Electron-Phonon Nonequilibrium ». In : *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications* 55.7 (2009), p. 611-633.
- [53] J. P. COLOMBIER, P. COMBIS, E. AUDOUARD et R. STOIAN. « Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : Effects of electron-electron contribution to collisional absorption ». In : *Phys. Rev. E* 77 (2008), p. 036409.
- [54] J. A. TOMKO, S. KUMAR, R. SUNDARARAMAN et P.E. HOPKINS. « Temperature dependent electron-phonon coupling of Au resolved via lattice dynamics measured with sub-picosecond infrared pulses ». In : *Journal of Applied Physics* 129.19 (2021), p. 193104.
- [55] P. B. ALLEN. « Theory of thermal relaxation of electrons in metals ». In : *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), p. 1460-1463.

Bibliographie

- [56] R. G. PARR et Y. WEITAO. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994.
- [57] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [58] R. CAR et M. PARRINELLO. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». In : *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), p. 2471-2474.
- [59] C. BECQUART, N. MOUSSEAU et C. DOMAIN. « Kinetic Monte Carlo Simulations of Irradiation Effects ». In : *Comprehensive Nuclear Materials 2nd edition, Volume 1*. Elsevier, 2020, p. 754-778.
- [60] E. VANDAELE, M. MALIŠ et S. LUBER. « The Δ SCF method for non-adiabatic dynamics of systems in the liquid phase ». In : *The Journal of Chemical Physics* 156.13 (2022), p. 130901.
- [61] P. AGOSTINI et L. F. DiMAURO. « The physics of attosecond light pulses ». In : *Reports on Progress in Physics* 67.6 (2004), p. 813.
- [62] P. E. HOPKINS, J. R. SERRANO, L. M. PHINNEY, S. P. KEARNEY, T. W. GRASSER et C. T. HARRIS. « Criteria for Cross-Plane Dominated Thermal Transport in Multilayer Thin Film Systems During Modulated Laser Heating ». In : *Journal of Heat Transfer* 132.8 (2010), p. 081302.
- [63] S. D. BRORSON, A. KAZEROONIAN, J. S. MOODERA, D. W. FACE, T. K. CHENG, E. P. IPPEN, M. S. DRESSELHAUS et G. DRESSELHAUS. « Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors ». In : *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), p. 2172-2175.
- [64] M. F. von ALLMEN. « Coupling of Laser Radiation to Metals and Semiconductors ». In : *Physical Processes in Laser-Materials Interactions*. Sous la dir. de M. BERTOLOTTI. Boston, MA : Springer US, 1983, p. 49-75.
- [65] P. E. HOPKINS. « Effects of electron-boundary scattering on changes in thermorefectance in thin metal films undergoing intraband excitations ». In : *Journal of Applied Physics* 105.9 (2009).
- [66] R. ROSEI et D. W. LYNCH. « Thermomodulation Spectra of Al, Au, and Cu ». In : *Phys. Rev. B* 5 (1972), p. 3883-3894.
- [67] K. F. RENK. *Basics of Laser Physics : For Students of Science and Engineering*. Springer International Publishing, 2017.
- [68] J. L. HOSTETLER, A. N. SMITH, D.M. CZAJKOWSKY et P. M. NORRIS. « Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al ». In : *Appl. Opt.* 38.16 (1999), p. 3614-3620.
- [69] R. J. STEVENS, A. N. SMITH et P. M. NORRIS. « Signal analysis and characterization of experimental setup for the transient thermorefectance technique ». In : *Review of Scientific Instruments* 77.8 (2006), p. 084901.

Bibliographie

- [70] F. AKHMETOV, I. MILOV, S. SEMIN, F. FORMISANO, N. MEDVEDEV, J. M. STURM, V. V. ZHAKHOVSKY, I. A. MAKHOTKIN, A. KIMEL et M. ACKERMANN. « Laser-induced electron dynamics and surface modification in ruthenium thin films ». In : *Vacuum* 212 (2023), p. 112045.
- [71] H. E. ELSAYED-ALI, T. B. NORRIS, M. A. PESSOT et G. A. MOUROU. « Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper ». In : *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), p. 1212-1215.
- [72] A. N. SMITH, J. L. HOSTETLER et P. M. NORRIS. « Nonequilibrium heating in metal films : an analytical and numerical analysis ». In : *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications* 35.8 (1999), p. 859-873.
- [73] Z. G. WANG, C. DUFOUR, E. PAUMIER et M. TOULEMONDE. « The Se sensitivity of metals under swift-heavy-ion irradiation : a transient thermal process ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 6.34 (1994), p. 6733.
- [74] F. GAO, D. J. BACON, P. E. J. FLEWITT et T. A. LEWIS. « The effects of electron-phonon coupling on defect production by displacement cascades in -iron ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 6.5 (1998), p. 543-556.
- [75] A. TVEITO et R. WINTHER. *Introduction to Partial Differential Equations : A Computational Approach*. Texts in Applied Mathematics. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [76] P. M. NORRIS, A. P. CAFFREY, R. J. STEVENS, J. M. KLOPF, J. T. MCLLESKEY et A. N. SMITH. « Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials (invited) ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 (2003), p. 400-406.
- [77] P. E. HOPKINS, J. L. KASSEBAUM et P. M. NORRIS. « Effects of electron scattering at metal-nonmetal interfaces on electron-phonon equilibration in gold films ». In : *Journal of Applied Physics* 105 (2009), p. 023710.
- [78] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS et K. R. WILSON. « A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters ». In : *The Journal of Chemical Physics* 76.1 (1982), p. 637-649.
- [79] M. S. DAW, S. M. FOILES et M. I. BASKES. « The embedded-atom method : a review of theory and applications ». In : *Materials Science Reports* 9.7 (1993), p. 251 -310.
- [80] G J ACKLAND. « Temperature dependence in interatomic potentials and an improved potential for Ti ». In : *Journal of Physics : Conference Series* 402.1 (2012), p. 012001.
- [81] L. PROVILLE, D. RODNEY et M.-C. MARINICA. « Quantum effect on thermally activated glide of dislocations ». In : *Nature materials* 11 (2012), p. 845-9.
- [82] S. NOSÉ et M. L. KLEIN. « Constant pressure molecular dynamics for molecular systems ». In : *Molecular Physics* 50.5 (1983), p. 1055-1076.

Bibliographie

- [83] H. C. ANDERSEN. « Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature ». In : *The Journal of Chemical Physics* 72.4 (1980), p. 2384-2393.
- [84] P. LANGEVIN. « Sur la théorie du mouvement brownien ». In : *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 146 (1908), p. 530-533.
- [85] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Sous la dir. d'Oxford Clarendon PRESS. 1987.
- [86] C. P. FLYNN et R. S. AVERBACK. « Electron-phonon interactions in energetic displacement cascades ». In : *Phys. Rev. B* 38 (1988), p. 7118-7120.
- [87] W. G. NOID, J.-W. CHU, G. S. AYTON, V. KRISHNA, S. IZVEKOV, G. A. VOTH, A. DAS et H. C. ANDERSEN. « The multiscale coarse-graining method. I. A rigorous bridge between atomistic and coarse-grained models ». In : *The Journal of Chemical Physics* 128.24 (2008), p. 244114.
- [88] P. A. T. OLSSON. « Transverse resonant properties of strained gold nanowires ». In : *Journal of Applied Physics* 108.3 (2010), p. 034318.
- [89] Y. MISHIN, D. FARKAS, M. J. MEHL et D. A. PAPACONSTANTOPOULOS. « Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations ». In : *Phys. Rev. B* 59 (1999), p. 3393-3407.
- [90] Y. MISHIN. « Atomistic modeling of the γ and γ' -phases of the Ni-Al system ». In : *Acta Materialia* 52 (2004), p. 1451-1467.
- [91] G. MARSAGLIA et A. ZAMAN. « A New Class of Random Number Generators ». In : *The Annals of Applied Probability* 1.3 (1991), p. 462 -480.
- [92] A. M. BROWN, R. SUNDARARAMAN, P. NARANG, W. A. GODDARD et H. A. ATWATER. « Ab initio phonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals ». In : *Phys. Rev. B* 94 (2016), p. 075120.
- [93] G. D. SAMOLYUK, L. K. BÉLAND, G. M. STOCKS et R. E. STOLLER. « Electron-phonon coupling in Ni-based binary alloys with application to displacement cascade modeling ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 28.17 (2016), p. 175501.
- [94] J. H. WEAVER. « Optical properties of Rh, Pd, Ir, and Pt ». In : *Phys. Rev. B* 11 (1975), p. 1416-1425.
- [95] CRC HANDBOOK. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Sous la dir. de D. R. LIDE. 85^e éd. CRC Press, 2004.
- [96] T. Q. QIU et C. L. TIEN. « Short-pulse laser heating on metals ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35.3 (1992), p. 719-726.
- [97] F. AKHMETOV, N. MEDVEDEV, I. MAKHOTKIN, M. ACKERMANN et I. MILOV. « Effect of Atomic-Temperature Dependence of the Electron-Phonon Coupling in Two-Temperature Model ». In : *Materials* 15 (2022), p. 5193.

Bibliographie

- [98] X. Y. WANG, D. M. RIFFE, Y.-S. LEE et M. C. DOWNER. « Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission ». In : *Phys. Rev. B* 50 (1994), p. 8016-8019.
- [99] D. K. TAPPIN, I. M. ROBERTSON et M. A. KIRK. « The role of electron-phonon coupling in the formation of clustered vacancy defects in elemental metals from heavy-ion irradiation ». In : *Philosophical Magazine A* 70.3 (1994), p. 463-479.
- [100] A. IWASE, T. IWATA, T. NIHIRA et S. SASAKI. « Defect recovery and radiation annealing in FCC metals irradiated with high energy ions ». In : *Radiation Effects and Defects in Solids* 124.1 (1992), p. 117-126.
- [101] I. M. ROBERTSON, D. K. TAPPIN et M. A. KIRK. « The role of melting temperature and electron-phonon coupling in the formation of clustered vacancy defects from heavy-ion-generated displacement cascades ». In : *Philosophical Magazine A* 68.5 (1993), p. 843-864.
- [102] M. MALINGRE et L. PROVILLE. « Modeling thermorefectance in Au and Ni from molecular dynamics ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 36.1 (2023), p. 015701.
- [103] G. FICHERA. « Is the Fourier theory of heat propagation paradoxical? » In : *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo* 41.1 (1992), 5-28.
- [104] W.J. PARKER, R.J. JENKINS, C.P. BUTLER et G.L. ABBOTT. « Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity ». In : *Journal of Applied Physics* 32.9 (1961), p. 1679-1684.
- [105] I. HATTA, Y. SASUGA, R. KATO et A. MAESONO. « Thermal diffusivity measurement of thin films by means of an ac calorimetric method ». In : *Review of Scientific Instruments* 56.8 (1985), p. 1643-1647.
- [106] K. ZHOU, H. P. WANG, J. CHANG et B. WEI. « Experimental study of surface tension, specific heat and thermal diffusivity of liquid and solid titanium ». In : *Chemical Physics Letters* 639 (2015), p. 105 -108.
- [107] V. E. ALEXOPOULOU et A. P. MARKOPOULOS. « A Critical Assessment Regarding Two-Temperature Models : An Investigation of the Different Forms of Two-Temperature Models, the Various Ultrashort Pulsed Laser Models and Computational Methods ». In : *Archives of Computational Methods in Engineering* 31.1 (2024), p. 93-123.
- [108] M. H. SADD et J. E. DIDLAKE. « Non-Fourier Melting of a Semi-Infinite Solid ». In : *Journal of Heat Transfer* 99.1 (1977), p. 25-28.
- [109] D. D. JOSEPH et L. PREZIOSI. « Heat waves ». In : *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989), p. 41-73.
- [110] Y. WANG, Z. LU et X. RUAN. « First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering ». In : *Journal of Applied Physics* 119.22 (2016), p. 225109.

Bibliographie

- [111] Z. LIN, L. V. ZHIGILEI et V. CELLI. « Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium ». In : *Phys. Rev. B* 77 (2008), p. 075133.
- [112] D. GALL. « Electron mean free path in elemental metals ». In : *Journal of Applied Physics* 119.8 (2016), p. 085101.
- [113] J. CRANK et P. NICOLSON. « A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43.1 (1947), 50–67.
- [114] P. M. NORRIS A. N. SMITH J. L. Hostetler. « Nonequilibrium heating in metal films : an analytical and numerical analysis ». In : *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications* 35.8 (1999), p. 859-873.
- [115] K. J. HAYS-STANG et A. HAJI-SHEIKH. « A unified solution for heat conduction in thin films ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42.3 (1999), p. 455-465.
- [116] C. I. CHRISTOV et P. M. JORDAN. « Heat Conduction Paradox Involving Second-Sound Propagation in Moving Media ». In : *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), p. 154301.
- [117] M. I. AREFEV, M. V. SHUGAEV et L. V. ZHIGILEI. « Kinetics of laser-induced melting of thin gold film : How slow can it get ? ». In : *Science Advances* 8.38 (2022), eabo2621.
- [118] Z. LIN et L. V. ZHIGILEI. « Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in short-pulse laser-induced structural transformations : Molecular dynamics study ». In : *Phys. Rev. B* 73 (2006), p. 184113.
- [119] K.-C. LIU. « Analysis of thermal behavior in multi-layer metal thin films based on hyperbolic two-step model ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50.7 (2007), p. 1397-1407.
- [120] R. KOVÁCS. « Heat equations beyond Fourier : From heat waves to thermal metamaterials ». In : *Physics Reports* 1048 (2024). Heat equations beyond Fourier : From heat waves to thermal metamaterials, p. 1-75.
- [121] J. E. BERAUN J. K. CHEN. « Numerical study of ultrashort laser pulse interactions with metal films ». In : *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications* 40.1 (2001), p. 1-20.
- [122] R. A. GUYER et J. A. KRUMHANSL. « Thermal Conductivity, Second Sound, and Phonon Hydrodynamic Phenomena in Nonmetallic Crystals ». In : *Phys. Rev.* 148 (1966), p. 778-788.
- [123] K.V. ZHUKOVSKY. « Exact solution of Guyer–Krumhansl type heat equation by operational method ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 96 (2016), p. 132-144.
- [124] C. MELIS, R. RURALI, X. CARTOIXA et F. X. ALVAREZ. « Indications of Phonon Hydrodynamics in Telescopic Silicon Nanowires ». In : *Phys. Rev. Appl.* 11 (2019), p. 054059.

Bibliographie

- [125] A. SELKITTO, F. X. ALVAREZ et D. JOU. « Geometrical dependence of thermal conductivity in elliptical and rectangular nanowires ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55.11 (2012), p. 3114-3120.
- [126] L. SENDRA, A. BEARDO, P. TORRES, J. BAFALUY, F. X. ALVAREZ et J. CAMACHO. « Derivation of a hydrodynamic heat equation from the phonon Boltzmann equation for general semiconductors ». In : *Phys. Rev. B* 103 (2021), p. L140301.
- [127] A. STUKOWSKI. « Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO the Open Visualization Tool ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18.1 (2010).
- [128] H. CHAMATI, N. I. PAPANICOLAOU, Y. MISHIN et D. PAPACONSTANTOPOULOS. « Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(100) ». In : *Surface Science* 600 (2006), p. 1793-1803.
- [129] Y. ZHOU, D. WU, G. LUO, Y. HU et Y. QIN. « Efficient modeling of metal ablation irradiated by femtosecond laser via simplified two-temperature model coupling molecular dynamics ». In : *Journal of Manufacturing Processes* 77 (2022), p. 783-793.
- [130] J. GUO, P. JI, L. JIANG, G. LIN et Y. MENG. « Femtosecond laser sintering Al nanoparticles : A multiscale investigation of combined molecular dynamics simulation and two-temperature model ». In : *Powder Technology* 407 (2022), p. 117682.
- [131] M. CARO, A. TAMM, A. A. CORREA et A. CARO. « Role of electrons in collision cascades in solids. I. Dissipative model ». In : *Phys. Rev. B* 99 (2019), p. 174301.
- [132] L. WILETS, E. M. HENLEY, M. KRAFT et A. D. MACKELLAR. « Classical many-body model for heavy-ion collisions incorporating the Pauli principle ». In : *Nuclear Physics A* 282.2 (1977), p. 341-350.
- [133] C. DORSO, S. DUARTE et J. RANDRUP. « Classical simulation of the Fermi gas ». In : *Physics Letters B* 188.3 (1987), p. 287-294.
- [134] J. J. NEUMANN et G. FAI. « Classical Lagrangian model of the Pauli principle ». In : *Physics Letters B* 329 (1994), p. 419-423.

*There must be a place
For me to crawl to
Ten thousand jesters would cheer me on my way home
And my feet klang the sound of juvenile memory
The silhouettes of what could have been
Brush past me, sighing*

— ! GeRald! - The short way home.

