

RAPPORT LRC

Calcul de constantes élastiques de
matériaux solides par simulations
Monte Carlo

N. Desbiens[†]

E. Bourasseau*, J.-B. Maillet*, C. Denoual*

[†] LRC MESO, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson,
F-94235 CACHAN

* CEA-DAM, F-91297 ARPAJON

18 février 2009

Résumé

L'objet de ce rapport est d'une part d'établir la faisabilité du calcul de constantes élastiques par le biais du code de simulation moléculaire Monte Carlo GIBBS et d'autre part d'évaluer la qualité, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes existantes. Dans une première partie, nous rappellerons brièvement les grandes lignes de la théorie de l'élasticité. Ensuite, nous présenterons les principales méthodes disponibles. Dans la troisième partie, nous appliquerons ces méthodes au calcul des constantes élastiques de l'argon fcc à 60 K. Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes seront établis à cette occasion. Enfin dans la quatrième partie, nous validerons le calcul des constantes élastiques dans le cas de symétries non-cubiques.

Table des matières

1	Théorie de l'élasticité	5
1.1	Introduction générale	5
1.2	Cas de grandes déformations	7
1.3	Cas des petites déformations	12
1.4	Expressions du tenseur de raideur	15
2	Méthodes de calcul des constantes élastiques C_{ij}	17
2.1	Théorie de la réponse linéaire : calcul de l'énergie élastique . . .	17
2.2	Théorie de la réponse linéaire : calcul du tenseur des contraintes	19
2.3	Méthode de fluctuations proposée par Squire	20
2.4	Méthode de fluctuations proposée par Parinello et Rahman . . .	22
3	Validation et application au cas de l'Argon fcc	23
3.1	Préliminaire : aspects numériques du calcul du tenseur des contraintes	24
3.2	Calcul de l'énergie élastique	25
3.3	Calcul du tenseur des contraintes	28
3.4	Application de la méthode de Squire et al.	31
3.5	Application de la méthode de Parinello et Rahman	33
3.6	Conclusion sur l'efficacité des méthodes	34

4	Validation dans des cas non cubiques et extension à d'autres propriétés élastiques	36
4.1	Validation dans le cas de l'argon hcp	36
4.2	Evolution des C_{ij} en fonction de la température	39
5	Conclusions	41

Chapitre 1

Théorie de l'élasticité

Ce rapport s'adresse principalement aux personnes travaillant dans le domaine des simulations moléculaires. Ces personnes n'ont parfois pas de connaissances en théorie de l'élasticité. En conséquence, nous avons décidé de rappeler dans cette première partie les bases de la théorie de l'élasticité.

1.1 Introduction générale

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit «élastique». Si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [1] :

matériaux fragiles Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique.

La rupture dite «fragile» est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie. La rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (par exemple à basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

matériaux ductiles Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ou *yield strength*) apparaît le régime plastique (voir figure 1.1). Le matériau commence à se déformer de manière irréversible. Ceci se produit

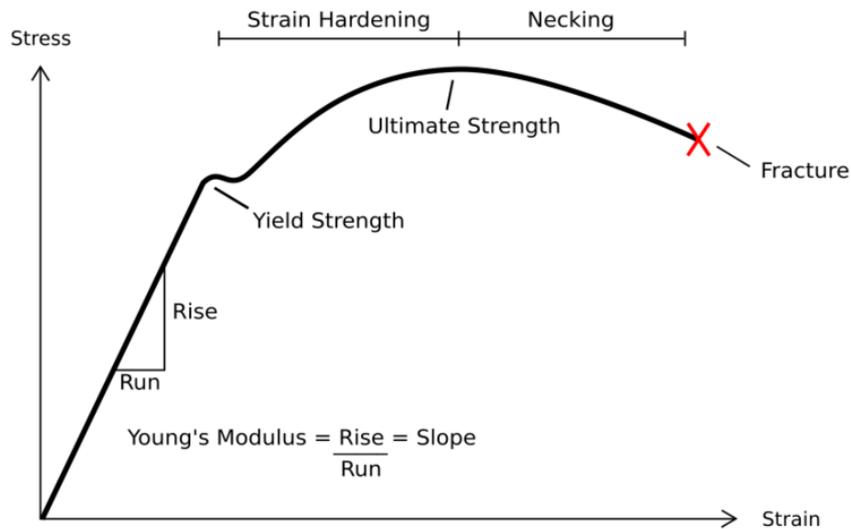


FIG. 1.1: Courbe contrainte – déformation typique d'un matériau ductile.

par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés «dislocations». De la limite d'élasticité à la contrainte ultime (*ultimate strength*), on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage (*strength hardening*). Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations. Enfin au-delà de la contrainte ultime, une striction se forme (*necking*) puis le matériau rompt.

La limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- les forces de cohésion inter-atomique : plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.
- la structure cristalline : les glissements — les déplacements des dislocations — se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité.
- les atomes étrangers bloquent les dislocations ; les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.
- les dislocations sont bloquées par les joints de grain ; plus il y a de joints de grain, donc plus les cristaux sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.
- les dislocations se bloquent entre elles ; plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage).

Ces facteurs dépendent entre autres de la température, donc la limite élastique dépend elle aussi de la température.

Les constantes élastiques peuvent être calculés au moyen de simulations moléculaires de type Monte Carlo. Ce rapport décrit les méthodes existantes et leur mise en œuvre dans des cas simples.

1.2 Cas de grandes déformations

Les grandes lignes de la théorie de l'élasticité sont décrites ici dans le cas général des grandes déformations [1]. Puis dans le paragraphe suivant, nous nous restreindrons au cas des petites déformations.

1.2.1 Champ de déplacement

Le mouvement d'un objet peut être décomposé en deux parties : un déplacement d'ensemble de l'objet et une déformation de l'objet (voir figure 1.2). Le déplacement d'ensemble consiste en une translation et/ou une rotation sans modification de la forme ou des dimensions de l'objet. La déformation implique un changement de la forme et/ou des dimensions de l'objet d'une configuration $\kappa_0(\mathcal{B})$ (dite initiale ou non déformée) vers une configuration $\kappa_t(\mathcal{B})$ (actuelle ou déformée).

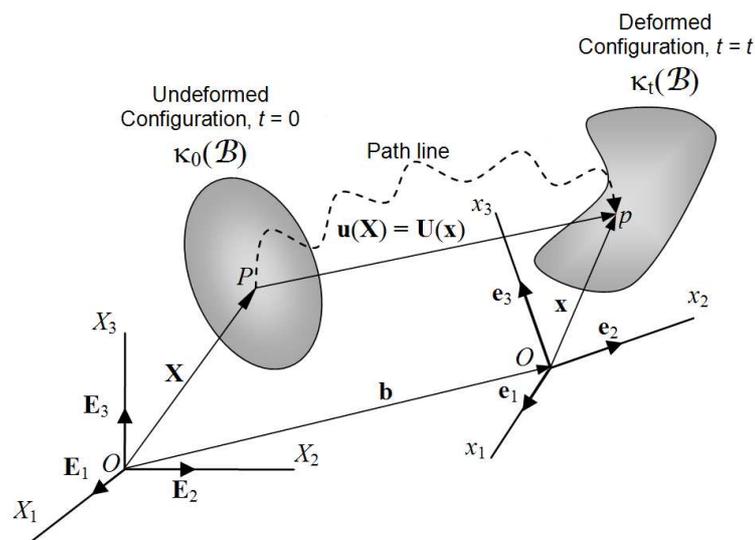


FIG. 1.2: Déformation d'un milieu continu.

Le vecteur joignant les positions d'une particule P dans la configuration initiale et dans la configuration déformée est appelé vecteur déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \sum_i u_i \cdot \mathbf{e}_i$ (dans la base de la configuration déformée - description lagrangienne) et $\mathbf{U}(\mathbf{x}, t) = \sum_J X_J \cdot \mathbf{E}_J$ (dans la base de la configuration initiale - description eulérienne). On notera pour la suite du rapport que les indices de sommation en minuscule i se rapportent à la configuration déformée ou courante tandis que les indices en majuscule J se rapportent à la configuration initiale.

Le champ de déplacement est un champ de vecteur de tous les vecteurs de déplacement de toutes les particules de l'objet. Généralement, le champ de déplacement est exprimé soit en fonction des coordonnées lagrangiennes soit en fonction des coordonnées eulériennes :

$$\begin{aligned} \text{soit } \mathbf{u}(\mathbf{X}, t) &= \mathbf{b}(\mathbf{X}, t) + \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} \\ \text{soit } \mathbf{U}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{x} - \mathbf{X}(\mathbf{x}, t) \end{aligned}$$

En posant $\alpha_{iJ} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}_J$, il vient $u_i = \alpha_{iJ} U_J$ ou $U_J = \alpha_{Ji} u_i$ (le symbole de sommation sur J ou i respectivement est omis, on applique la convention de sommation d'Einstein). $\underline{\underline{\alpha}}$ est la matrice de passage de la base initiale à la base actuelle.

Par souci de simplicité, on considère désormais que les configurations initiale et actuelle peuvent être superposées ($\mathbf{b} = \mathbf{0}$).

1.2.2 Tenseur gradient de déplacement

On peut dériver partiellement le vecteur de déplacement par rapport aux coordonnées dans la base initiale (\mathbf{X}), on obtient alors le tenseur gradient de déplacement $\nabla_{\mathbf{X}} \mathbf{u}$. Partant de $\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}$, la dérivation donne :

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{X}} \mathbf{u} &= \nabla_{\mathbf{X}} \mathbf{x} - \underline{\underline{\mathbf{I}}} \\ \nabla_{\mathbf{X}} \mathbf{u} &= \underline{\underline{\mathbf{F}}} - \underline{\underline{\mathbf{I}}} \\ \text{soit } \frac{\partial u_i}{\partial X_K} &= \frac{\partial x_i}{\partial X_K} - \delta_{iK} \\ \text{où } F_{iK} &= \frac{\partial x_i}{\partial X_K} \end{aligned}$$

$\underline{\underline{\mathbf{F}}}$ est le tenseur gradient de déformation (on parle aussi de matrice jacobienne). On remarque ici que les indices du tenseur $\underline{\underline{\mathbf{F}}}$ portent à la fois sur la configuration déformée (i) et sur la configuration initiale (K).

1.2.3 Tenseur gradient de déformation

Considérons une particule P de vecteur position $\mathbf{X} = X_J \mathbf{I}_J$ dans la configuration initiale (voir figure 1.3). Après déformation, la nouvelle position de la particule (indiquée par p dans la nouvelle configuration) est donnée par le vecteur position $\mathbf{x} = x_i \mathbf{e}_i$. Prenons un point Q voisin de P de vecteur position $\mathbf{X} + \Delta\mathbf{X} = (X_J + \Delta X_J) \mathbf{I}_J$. Dans la configuration déformée, la position de cette particule (q) est donnée par $\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}$. En supposant que les segments $\Delta\mathbf{X}$ et $\Delta\mathbf{x}$ sont très petits, il vient

$$d\mathbf{x} = d\mathbf{u} + d\mathbf{X} \quad (1.1)$$

où $d\mathbf{u}$ est le vecteur de déplacement relatif de Q par rapport à P dans la configuration déformée.

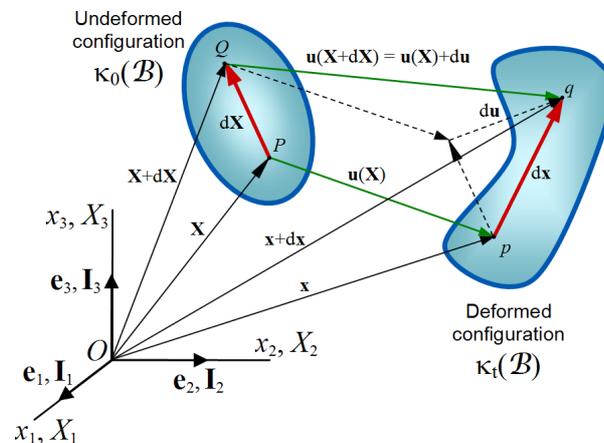


FIG. 1.3: Déformation d'un milieu continu.

En considérant un élément $d\mathbf{X}$ infinitésimal et en supposant que le champ de déplacement est continu, le vecteur de déplacement relatif peut être exprimé sous forme de série de Taylor :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{X} + d\mathbf{X}) &= \mathbf{u}(\mathbf{X}) + d\mathbf{u} \\ &\approx \mathbf{u}(\mathbf{X}) + \nabla_{\mathbf{X}} \mathbf{u} \cdot d\mathbf{X} \end{aligned}$$

De l'équation 1.1, il vient donc :

$$\begin{aligned} d\mathbf{x} &= (\underline{\mathbf{I}} + \nabla_{\mathbf{X}}\mathbf{u})d\mathbf{X} \\ d\mathbf{x} &= \underline{\mathbf{F}} d\mathbf{X} \end{aligned} \quad (1.2)$$

1.2.4 Tenseur de déformation

Le tenseur gradient de déformation dépend de la configuration initiale et de la configuration déformée (indices i et K). En pratique, il est préférable de disposer d'un tenseur de déformation que ne dépendent que de la configuration initiale ou que de la configuration déformée. Par exemple, le tenseur de Cauchy-Green droit s'écrit $\underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{F}}^T \underline{\mathbf{F}}$, soit $C_{IJ} = F_{kI} F_{kJ}$ et ne dépend que de la configuration initiale. Le tenseur de Cauchy-Green gauche $\underline{\mathbf{B}} = \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{F}}^T$ ne dépend que de la configuration déformée. Afin de mesurer la déformation par rapport à l'état de référence, le tenseur principalement utilisé est le tenseur de Green-Lagrange :

$$\underline{\mathbf{E}} = \frac{1}{2}(\underline{\mathbf{C}} - \underline{\mathbf{I}}) = \frac{1}{2}(\underline{\mathbf{F}}^T \underline{\mathbf{F}} - \underline{\mathbf{I}}) \quad (1.3)$$

1.2.5 Tenseur de contrainte

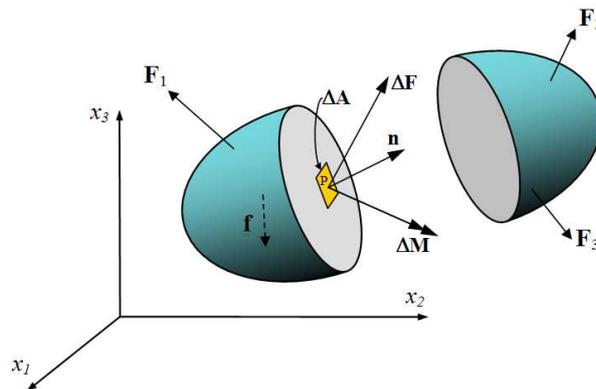


FIG. 1.4: Forces au sein d'un objet.

Considérons un objet subissant des forces surfaciques \mathbf{F} et des forces volumiques \mathbf{f} et divisé en deux par un plan imaginaire (voir figure 1.4). Un élément de surface ΔA autour de P et de vecteur normal \mathbf{n} subit une force résultante $\Delta \mathbf{F}$. Si ΔA est infiniment petit, le rapport $\Delta \mathbf{F} / \Delta A$ devient $d\mathbf{F} / dA$. Le vecteur $d\mathbf{F} / dA$ est

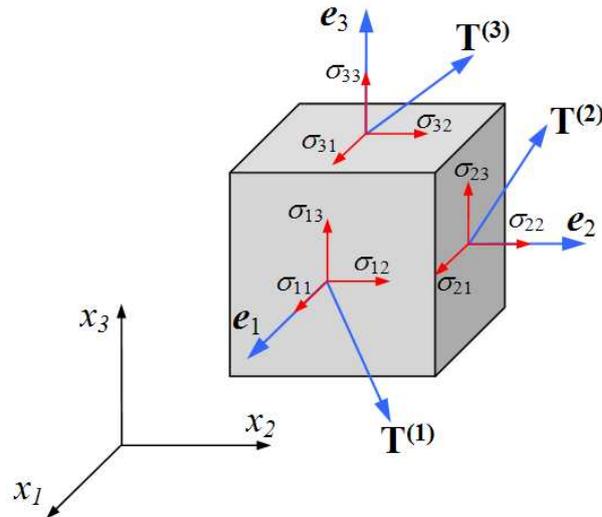


FIG. 1.5: Composantes du tenseur des contraintes.

par définition le vecteur de contrainte $\mathbf{T}^{(n)}$ au point P associé au plan de vecteur normal \mathbf{n} :

$$\mathbf{T}^{(n)} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{F}}{\Delta A} = \frac{d\mathbf{F}}{dA}$$

Le vecteur de contrainte $\mathbf{T}^{(n)}$ n'est pas nécessairement colinéaire à \mathbf{n} et peut donc être scindé en trois composantes.

L'état de contrainte en un point peut être défini par tous les vecteurs de contrainte $\mathbf{T}^{(n)}$ associés à tous les plans qui intersectent ce point. On se satisfait dans la pratique de la connaissance des vecteurs de contrainte associés aux plans orthogonaux de vecteurs normaux \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 et \mathbf{e}_3 . La décomposition des vecteurs de contrainte $\mathbf{T}^{(e_1)}$, $\mathbf{T}^{(e_2)}$ et $\mathbf{T}^{(e_3)}$ selon les directions des axes de coordonnées cartésiennes constitue le tenseur de Cauchy (voir figure 1.5) :

$$\mathbf{T}^{(e_1)} = \sigma_{11}\mathbf{e}_1 + \sigma_{12}\mathbf{e}_2 + \sigma_{13}\mathbf{e}_3$$

$$\mathbf{T}^{(e_2)} = \sigma_{21}\mathbf{e}_1 + \sigma_{22}\mathbf{e}_2 + \sigma_{23}\mathbf{e}_3$$

$$\mathbf{T}^{(e_3)} = \sigma_{31}\mathbf{e}_1 + \sigma_{32}\mathbf{e}_2 + \sigma_{33}\mathbf{e}_3$$

Le tenseur de Cauchy $\mathbf{T}^{(e_i)} = \sigma_{ij}\mathbf{e}_j$ est symétrique et dépend de la configuration courante ou déformée. Or comme le tenseur de déformation $\underline{\underline{\mathbf{E}}}$ ne dépend que de la configuration initiale, il faut également définir le tenseur des contraintes par

rapport à la configuration initiale. Ce tenseur est le tenseur Piola-Kirchhoff 2 :

$$\underline{\underline{\mathbf{S}}} = J \underline{\underline{\mathbf{F}}}^{-1} \underline{\underline{\mathbf{T}}}(\underline{\underline{\mathbf{F}}}^T)^{-1}$$

où J est le jacobien (déterminant de la matrice jacobienne donc $J = \det \underline{\underline{\mathbf{F}}}$).

1.2.6 Densité d'énergie de déformation et modules élastiques

La densité d'énergie de déformation W peut être reliée au tenseur de contrainte :

$$\frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{\mathbf{E}}}} = \underline{\underline{\mathbf{S}}}$$

Le développement de la densité d'énergie de déformation en série de Taylor conduit à (sommations implicites) :

$$\begin{aligned} W(\underline{\underline{\mathbf{E}}}) &= W_0 + \left(\frac{\partial W}{\partial E_{IJ}} \right)_0 \cdot E_{IJ} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial E_{IJ} \partial E_{KL}} \right)_0 \cdot E_{IJ} \cdot E_{KL} + \dots \\ &= W_0 + (S_{IJ})_0 \cdot E_{IJ} + \frac{1}{2} C_{IJKL} \cdot E_{IJ} \cdot E_{KL} + \dots \end{aligned}$$

où $(S_{IJ})_0$ sont les contraintes à l'état non déformé et C_{IJKL} sont les modules élastiques (les composantes du tenseur de raideur). Enfin la loi de Hooke généralisée est :

$$S_{IJ} = C_{IJKL} \cdot E_{KL}$$

1.3 Cas des petites déformations

Lorsqu'on étudie de petites déformations, les équations vues à l'étape précédente se simplifient notablement. En effet, si les déformations sont très petites, on peut confondre sans dommages la configuration initiale et la configuration déformée (on ne distingue plus les indices en minuscule et les indices en majuscule). Ainsi le tenseur de déformation

$$\underline{\underline{\mathbf{E}}} = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}}^T \mathbf{u} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u} + \nabla_{\mathbf{x}}^T \mathbf{u} \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u})$$

se linéarise en négligeant le terme de second ordre $\nabla_{\mathbf{x}}^T \mathbf{u} \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}$:

$$\underline{\underline{\mathbf{E}}} \approx \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}}^T \mathbf{u} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}),$$

le tenseur des déformations linéarisées ¹ est :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

De la même manière, sachant que $\underline{\underline{\mathbf{F}}} \approx \underline{\underline{\mathbf{I}}}$ et donc que $J \approx 1$, le tenseur de contrainte (Piola Kirchhoff 2 dans le cas des grandes déformations) se résume simplement au tenseur de Cauchy : $\underline{\underline{\mathbf{S}}} \approx \underline{\underline{\mathbf{T}}} \doteq \underline{\underline{\boldsymbol{\sigma}}}$

Les composantes C_{ijkl} du tenseur de raideur $\underline{\underline{\underline{\mathbf{C}}}}$ s'écrivent simplement

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \\ \sigma_{ij} &= C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \end{aligned} \quad (1.4)$$

L'énergie interne d'un solide sous contrainte infinitésimale est

$$E(V, \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j=1}^3 (\sigma_{ij})_0 \varepsilon_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \quad (1.5)$$

où V_0 , $(\sigma_{ij})_0$ et $E(V_0, 0)$ sont le volume, les contraintes et l'énergie du cristal non déformé.

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte, ces tenseurs de rang 2 (3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1), c'est-à-dire des vecteurs-colonne). De même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$) peut

¹Dans le cas d'un cristal, on notera qu'en pratique le calcul de $\underline{\underline{\mathbf{E}}}$ est particulièrement aisé puisque, d'après l'équation 1.2, il vient $\underline{\underline{\mathbf{F}}} = \underline{\underline{\mathbf{h}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{h}_0}}^{-1}$ où $\underline{\underline{\mathbf{h}}}$ est le tenseur métrique du système

être réduit en un tenseur de rang 2 (6×6). L'expression 1.4 se simplifie alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2 \varepsilon_{23} \\ 2 \varepsilon_{31} \\ 2 \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Enfin, comme il est d'usage dans la littérature, nous utilisons la notation de Voigt qui convertit les 2-uplets i, j en un 1-uplet k : 11=1, 22=2, 33=3, 23=4, 31=5 et 12=6. L'équation 1.6 devient :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2 \varepsilon_4 \\ 2 \varepsilon_5 \\ 2 \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

$$\text{soit } \underline{\underline{\sigma}}^v = \underline{\underline{C}}^v \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^v$$

On prendra bien garde à la notation utilisée, en effet, il existe également la notation de Mandel. Selon la notation utilisée, les expressions des tenseurs de raideur $\underline{\underline{C}}$, de souplesse $\underline{\underline{S}}$ et des vecteurs contrainte et déformation ne sont pas les mêmes [2].

Le tenseur $\underline{\underline{C}}$ est symétrique ($C_{ij} = C_{ji}$) et l'énergie interne (eq. 1.5) se résume à :

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0 \underline{\underline{\sigma}}_0^{vT} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^v + \frac{V_0}{2} \underline{\underline{\varepsilon}}^{vT} \cdot \underline{\underline{C}}^v \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^v \quad (1.8)$$

Ces deux équations (1.7 et 1.8) sont à la base des deux méthodes de calcul des constantes élastiques par réponse linéaire.

1.4 Expressions du tenseur de raideur

Suivant la symétrie du cristal, certaines constantes élastiques sont nulles. Dans ce paragraphe sont reportés les tenseurs de raideur correspondant à chaque groupe ponctuel de symétrie. Il est clair qu'un des critères pour valider les méthodes de calcul des constantes élastiques sera de vérifier que les constantes nulles en théorie le sont aussi numériquement. Dans le tableau 1.1 sont reportés pour chaque système cristallin et groupe de symétrie l'expression du tenseur de raideur.

TAB. 1.1: Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal

Système cristallin	Grp ponctuel de symétrie	Tenseur de raideur
Cubique	23	C_{11} C_{12} C_{12} 0 0 0
	$m\bar{3}$	C_{11} C_{12} 0 0 0
	432	C_{11} 0 0 0
	$\bar{4}3m$	C_{44} 0 0
	$m\bar{3}m$	C_{44} 0
Hexagonal	6	C_{11} C_{12} C_{13} 0 0 0
	$\bar{6}$	C_{11} C_{13} 0 0 0
	6/m	C_{33} 0 0 0
	622	C_{44} 0 0
	6mm	C_{44} 0
	$\bar{6}2m$	C_{66}
Trigonal (rhomboédrique)	32	C_{11} C_{12} C_{13} C_{14} 0 0
	3m	C_{11} C_{13} $-C_{14}$ 0 0
	$\bar{3}m$	C_{33} 0 0 0
		C_{44} 0 0
		C_{44} C_{14} $\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$
	C_{11} C_{12} C_{13} C_{14} C_{15} 0	
	C_{11} C_{13} $-C_{14}$ $-C_{15}$ 0	
	C_{33} 0 0 0	
	C_{44} 0 $-C_{15}$	
	C_{44} C_{14} $\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	

Suite sur la page suivante

TAB. 1.1 – suite de la page précédente

Système cristallin	Groupe ponctuel de symétrie	Tenseur de raideur
Tétragonal (quadratique)	422 4mm $\bar{4}2m$ 4/mmm	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$
	4 $\bar{4}$ 4/m	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$
Orthorhombique	222 mm2 mmm	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$
Monoclinique	2 m 2/m	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & C_{46} \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$
Triclinique	1 $\bar{1}$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$

Chapitre 2

Méthodes de calcul des constantes élastiques C_{ij}

Quatre grandes méthodes existent dans la littérature pour calculer les constantes élastiques d'un solide. Deux d'entre elles entrent dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire et découlent directement des équations 1.7 et 1.8 que nous avons détaillées plus haut. Les deux autres méthodes sont basées sur le calcul des fluctuations de certaines grandeurs.

2.1 Théorie de la réponse linéaire : calcul de l'énergie élastique

Nous avons vu plus haut que l'énergie d'un cristal sous contrainte peut s'écrire :

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0 \underline{\underline{\sigma}}_0^{vT} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}^v + \frac{V_0}{2} \underline{\underline{\epsilon}}^{vT} \cdot \underline{\underline{\underline{C}}}^v \cdot \underline{\underline{\epsilon}}^v$$

En imposant une déformation choisie, nous pouvons déterminer les constantes élastiques du matériau. Par exemple, dans le cas d'un matériau cubique, on peut imposer une distortion $\underline{\underline{\mathbf{F}}}_t$ telle que le volume reste constant ($\det \underline{\underline{\mathbf{F}}}_t = 1$). Cette

2.1. THÉORIE DE LA RÉPONSE LINÉAIRE : CALCUL DE L'ÉNERGIE ÉLASTIQUE

- 18/42

distortion est dite tétragonale :

$$\underline{\underline{\mathbf{F}_t}} = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix}$$

Le tenseur des déformations linéarisées $\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}_t}}$ s'écrit alors :

$$\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}_t}} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\delta \end{pmatrix}$$

Cette fois, la condition sur le volume revient à $\text{Tr } \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}_t}} = 0$

On obtient alors :

$$E_t(V) = E(V_0, 0) + V_0 (\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3)_0 \delta + \frac{V_0}{2!} [6(C_{11} - C_{12}) \delta^2]$$

On pose usuellement $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ d'où

$$E_t(V) = E(V_0, 0) + V_0 (\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3)_0 \delta + 6V_0 C' \delta^2$$

De la même manière, on peut imposer des distortions orthorhombique :

$$\underline{\underline{\mathbf{F}_o}} = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \iff \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}_o}} = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

ce qui donne :

$$E_o = E(V_0, 0) + V_0 (\sigma_6)_0 \delta + 2V_0 C_{44} \delta^2$$

ou des distortions isotropes (qui cette fois ne conservent pas le volume) :

$$\underline{\underline{\mathbf{F}_i}} = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \iff \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}_i}} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

On pose usuellement

$$B = -V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

ce qui donne ¹ :

$$\begin{aligned} E_i &= E(V_0, 0) + V_0 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)_0 \delta + \frac{9}{2} V_0 B \delta^2 \\ &= E(V_0, 0) + 3 V_0 P_0 \delta + \frac{9}{2} V_0 B \delta^2 \end{aligned}$$

A partir des courbes reliant l'énergie du système au paramètre δ pour chacune des trois distortions proposées, on peut accéder aux valeurs des constantes élastiques du matériau.

2.2 Théorie de la réponse linéaire : calcul du tenseur des contraintes

L'équation 1.7 relie chacune des composantes du tenseur des contraintes à une combinaison linéaire des composantes du tenseur des déformations. En conséquence, si nous avons accès au tenseur des contraintes, nous pouvons en déduire les valeurs des constantes élastiques. Par exemple, dans le cas d'un matériau cubique, si nous imposons un allongement selon x (seul ε_1 est non nul), nous avons :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \iff \begin{cases} \sigma_1 = C_{11} \cdot \varepsilon_1 \\ \sigma_2 = C_{12} \cdot \varepsilon_1 \\ \sigma_3 = C_{12} \cdot \varepsilon_1 \\ \sigma_4 = 0 \\ \sigma_5 = 0 \\ \sigma_6 = 0 \end{cases}$$

De même, en imposant une distortion telle que ε_6 est non nul, on obtient :

¹En sachant que la pression hydrostatique P est égale à $\frac{1}{3} \text{Tr } \underline{\sigma}$

$$\begin{cases} \sigma_1 = 0 \\ \sigma_2 = 0 \\ \sigma_3 = 0 \\ \sigma_4 = 0 \\ \sigma_5 = 0 \\ \sigma_6 = 2 C_{44} \cdot \varepsilon_6 \end{cases} \quad (2.1)$$

2.3 Méthode de fluctuations proposée par Squire

Born et Huang [3] ont proposé une première méthode de calcul des constantes élastiques dans le cas de cristaux parfaits à 0 K. Puis Squire et al. [4] ont étendu la méthode à des températures non nulles.

Succinctement, les constantes élastiques peuvent être calculées à partir de la fonction de partition du système (que l'on ne déforme pas) :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)$$

où $A = -kT \ln(Z)$ est l'énergie libre de Helmholtz et Z est la fonction de partition du système :

$$Z = \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \int \dots \int dx^1 \dots dx^m \exp \left(-\frac{\sum_{i,j} \phi(r_{ij})}{k_B T} \right)$$

où m est la masse des particules, N est le nombre de particules, T est la température du système et $\phi(r_{ij})$ est l'énergie d'interaction entre les particules i et j .

Après un rapide calcul, il vient :

$$\begin{aligned} C_{ijkl} = & \frac{1}{VkT} \times \\ & \left\{ \left\langle \sum_{p,q} \frac{\phi'}{r} (x_i^p - x_i^q) \cdot (x_j^p - x_j^q) \right\rangle \cdot \left\langle \sum_{p,q} \frac{\phi'}{r} (x_k^p - x_k^q) \cdot (x_l^p - x_l^q) \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \left[\sum_{p,q} \frac{\phi'}{r} (x_i^p - x_i^q) \cdot (x_j^p - x_j^q) \right] \cdot \left[\sum_{p,q} \frac{\phi'}{r} (x_k^p - x_k^q) \cdot (x_l^p - x_l^q) \right] \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{p,q} \frac{\phi''}{r^2} (x_i^p - x_i^q) \cdot (x_j^p - x_j^q) \cdot (x_k^p - x_k^q) \cdot (x_l^p - x_l^q) \right\rangle \\
 & - \frac{1}{V} \left\langle \sum_{p,q} \frac{\phi'}{r^3} (x_i^p - x_i^q) \cdot (x_j^p - x_j^q) \cdot (x_k^p - x_k^q) \cdot (x_l^p - x_l^q) \right\rangle \\
 & + \frac{2NkT}{V} \delta_{il} \delta_{jk}
 \end{aligned}$$

où x_i^p sont les 3 coordonnées x , y et z de la particule p , et ϕ' et ϕ'' sont les dérivées première et seconde de l'énergie d'interaction entre les particules p et q .

Le terme entre accolades est un terme de fluctuations. La somme des termes des lignes 3 et 4 de l'équation constitue le terme de Born, enfin le dernier terme correspond à la contribution cinétique.

Dans le cas d'un matériau cubique, les constantes élastiques indépendantes se résument à :

$$\begin{aligned}
 C_{11} & = \frac{1}{VkT} \left\{ \left\langle \sum \frac{\phi'}{r} \Delta x^2 \right\rangle^2 - \left\langle \left[\sum \frac{\phi'}{r} \Delta x^2 \right]^2 \right\rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi''}{r^2} \Delta x^4 \right\rangle - \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi'}{r^3} \Delta x^4 \right\rangle \\
 & + \frac{2NkT}{V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{12} & = \frac{1}{VkT} \left\{ \left\langle \sum \frac{\phi'}{r} \Delta x^2 \right\rangle \left\langle \sum \frac{\phi'}{r} \Delta y^2 \right\rangle \right. \\
 & \left. - \left\langle \left[\sum \frac{\phi'}{r} \Delta x^2 \right] \cdot \left[\sum \frac{\phi'}{r} \Delta y^2 \right] \right\rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi''}{r^2} \Delta x^2 \Delta y^2 \right\rangle - \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi'}{r^3} \Delta x^2 \Delta y^2 \right\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{44} & = \frac{1}{VkT} \left\{ \left\langle \sum \frac{\phi'}{r} \Delta x \Delta y \right\rangle^2 - \left\langle \left[\sum \frac{\phi'}{r} \Delta x \Delta y \right]^2 \right\rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi''}{r^2} \Delta x^2 \Delta y^2 \right\rangle - \frac{1}{V} \left\langle \sum \frac{\phi'}{r^3} \Delta x^2 \Delta y^2 \right\rangle \\
 & + \frac{NkT}{V}
 \end{aligned}$$

2.4 Méthode de fluctuations proposée par Parinello et Rahman

Parinello et Rahman [5] ont montré que le tenseur de raideur d'un système anisotrope peut être calculé à partir des fluctuations du tenseur de déformation :

$$S_{ijkl} = \frac{\langle V \rangle}{kT} (\langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle - \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{kl} \rangle)$$

où $\underline{\underline{S}}$ est le tenseur de souplesse qui est l'inverse du tenseur de raideur $\underline{\underline{C}}$. Écrit en notation de Voigt [2], le tenseur de souplesse se résume à

$$\begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1212} & S_{1133} & 2S_{1123} & 2S_{1113} & 2S_{1112} \\ & S_{2222} & S_{2233} & 2S_{2223} & 2S_{2213} & 2S_{2212} \\ & & S_{3333} & 2S_{3323} & 2S_{3313} & 2S_{3312} \\ & & & 4S_{2323} & 4S_{2313} & 4S_{2312} \\ & & & & 4S_{1313} & 4S_{1312} \\ & & & & & 4S_{1212} \end{bmatrix}$$

Chapitre 3

Validation et application au cas de l'Argon fcc

Les quatre méthodes présentées dans le chapitre précédent sont appliquées dans un premier temps au cas de l'argon solide à 60 K qui a une structure fcc. Le tenseur de raideur possède donc trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Dans la suite de ce chapitre, nous prendrons comme constantes élastiques de référence celles obtenues par Squire et al. [4] :

$$C_{11} = 2,28 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 1,31 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 1,44 \text{ GPa}$$

Les simulations moléculaires sont réalisées avec le code GIBBS. L'énergie d'interaction entre deux atomes d'argon est représentée par un potentiel Lennard-Jones 6-12 ($\sigma_{Ar} = 3,4 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{Ar} = 119K$) et le système est constitué de 500 particules ($5 \times 5 \times 5$ mailles élémentaires).

Un première simulation à 60 K et 1 atm (ensemble NPT) du système a permis d'obtenir le paramètre de maille de l'argon : $a = 5,3867 \text{ \AA}$ et la densité : $\rho = 1697,6 \text{ kg.m}^{-3}$. Ces valeurs se comparent bien aux valeurs expérimentales [6] : $5,3927 \text{ \AA}$ et $1691,9 \text{ kg.m}^{-3}$ respectivement. Cet état constitue l'état non contraint

du matériau. On déduit également le tenseur métrique du matériau non contraint :

$$\mathbf{h}_0 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$$

De même, nous avons calculé les propriétés de l'argon à 0 K. Nous obtenons $a = 5,2725 \text{ \AA}$ et $\rho = 1810,3 \text{ kg.m}^{-3}$, les valeurs expérimentales étant $a_{exp} = 5,3112 \text{ \AA}$ et $\rho_{exp} = 1771,0 \text{ kg.m}^{-3}$ [6]. Le champ de force que nous utilisons sous-estime donc légèrement le paramètre de maille et donc le volume de la maille élémentaire.

3.1 Préliminaire : aspects numériques du calcul du tenseur des contraintes

Du point de vue numérique, le calcul du tenseur de contraintes de Cauchy est identique au calcul de la pression isostatique. La pression isostatique est calculée dans le code GIBBS par le biais du Viriel :

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

avec

$$\vec{f}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdot \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=r_{ij}}$$

Pour le calcul du tenseur de contraintes, l'équation devient [7, 8] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{NkT}{V} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i<j} f_{ij}^{\beta} \cdot r_{ij}^{\alpha} \right\rangle$$

où r_{ij}^{α} est la composante selon α du vecteur intermoléculaire \vec{r}_{ij} et f_{ij}^{β} est la composante selon β de la force intermoléculaire \vec{f}_{ij} . L'implantation du calcul du tenseur de contrainte dans le code GIBBS a donc été très rapide.

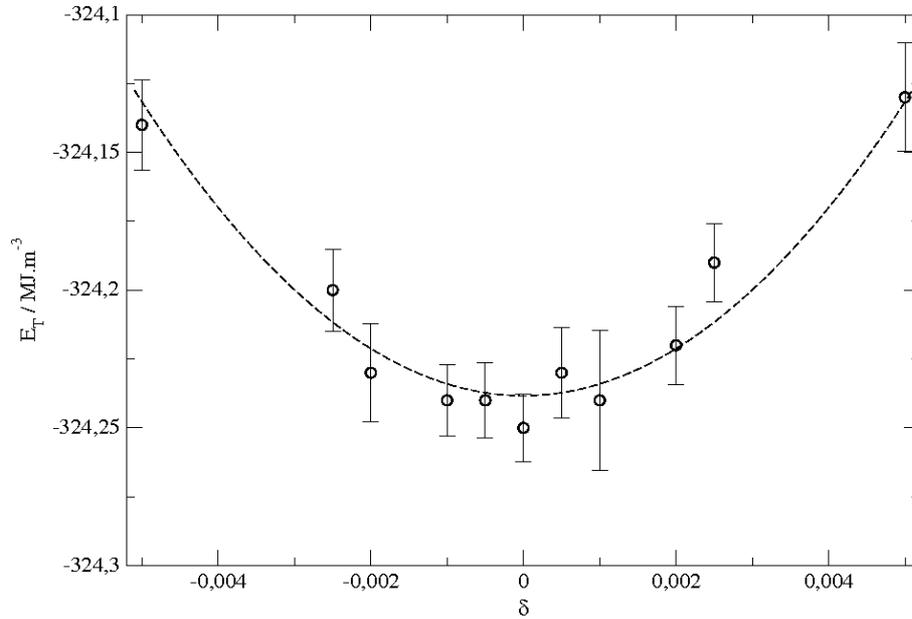


FIG. 3.1: Courbe énergie-déformation de l'argon à 60 K pour une déformation tétragonale.

3.2 Calcul de l'énergie élastique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette méthode est utilisée lors de simulations *ab initio* (de métaux par exemple). Ces simulations sont réalisées à 0 K (c'est-à-dire que l'énergie du système est déterminée sans incertitude). Au contraire, nos simulations sont réalisées à des températures non nulles donc avec une incertitude statistique.

Partant de la structure non contrainte, nous appliquons une distortion tétragonale ($\delta < 1\%$). La symétrie de la maille élémentaire devient tétragonale. Nous réalisons ensuite une simulation NVT du solide étiré où seules les positions atomiques sont relaxées. L'évolution de l'énergie du système est alors :

$$E_T = \frac{E_t(V)}{V_0} - (\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3)_0 \cdot \delta = \frac{E(V, 0)}{V_0} + 6C'\delta^2$$

Ainsi on s'attend à observer une évolution quadratique de la grandeur E_T en fonction de δ . Les résultats de simulation sont reportés sur la figure 3.1. La grandeur E_T présente bien une forme parabolique mais l'incertitude sur les valeurs de l'énergie est très importante malgré des simulations de 350 millions de mouvements. De l'interpolation, on peut déduire $C' = 0,71 \pm 0,14$ GPa.

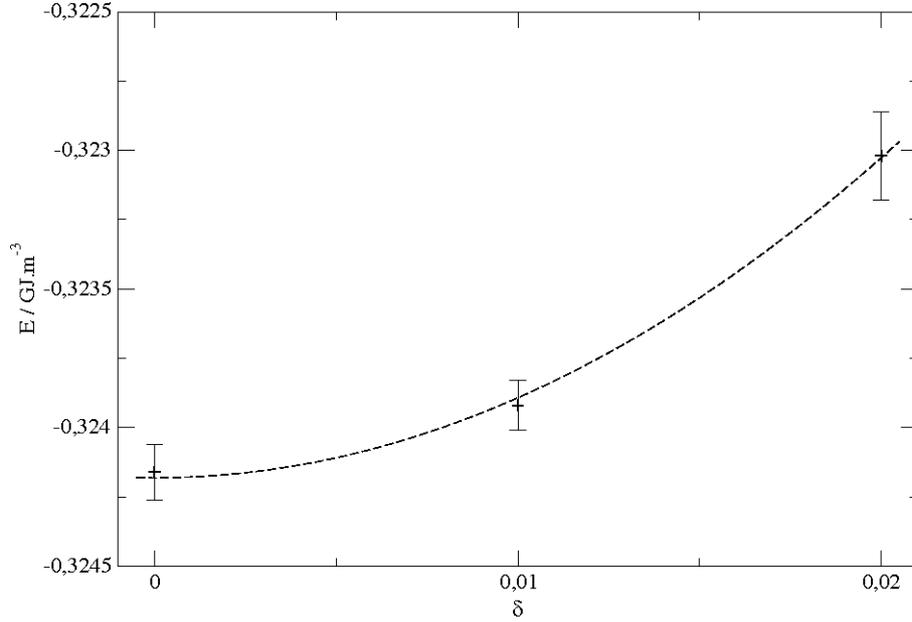


FIG. 3.2: Courbe énergie-déformation de l'argon à 60 K pour une déformation orthorhombique.

En appliquant une distortion orthorhombique, la grandeur E_O

$$\frac{E_o(V)}{V_0} - (\sigma_6)_0 \cdot \delta$$

(la contrainte σ_6 est nulle à l'équilibre) obtenue est parabolique (voir figure 3.2) et on déduit $C_{44} = 1,44 \pm 0,11$ GPa.

De la même manière, nous réalisons une distortion isotrope. L'énergie du système

$$\frac{E_i(V)}{V_0} = \frac{E(V, 0)}{V_0} + 3P_0\delta + \frac{9}{2}B\delta^2$$

est ensuite reportée en fonction de la valeur de δ pour chacune des valeurs de δ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3.3. Nous interpolons ensuite la portion de parabole et nous obtenons : $P_0 = 171,6 \pm 0,5$ MPa et $B = 1,60 \pm 0,10$ GPa. La valeur de B est conforme à la valeur attendue et nous déduisons $C_{11} = 2,56$ GPa et $C_{12} = 1,13$ GPa. Toutefois la valeur de P_0 interpolée est notablement différente de la valeur théorique qui est $1,013 \cdot 10^5$ Pa. Pour essayer de comprendre cet écart, nous avons reporté sur la figure 3.4 l'évolution de la pression en fonction du volume du système. Autour de $\delta = 0$, l'évolution est linéaire et la pression s'annule bien en $\delta \approx 0$. Nous pouvons facilement calculer $B = -V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1,64 \pm 0,07$ GPa. Les deux méthodes donnent des valeurs de

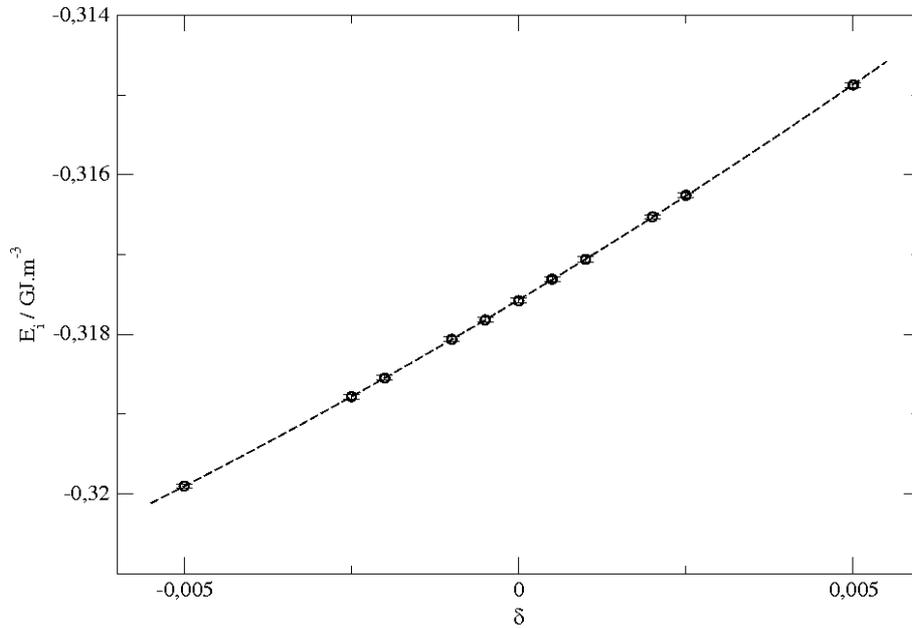


FIG. 3.3: Courbe énergie-déformation de l'argon à 60 K pour une déformation isotrope

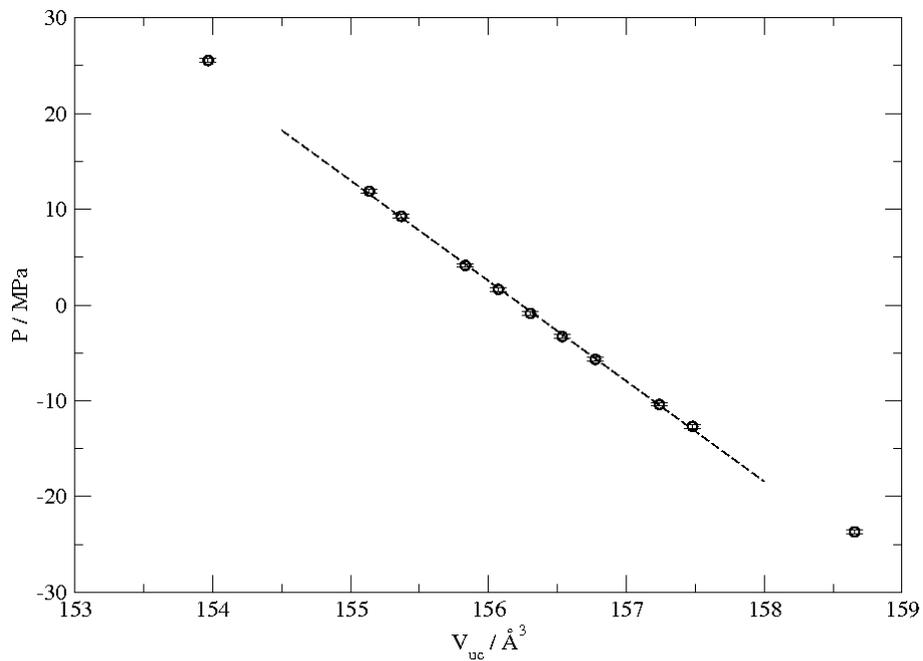


FIG. 3.4: Courbe pression-volume de l'argon à 60 K pour une déformation isotrope

B très proches. Il est possible que la valeur élevée de P_0 soit due à des artefacts numériques d'interpolation.

3.3 Calcul du tenseur des contraintes

Application directe des déformations proposées au paragraphe 2.2 Nous avons vu précédemment que si la déformation est telle que seul ε_1 est non nul, les contraintes σ_1 et σ_2 sont proportionnelles à ε_1 et les constantes de proportionnalité sont respectivement C_{11} et C_{12} .

Partant de la structure non contrainte, nous étirons légèrement le système d'un facteur $(1 + \delta)$, les dimensions d'une maille élémentaire sont donc désormais $\{(1 + \delta)a, a, a\}$, c'est-à-dire que le tenseur métrique vaut :

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} a \cdot (1 + \delta) & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$$

Puis nous laissons le système relaxer (seules les positions atomiques sont relaxées, c'est une simulation NVT). Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les valeurs moyennes de chacune des composantes du tenseur de contrainte et en particulier σ_1 et σ_2 . L'ensemble est ensuite répété pour une autre valeur de δ .

Les résultats de simulation sont reportés sur la figure 3.5. Les composantes σ_4 , σ_5 et σ_6 sont bien nulles (à ± 2 bars) pour $\varepsilon_1 \neq 0$. Les composantes σ_2 et σ_3 sont égales aux incertitudes près et nous obtenons bien des relations linéaires entre σ_1 , σ_2 , σ_3 et ε_1 , desquelles nous déduisons :

$$C_{11} = 2,46 \pm 0,06 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 1,34 \pm 0,05 \text{ GPa}$$

Pour déterminer C_{44} , nous plions légèrement l'angle γ (entre \vec{a} et \vec{b} et valant initialement $\frac{\pi}{2}$) d'un facteur $(1 + \delta)$, la maille élémentaire n'est alors plus orthogonale. Le tenseur métrique s'écrit :

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} a & a \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & a \sin(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$$

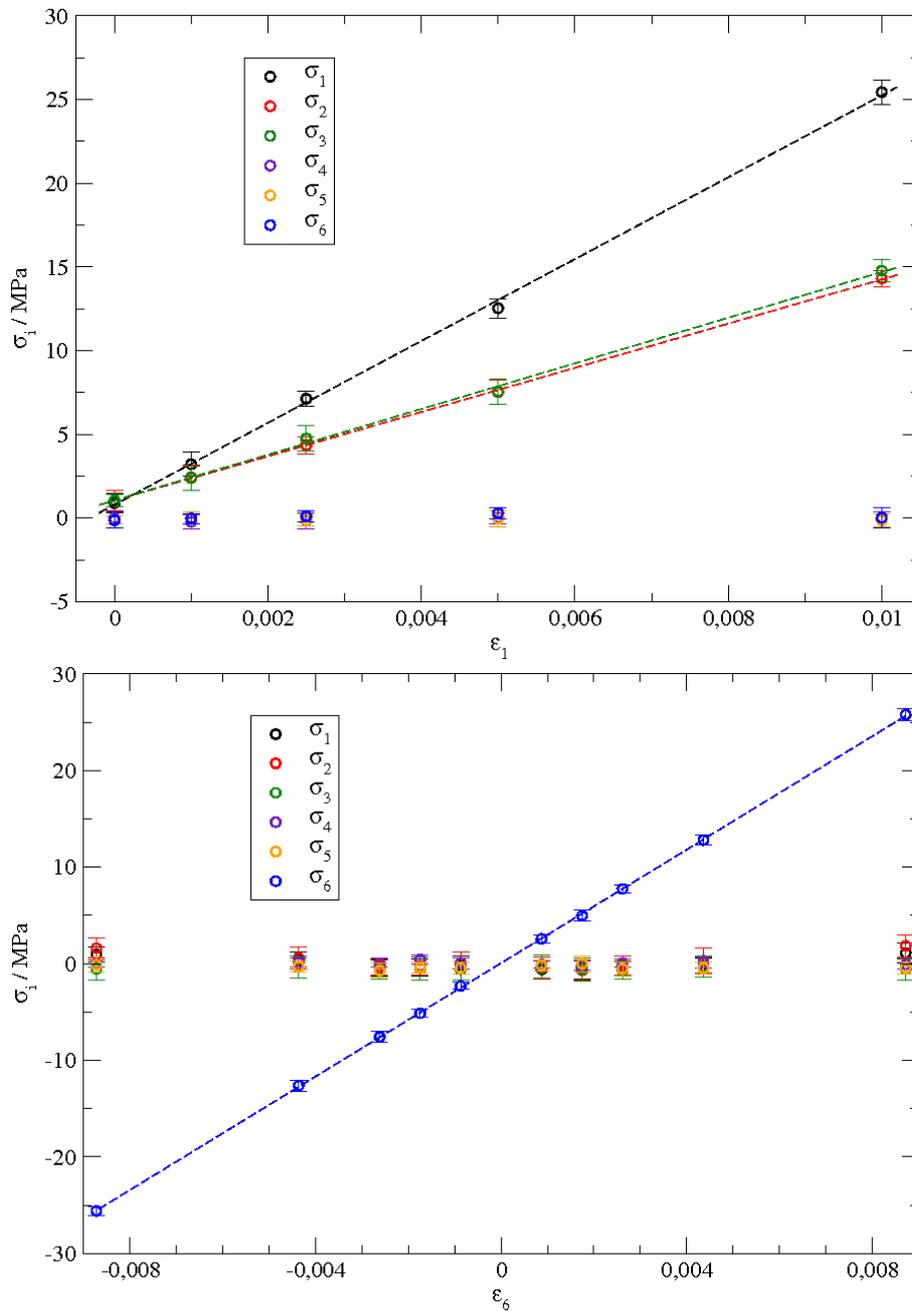


FIG. 3.5: Courbes contrainte - déformation de l'argon solide à 60 K

et la matrice de passage de l'état non contraint à l'état contraint s'écrit :

$$\underline{\underline{\mathbf{F}}} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} \cos(\gamma) & 0 \\ \frac{1}{2} \cos(\gamma) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

et ε_6 vaut $\frac{1}{2} \cos(\gamma)$. Nous remarquons sur la figure 3.5 que seule la composante σ_6 n'est pas nulle conformément à ce qui est attendu et nous déduisons : $C_{44} = 1,47 \pm 0,01$ GPa

Astuce numérique Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le calcul du tenseur de contraintes lors d'une distortion de l'axe x permet d'accéder à deux des trois constantes élastiques. Dans un cas plus général, le tenseur de contraintes étant constitué de six composantes, il est possible de déterminer jusqu'à six composantes de $\underline{\underline{\sigma}}$ en appliquant une seule distortion et donc de calculer jusqu'à six constantes élastiques.

Par exemple, dans le cas de l'argon fcc, nous pouvons accéder aux trois constantes élastique en appliquant une seule distortion (qui de plus n'est pas unique).

$$\underline{\underline{\mathbf{F}}} = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}$$

Cette distortion revient à plier l'angle γ ($= \arccos(2\delta)$) et à étirer l'axe z . On a alors :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= C_{12}\delta \\ \sigma_2 &= C_{12}\delta \\ \sigma_3 &= C_{11}\delta \\ \sigma_4 &= 0 \\ \sigma_5 &= 0 \\ \sigma_6 &= 2C_{44}\delta \end{aligned}$$

Le résultat des 6 simulations (une par valeur de δ) est reporté sur la figure 3.6. Par ailleurs, nous avons vérifié que $\sigma_1 = \sigma_2$ et que les deux autres composantes

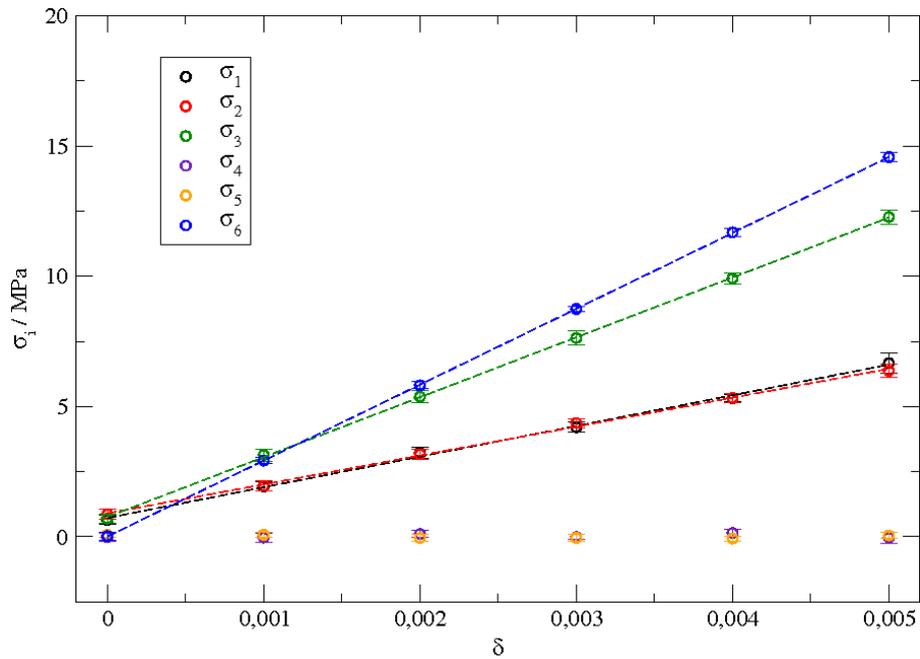


FIG. 3.6: Composantes du tenseur de contraintes σ_i en fonction de δ .

σ_4 et σ_5 du tenseur de contraintes sont nulles à $\pm 0,7$ bar.

Les constantes élastiques déduites de la figure 3.6 sont :

$$C_{11} = 2,30 \pm 0,03 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 1,15 \pm 0,05 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 1,458 \pm 0,004 \text{ GPa}$$

3.4 Application de la méthode de Squire et al.

La méthode proposée par Squire et al. [4] a nécessité peu de travail concernant son implantation dans le code GIBBS. De plus, cette méthode présente un avantage majeur : elle fournit en une seule simulation NVT l'ensemble des constantes élastiques. Toutefois, cette méthode étant basée sur un calcul de fluctuations, elle nécessite d'effectuer une simulation notablement plus longue ($\sim 200 \cdot 10^6$ pas MC). Nous avons donc réalisé une simulation NVT de l'argon fcc à 60 K dans l'état non contraint. Les résultats de cette simulation sont reportés dans le tableau 3.1 et les courbes de convergence des constantes élastiques, qui permettent de

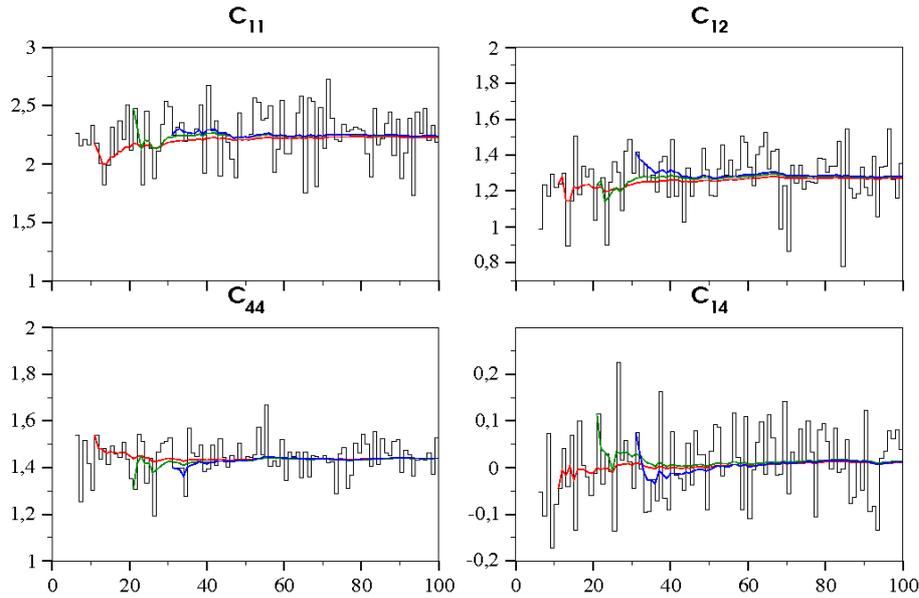


FIG. 3.7: Courbes de convergence de certaines composantes du tenseur de raideur $\underline{\underline{C}}$

valider le calcul des fluctuations, sont reportées sur la figure 3.7.

	C_{ij}	Born	Fluctuation	Cinétique	Total
Squire et al. [4]	C_{11}	3,38	-1,14	0,04	2,28
	C_{12}	1,90	-0,59	0,00	1,31
	C_{44}	1,90	-0,48	0,02	1,44
Ce travail	C_{11}	3,36	-1,17	0,04	2,23
	C_{12}	1,92	-0,66	0,00	1,26
	C_{44}	1,92	-0,50	0,02	1,44
Ce travail (variance Yoshimoto)	C_{11}	3,38	-1,18	0,04	2,24

TAB. 3.1: Résultats de simulation des constantes élastiques par la méthode de Squire et al. Chaque contribution (Born, fluctuation, cinétique) est détaillée.

L'accord entre nos résultats et ceux de Squire et al. est très bon. Il valide notre implantation de la méthode dans le code GIBBS.

Une variante de la méthode de Squire et al., proposée par Yoshimoto et al. [9], consiste à réécrire le terme de fluctuation en fonction des fluctuations des contraintes :

$$C_{ijkl}^{fluctuation} = \frac{V}{kT} (\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle - \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle)$$

Nous avons calculé la constante élastique C_{11} par cette méthode, le résultat

obtenu (voir tableau 3.1) est tout à fait comparable aux précédents.

Un des tests permettant de valider les méthodes utilisées est de vérifier que les termes qui sont nuls théoriquement (pour des raisons de symétrie) le sont bien numériquement. Le tenseur de raideur obtenu par calcul est :

$$\begin{pmatrix} 2,228 & 1,272 & 1,255 & 0,011 & -0,007 & 0,002 \\ 1,272 & 2,191 & 1,259 & 0,002 & -0,009 & 0,002 \\ 1,255 & 1,259 & 2,185 & 0,000 & 0,005 & 0,000 \\ \hline 0,011 & 0,002 & 0,000 & 1,440 & -0,004 & -0,005 \\ -0,007 & -0,009 & 0,005 & -0,004 & 1,440 & -0,004 \\ 0,002 & 0,002 & 0,000 & -0,005 & -0,004 & 1,432 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix}$$

Nous constatons que les deux blocs B du tenseur sont nuls à 10^{-2} près, de même que les éléments hors-diagonaux du bloc C . Concernant le bloc A , nous vérifions que nous avons $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ à 0,05 GPa près (2%) et $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ à 0,02 GPa près (2%). Enfin, dans le bloc C , $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ à 0,01 GPa près (1%).

3.5 Application de la méthode de Parinello et Rahman

La méthode proposée par Parinello et Rahman consiste à calculer les fluctuations des déformations. Elle a été utilisée récemment par Sewell et al. [10] pour calculer les constantes élastiques du RDX et du TATB.

Dans le cadre de l'application à l'argon fcc, nous avons donc réalisé une simulation NPT durant laquelle nous avons stocké les longueurs et angles de la boîte de simulation (les longueurs étant des multiples des paramètres de la maille élémentaire). Ensuite pour chaque sextuplet $(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$, nous construisons le tenseur métrique \mathbf{h} . Nous construisons également le tenseur métrique moyen \mathbf{h}_0 . Ensuite, un petit calcul matriciel nous permet d'obtenir le tenseur des déformations :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} ((\mathbf{h}_0^{-1})^T \cdot \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{h}_0^{-1} - \mathbf{I})$$

Enfin le calcul des moyennes $\langle \varepsilon_{ij} \rangle$ et $\langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle$ nous permet d'accéder aux composantes S_{ijkl} .

Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$C_{11} = 2,508 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 1,193 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 1,441 \text{ GPa}$$

et le tenseur de raideur complet est :

$$\begin{pmatrix} 2,486 & 1,188 & 1,196 & 0,012 & 0,007 & -0,012 \\ 1,188 & 2,514 & 1,195 & 0,001 & 0,003 & -0,004 \\ 1,196 & 1,195 & 2,524 & -0,004 & 0,008 & -0,011 \\ \hline 0,012 & 0,001 & -0,004 & 1,435 & -0,008 & 0,000 \\ 0,007 & 0,003 & 0,008 & -0,008 & 1,446 & -0,002 \\ -0,012 & -0,004 & -0,011 & 0,000 & -0,002 & 1,442 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons tirer les mêmes conclusions que précédemment concernant la correspondance entre tenseur théorique et tenseur calculé par simulation.

3.6 Conclusion sur l'efficacité des méthodes

La méthode de détermination des constantes élastiques basées sur un calcul de l'énergie élastique de déformation par simulation moléculaire est réalisable mais elle est entâchée d'importantes incertitudes sur les C_{ij} . Cela est à notre avis dû au fait que les constantes élastiques sont des dérivées secondes de l'énergie élastique de déformation du système. Ainsi l'information que l'on cherche est concentrée dans la zone de déformation voisine de $\delta = 0$, c'est-à-dire là où l'énergie varie peu.

Au contraire, le calcul du tenseur des contraintes pour différentes déformations permet d'obtenir facilement et précisément les constantes élastiques. Les constantes élastiques étant des dérivées premières des contraintes, l'information n'est pas concentrée en $\delta = 0$ et est donc moins sensible aux incertitudes sur les contraintes (qui sont par ailleurs proportionnellement moins importantes). Cette méthode nécessite néanmoins plusieurs simulations. En effet, il faut réaliser les

calculs pour différents taux de déformation (δ) et pour une déformation donnée, on ne peut évaluer qu'au plus six constantes élastiques (ou combinaisons linéaires de ces constantes).

La méthode proposée par Parinello et Rahman tout comme la méthode proposée par Squire et al. permettent d'accéder à l'ensemble du tenseur de raideur (c'est-à-dire que l'on a toutes les constantes élastiques) en une seule simulation. Du point de vue technique, l'avantage va à la méthode de Squire et al. puisqu'elle requiert une simulation NVT (à volume constant) alors que la méthode de Parinello et Rahman est basée sur une simulation NPT (à pression constante). Or dans les simulations NPT, le mouvement de changement de volume est bien plus coûteux en temps de calcul que le mouvement standard de translation. Le calcul des constantes élastiques par la méthode de Squire et al. est donc moins gourmand en temps de calcul.

Chapitre 4

Validation dans des cas non cubiques et extension à d'autres propriétés élastiques

4.1 Validation dans le cas de l'argon hcp

Nous voulons simuler un cristal d'argon de structure hexagonale (hcp) à 40 K. Une première simulation NPT à 1 atm nous a permis d'obtenir les paramètres de la maille élémentaire : $a = 3,195 \text{ \AA}$, $c = 5,208 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$. Ensuite nous avons calculé le tenseur de raideur selon trois méthodes.

4.1.1 Méthode de Squire et al.

Une simulation NVT à 40 K a été réalisée et le tenseur de raideur obtenu est :

$$\begin{pmatrix} 3.981 & 1.614 & 0.925 & -0.001 & 0.000 & -0.012 \\ 1.614 & 4.010 & 0.921 & 0.002 & 0.002 & 0.000 \\ 0.925 & 0.921 & 4.687 & 0.002 & 0.001 & -0.005 \\ \hline -0.001 & 0.002 & 0.002 & 1.072 & 0.002 & -0.002 \\ 0.000 & 0.002 & 0.001 & 0.002 & 1.074 & 0.003 \\ -0.012 & 0.000 & -0.005 & -0.002 & 0.003 & 1.207 \end{pmatrix}$$

Ce tenseur de raideur est cohérent avec le tenseur de raideur théorique (Tableau 1.1) :

- $C_{11} = C_{22}$ à 0,03 GPa près (0,8%)
- $C_{11} \neq C_{33}$
- $C_{13} = C_{23}$ à 0,004 GPa près (0,4%)
- $C_{12} \neq C_{13}$
- $C_{44} = C_{55}$ à 0,002 GPa près (0,2%)
- $C_{44} \neq C_{66}$
- $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ à 0,02 GPa près (1,4%)

4.1.2 Calcul du tenseur de contraintes

Nous avons appliqué deux déformations pour obtenir les composantes du tenseur de raideur.

Dans la première déformation, nous faisons varier légèrement la valeur de γ autour de 120° . Dès lors, les composantes ε_2 et ε_6 sont non nulles :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \varepsilon_2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Les simulations NVT pour ces petites déformations ont permis de déterminer C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{66} .

$$C_{11} = 3,9 \pm 0,2 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 1,6 \pm 0,1 \text{ GPa}$$

$$C_{13} = 0,86 \pm 0,07 \text{ GPa}$$

$$C_{66} = 1,18 \pm 0,08 \text{ GPa}$$

Nous vérifions par ailleurs que $C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ aux incertitudes près.

La deuxième déformation consiste à modifier légèrement les valeurs de α . Nous

obtenons alors

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\varepsilon_4 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Nous en déduisons :

$$C_{44} = 1,04 \pm 0,01 \text{ GPa}$$

Enfin une dernière déformation consistant à étirer le système selon la direction c permet d'obtenir C_{33} et C_{13} :

$$C_{13} = 0,86 \pm 0,05 \text{ GPa}$$

$$C_{33} = 4,42 \pm 0,06 \text{ GPa}$$

Soit :

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 3,9 & 1,6 & 0,86 & 0 & 0 & 0 \\ & 3,9 & 0,86 & 0 & 0 & 0 \\ & & 4,42 & 0 & 0 & 0 \\ \hline & & & 1,04 & 0 & 0 \\ & & & & 1,04 & 0 \\ & & & & & 1,18 \end{array} \right)$$

Ce tenseur de raideur est cohérent avec celui obtenu par la méthode de Squire et al.

4.1.3 Méthode de Parinello et Rahman

Enfin, la méthode de Parinello et Rahman conduit par le biais d'une simulation NPT à 40 K et 1 atm au tenseur de raideur suivant :

$$\begin{pmatrix} 3.768 & 1.859 & 0.923 & 0.013 & -0.029 & -0.171 \\ 1.859 & 3.592 & 0.849 & 0.014 & -0.006 & 0.092 \\ 0.923 & 0.849 & 4.544 & -0.035 & -0.036 & 0.011 \\ \hline 0.013 & 0.014 & -0.035 & 1.005 & 0.006 & -0.017 \\ -0.029 & -0.006 & -0.036 & 0.006 & 1.029 & -0.012 \\ -0.171 & 0.092 & 0.011 & -0.017 & -0.012 & 1.066 \end{pmatrix}$$

4.2 Evolution des constantes élastiques en fonction de la température

La transition de phase solide - liquide expérimentale de l'argon à pression ambiante se situant à $T_{fus} = 83,8$ K [11], nous avons examiné l'évolution des constantes élastiques le long de l'isobare 1 atm entre 30 K et 110 K. Les résultats de simulation sont reportés sur la figure 4.1 et dans le tableau 4.1. Nous constatons qu'avec le modèle utilisé (Lennard-Jones 6-12) la transition de phase se situe entre 95 et 100 K. Avant la fusion, les constantes élastiques diminuent progressivement puis après la fusion, les constantes élastiques C_{11} et C_{12} sont égales et C_{44} est nulle ce qui signifie que le matériau est isotrope.

	T	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Simulations MC [12]	40	2,84	1,61	1,69
	60	2,28	1,31	1,44
	80	1,62	0,88	1,16
Ce travail	30	3,11	1,88	1,94
	60	2,23	1,26	1,44
	80	1,60	0,90	1,11
	90	1,17	0,64	0,89
	95	0,95	0,52	0,78
	90	0,31	0,31	0,00
	110	0,27	0,25	0,00

TAB. 4.1: Constantes élastiques en fonction de la température.

4.2. EVOLUTION DES C_{IJ} EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE- 40/42

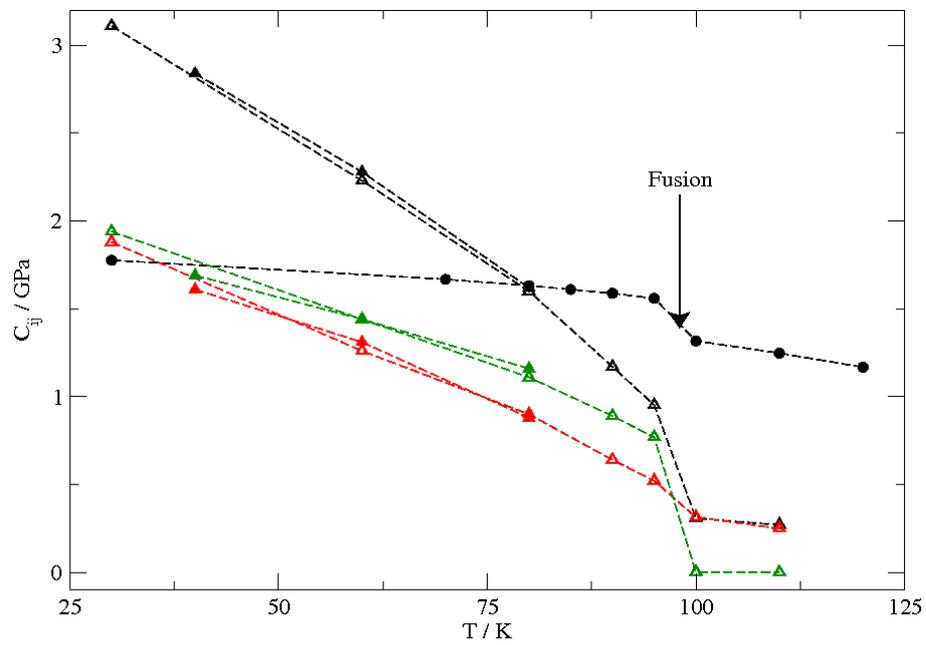


FIG. 4.1: Evolution des constantes élastiques en fonction de la température. C_{11} triangles noirs, C_{12} triangles rouges, C_{44} triangles verts. Symboles pleins : résultats de Hoover et al. [12], symboles vides : ce travail. Les points noirs correspondent à la densité du fluide et permettent de situer la transition de phase.

Chapitre 5

Conclusions

Le calcul des propriétés élastiques des matériaux est un élément important des études d'hydrodynamique. Parmi ces propriétés, les constantes élastiques peuvent être obtenues par différentes méthodes intégrées au sein de simulations moléculaires Monte Carlo.

Dans ce rapport, nous avons dans un premier temps rappelé les grandes lignes de la théorie de l'élasticité. Les quatre grandes méthodes tirées de la littérature permettant d'obtenir les constantes élastiques ont été détaillées puis appliquées à un même cas : l'argon cubique face centrée (fcc). Nous avons pu en déduire les avantages et les inconvénients propres à chacune de ces méthodes tant du point de vue du nombre de simulations à réaliser que du point de vue du temps de calcul total nécessaire. Enfin dans une dernière partie, les deux méthodes les plus intéressantes ont été étendues au cas de l'argon dans une structure hexagonale compacte (hcp). Une étude des constantes élastiques en fonction de la température a été réalisée et a permis de vérifier que la fusion d'un système se caractérise par une discontinuité dans l'évolution de ces constantes mais également que les effets de cisaillement sont nuls dans un liquide.

Bibliographie

- [1] J. LUBLINER : Plasticity Theory. University of California, Berkeley, 2008.
- [2] M.M. MEHRABADI et S.C. COWIN : Q. J. Mech. Appl. Math., 43:15, 1990.
- [3] M. BORN et K. HUANG : Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press, 1954.
- [4] D.R. SQUIRE, A.C. HOLT et W.G. HOOVER : Physica, 42:388, 1969.
- [5] M. PARINELLO et A. RAHMAN : J. Chem. Phys., 76:2662, 1982.
- [6] O.G. PETERSON, D.N. BATCHELDER et R.O. SIMMONS : Phys. Rev., 150:703, 1966.
- [7] P. SCHOFIELD et J.R. HENDERSON : Proc. R. Soc. London, A 71:231, 1982.
- [8] J.-P. HANSEN et I.R. MCDONALD : Theory of simple liquids. Academic Press, London, 1986.
- [9] K. YOSHIMOTO, G. J. PAPAKONSTANTOPOULOS, J. F. LUTSKO et J. J. de PABLO : Phys. Rev. B, 71:184108, 2005.
- [10] T.D. SEWELL et C.M. BENNETT : J. Appl. Phys., 88:88, 2000.
- [11] P. Van't ZELFDE, M.H. OMAR, H.G.M. LEPAIR-SCHROTEN et Z. DOKOUPIL : Physica, 38:241, 1968.
- [12] W.G. HOOVER, A.C. HOLT, D.R. SHORTLE et S.G. GRAY : J. Chem. Phys., 52:1782, 1970.