



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

## MEMOIRE DE MASTER

Filière : Physique  
Option : Nanophysique

Présenté par :  
**BENSAID Cylia**

Thème

*Transport de chaleur par les phonons : dynamique de réseau et dynamique moléculaire*

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
ZENIA	Hand	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur
MEGCHICHE	El Hocine	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur

Soutenue publiquement le : 02/10/2021

# Résumé

*Nous présentons dans ce travail théorique nos résultats de calculs de la conductivité thermique des vibrations de réseaux ou phonons, dans le but de comparer deux méthodes parmi les plus utilisées : la méthode de la dynamique de réseau et celle de la dynamique moléculaire classique. Pour la première nous avons utilisé la méthode des fonctions de Green atomiques, et pour la deuxième nous avons utilisé la formule de Green-Kubo qui repose sur le calcul de la fonction d'autocorrélation du courant de chaleur. Nous avons choisi un réseau carré avec des interactions purement harmoniques et limitées aux second voisins, pour l'application. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que la méthode de calcul de la conductivité par la dynamique moléculaire classique souffre d'un sérieux problème en comparaison à la méthode de la dynamique de réseau qui est exacte dans ce cas qui nous concerne. Nous pensons qu'une correction quantique appropriée aux diverses quantités qui entrent dans la définition de la conductivité sera à même d'améliorer le calcul de la conductivité thermique par les simulations en la dynamique moléculaire classique..*

**Mots-clés :** *conductivité thermique, fonctions de Green, réseau carré, dynamique moléculaire, phonons.*

# Abstract

*We present in this theoretical work our results of calculations of thermal conductivity of lattice vibrations or phonons, in order to compare two methods among the most used : the method of lattice dynamics and that of classical molecular dynamics. For the first we used the method of atomic Green functions, and for the second we used the Green-Kubo formula which is based on the calculation of the heat current autocorrelation function. We have chosen a square lattice with purely harmonic interactions and limited to second neighbors, for the application. From the results we concluded that the method of calculating conductivity by classical molecular dynamics is seriously flawed when compared to the method of lattice dynamics which is exact in this case which concerns us. We believe that an appropriate quantum correction for the various quantities entering into the definition of conductivity will be able to improve calculations of thermal conductivity by the classical molecular dynamics simulations.*

**Key words :** *thermal conductivity, Green's functions, square lattice, molecular dynamics, phonons.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne,  
son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

*Particulièrement à mon père El Hadi et ma mère Lila,  
pour leurs sacrifices et leur amour éternel.*

*À mes frères qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant mes études.*

*Bensaid Cylia*

# Remerciements

*La réalisation de ce mémoire à été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.*

*Je voudrais avant tout adresser ma reconnaissance au directeur de ce mémoire, Monsieur ZENIA Hand , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, tout le long de la formation, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je désire aussi remercier le professeur Monsieur BOUZAR Hamid directeur du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour m'avoir accueilli et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ZIANE Abdelhamid, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance, ainsi que Monsieur MEGCHICHE El Hocine qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*J'exprime mes remerciements et ma gratitude à l'ensemble du personnel LPCQ et à tout les enseignants ayant contribué à ma formation durant mon cursus au sein de cette université.*

*Je tiens à remercier en particulier HARA Menad et NAIT DJOUDI Abdelkarim pour leurs conseils et leur soutien.*

*Enfin un grand merci à mon frère Sofiane et mes parents pour leur confiance et leur soutien inestimable.*

Table des matieres . . . . .	ii
Liste des tableaux . . . . .	iii
Table des figures . . . . .	iv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I La dynamique de réseau</b>	<b>3</b>
1 Introduction . . . . .	3
2 L'approximation harmonique . . . . .	3
3 Méthodes théoriques utilisées pour l'étude de la dynamique de réseau . . . . .	7
3.1 Méthode de raccordement (WFM) . . . . .	7
3.2 Méthode des fonctions de Green atomiques (AGF) . . . . .	8
4 Conductance . . . . .	9
Conclusion . . . . .	9
<b>II La dynamique moléculaire</b>	<b>10</b>
1 Introduction . . . . .	10
2 La simulation par la dynamique moléculaire . . . . .	10
2.1 Définition de la dynamique moléculaire . . . . .	10
2.2 Principe de la dynamique moléculaire . . . . .	11
2.3 Méthodologie de simulation par la dynamique moléculaire . . . . .	11
2.4 Les fondements de la dynamique moléculaire . . . . .	12
2.4.1 Algorithme de Verlet . . . . .	12
2.4.2 L'ergodicité . . . . .	12
2.4.3 Les ensembles thermodynamiques . . . . .	13
2.4.4 Boîte de simulation et conditions aux limites périodiques . . . . .	13
2.4.5 Calculs des propriétés thermodynamiques . . . . .	14
2.4.6 Calculs des propriétés de transport . . . . .	15
3 La conductivité thermique et le flux de chaleur . . . . .	16
3.1 Définition du flux de chaleur . . . . .	17
3.2 Les modes de transfert thermique . . . . .	17
3.2.1 Conduction . . . . .	17
3.2.2 Convection . . . . .	17
3.2.3 Rayonnement . . . . .	17

---

3.3	Les méthodes de calcul de la conductivité thermique . . . . .	17
3.3.1	Méthode de Green-Kubo (GK) . . . . .	17
3.3.2	Méthode de Muller-Plathe . . . . .	18
	Conclusion . . . . .	18
<b>III</b>	<b>Calculs et perspectives</b>	<b>19</b>
1	Introduction . . . . .	19
2	Densité d'état . . . . .	19
3	Dynamique de Réseau . . . . .	21
3.1	Méthode de fonction de Green atomique (AGF) . . . . .	21
4	Dynamique moléculaire . . . . .	24
4.1	Méthode de Green-Kubo (GK) . . . . .	24
	Conclusion générale	28
	Bibliographie	29

## LISTE DES TABLEAUX

II.1 Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire . . . . .	13
---	----

I.1	Sites du réseau de Bravais (cercles blancs) et positions instantanées (cercles noirs) . . .	4
I.2	Représentation schematique du composant (haut), les matrices hamiltoniennes intertranches et intratranches (bas) pour le système bi-dimensionnel à l'échelle nanométrique étudié dans le cadre de WFM . . . . .	8
II.1	Les conditions aux limites périodiques . . . . .	14
III.1	Courbe de dispersion d'un réseau carré parfait de paramètre de maille $a = 1\text{\AA}$ dont les interactions sont limitées aux premiers et seconds voisins, les constantes de forces $k_1 = 1eV/\text{\AA}^2$ , $k_2 = k_1/2$ , calculée par la méthode de la matrice dynamique. . . . .	20
III.2	Densité de mode de vibration d'un réseau carré parfait de paramètre de maille $a = 1\text{\AA}$ dont les interactions sont limitées aux premiers et seconds voisins, les constantes de forces $k_1 = 1eV/\text{\AA}^2$ , $k_2 = k_1/2$ , calculée par la méthode de la matrice dynamique (gauche) et par la méthode des fonctions de Green atomiques AGF (droite). . . . .	20
III.3	Transmission totale (haut) en fonction de la fréquence et conductance (bas) en fonction de la température, calculées par la méthode (AGF) pour un réseau carré parfait. . . .	22
III.4	Transmission totale (haut) en fonction de la fréquence et conductance (bas) en fonction de la température, calculées par la méthode AGF pour un réseau carré parfait à $k_y = 0$ . . . .	23
III.5	Conductance en fonction de la température calculées par Zhang et al[28] pour une chaîne linéaire d'atomes. Le cas homogène correspond au cas parfait . . . . .	24
III.6	Conductivité thermique $\kappa$ calculée par la dynamique moléculaire et la formule de Green-Kubo. Les barres d'erreur sont obtenues à partir du nombre $N_{\text{runs}}$ de simulations effectuées. . . . .	25
III.7	Conductivité thermique $\kappa$ calculée par GK-MD pour un réseau carré en fonction de la taille $L$ de la boîte de simulation. . . . .	27

Parmi les disciplines les plus actives qui ont bouleversé le domaine de la science est celle de la physique de la matière condensée à cause de ses interactions profondes et permanentes avec la chimie, la mécanique, la science de la terre et de l'univers et les sciences du vivant. Cette branche s'intéresse essentiellement à l'étude du comportement des différents composants de la matière en allant de l'échelle microscopique jusqu'au macroscopique.

L'importance de cette branche apparaît dans ses diverses applications, particulièrement celle de la gestion de la chaleur. La gestion de la chaleur est un domaine très actif aussi bien en recherche fondamentale que dans le domaine technologique. Les enjeux sont énormes tant ce domaine est au coeur des avancées récentes, on cite entre autres, l'isolation thermique, le refroidissement et la thermoélectricité.

L'isolation thermique nécessite la disponibilité des matériaux mauvais conducteurs de la chaleur, utilisés par exemple pour la protection des navettes spatiales contre la chaleur intense dégagée lors de leur retour sur terre, l'isolation des turbines de moteurs d'avion ... Par contre le refroidissement exige des matériaux bons conducteurs de chaleur pour assurer les différentes procédures qui se déroulent à l'échelle microscopique ; qui sont exploités à titre d'exemples dans le refroidissement des équipements électroniques.

La thermoélectricité consiste en conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa, employée par exemple lors de la récupération de la chaleur perdue par les moteurs de véhicules, et sa conversion en électricité.

Ce domaine est assuré par le transfert d'énergie (chaleur) qui s'effectue grâce aux phonons et aux électrons lorsque le matériau est un métal, mais aux phonons uniquement dans le cas des semi-conducteurs et des isolants.

Mais d'un point de vue expérimental, l'étude du flux de chaleur est beaucoup plus difficile que l'étude du transport de charge, à cause de l'absence des dispositifs expérimentaux pour mesurer cette énergie transférée à l'instar de l'ampèremètre dans le cas du transport de charges électriques. En plus l'échelle de la conductivité thermique est beaucoup plus petite que celle de la conductivité électrique. Il s'ensuit alors la nécessité d'introduire des modèles théoriques et des méthodes numériques dans le but de calculer cette conductivité thermique.

La conductivité thermique quantifie la capacité d'un corps à transmettre/transporter la chaleur, tout comme la conductivité électrique pour le transport de charges. La conductivité thermique  $\kappa$  est définie à partir de la loi de Fourier

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T,$$

où  $\mathbf{J}_q$ <sup>1</sup> est le courant de chaleur, et  $\nabla T$  est le gradient de température. Ceci rappelle bien sûr la loi d'Ohm pour la conductivité électrique  $\sigma$  :

$$\mathbf{J}_c = -\sigma \nabla V = \sigma \mathbf{E},$$

où  $\mathbf{J}_c$  est le courant de charge, et  $V$  et  $\mathbf{E}$  sont, respectivement, le potentiel et le champs électriques.

Le but de ce travail est de comparer les trois méthodes principales en utilisant un système simple où notamment la dynamique de réseau donne des résultats exactes. Pour les systèmes supposés parfaits, les effets anharmoniques ne peuvent être négligés à haute température. Seules les méthodes basées sur la dynamique moléculaire, dans lesquelles l'équation de Boltzmann est utilisée, sont alors capables de rendre compte de ses interactions, là où la méthode de la dynamique de réseau est plus complexe à utiliser. Ce mini-projet est organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous présentons de façon détaillée le principe fondamental du formalisme de la dynamique de réseau qui est l'approximation harmonique en premier lieu, puis nous abordons les méthodes manipulées dans ce formalisme qui consistent en la méthode des fonctions de Green atomique (AGF), la méthode de raccordement de l'onde (WFM) et le calcul de la conductance  $G$ . Nous passons ensuite au deuxième chapitre qui traite de la dynamique moléculaire (MD), dans lequel nous présentons cette méthode qui est une méthode de simulation numérique du type déterministe qui offre la possibilité de décrire un système physique à l'échelle macroscopique en tenant compte de toutes les interactions impliquées grâce à la résolution numérique des équations de mouvement des  $N$  particules qui forment le système. Comme on introduit aussi dans cette partie, deux méthodes de calcul de la conductivité thermique en dynamique moléculaire très efficaces, qui aboutissent à des résultats proches aux résultats expérimentaux ; la première c'est la méthode de Green-Kubo (GK) généralement utilisée pour l'étude de la conductivité à l'équilibre, la deuxième c'est celle de Muller Plathe pour les calculs hors équilibre. Le troisième chapitre comporte les calculs effectués de la conductivité thermique pour un réseau carré parfait dont les interactions sont limitées aux premiers et aux second voisins à l'état d'équilibre, ainsi que les résultats obtenus par la méthode (AGF) en dynamique de réseau et la méthode de (GK) en dynamique moléculaire. Enfin, les différentes perspectives des résultats de nos calculs en conclusion.

---

1. Dorénavant les lettres et les symboles en gras désignent des **vecteurs** et des **matrices**

## 1 Introduction

Dans un solide cristallin, les atomes tendent à s'organiser d'une façon périodique ce qui forme une certaine symétrie bien définie et particulière pour chaque matériau. D'un point de vue classique, à une température nulle ( $T = 0K$ ), les atomes sont disposés à leurs positions d'équilibre et l'augmentation de la température induit la vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre; c'est ce qui est appelé la dynamique de réseau. En physique de la matière condensée, lorsqu'un cristal est en vibration l'énergie est quantifiée (en mécanique quantique) la perte et le gain de cette énergie se fait par paquets dont la valeur est proportionnelle à la fréquence de vibration  $\omega$ , ces paquets d'énergie portent le nom de "phonons".

Les phonons sont des quasi-particules ayant une énergie  $E = \hbar\omega$  et qui obéissent à la fonction de distribution de Bose. Ces quasi-particules jouent un rôle analogue aux électrons pour la conduction de la chaleur, c'est grâce à ces phonons que la conductivité thermique est assurée. Dans ce chapitre, nous traiterons l'approximation harmonique qui est considérée comme le point de départ de la dynamique de réseau en faisant une étude sur un réseau carré dans le but de déterminer la conductivité thermique.

## 2 L'approximation harmonique

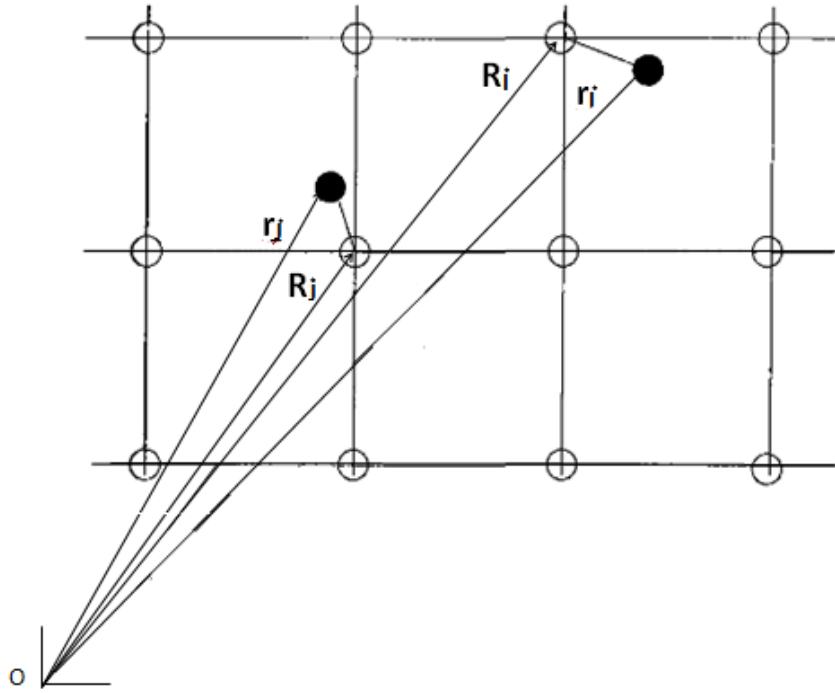
A  $T = 0K$ , chaque ion occupe un site particulier, dans une cellule située à  $\mathbf{R}$  dans le réseau de Bravais, qui correspond à sa position d'équilibre (au repos)  $(\mathbf{r}^{(0)})$ . Ce réseau d'ions est assimilé à un ensemble de masses en interaction. L'interaction entre deux masses voisines peut être représenté par un potentiel de pair  $\phi$  dépendant de la distance interatomique.[1] Dans le but d'étudier un tel système, une simple théorie dite l'**approximation harmonique** est utilisée; elle est fondée sur le fait que l'ion ne dévie pas d'une manière importante lorsqu'il s'écarte de sa position d'équilibre  $\mathbf{r}^{(0)}$ , cela signifie que les déplacements  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  sont petits.[3]

L'interaction entre deux masses voisines peut être représentée par un potentiel qui dépend de la distance interatomique comme celui de Lennard-Jones donné par :

$$\phi(r) = \phi_0 \left( \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right) \quad (\text{I.1})$$

où  $\phi_0$  est une constante positive et  $r$  est la distance relative entre les deux ions.

A ( $T = 0K$ ), les ions occupent leurs positions d'équilibre ( $\mathbf{r}^{(0)}$ ) où la valeur du potentiel est minimale. Si l'un des ions s'écarte de ( $\mathbf{r}^{(0)}$ ), les autres ions exercent une force de rappel sur lui afin de le ramener à sa position d'équilibre ( $\mathbf{r}^{(0)}$ ). Si l'écart est petit le potentiel  $\phi$  peut être remplacé par un potentiel quadratique du type  $K(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2/2$ ; ainsi le système devient analogue à un ensemble de  $N$  oscillateurs harmoniques couplés par des ressorts de raideur  $K$ [1]. Le principe de cette approximation est bien représenté dans la figure (I.1)[1] :



**Figure I.1** – Sites du réseau de Bravais (cercles blancs) et positions instantanées (cercles noirs)

La dynamique du réseau composé de  $N$  oscillateurs harmoniques (atomes ou ions) est décrite par le hamiltonien suivant [1] :

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (\text{I.2})$$

où  $\mathbf{p}_i$  est l'impulsion de l'ion  $i$ ,  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  est l'énergie d'interaction entre les ions  $i, j$  situés à  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$ , respectivement.

Supposons que les positions  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  sont données par :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &= \mathbf{r}_i^{(0)} + \mathbf{u}_i, \\ \mathbf{r}_j &= \mathbf{r}_j^{(0)} + \mathbf{u}_j, \end{aligned}$$

où  $\mathbf{r}_i^{(0)}$  et  $\mathbf{r}_j^{(0)}$  sont les positions d'équilibre des ions  $i, j$  respectivement,  $\mathbf{u}_i$  et  $\mathbf{u}_j$  sont respectivement, leurs déplacements autour de leurs de positions d'équilibre.

Les déplacements  $\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j$  sont considérés faibles, alors le potentiel  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  peut être développé en série de Taylor autour des positions d'équilibre  $\mathbf{r}_i^{(0)}, \mathbf{r}_j^{(0)}$  comme suit :

$$\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) + (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \nabla \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) + \frac{1}{2!} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) + O(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^3 + \dots, \quad (\text{I.3})$$

- \* Tenant compte des déplacements qui sont très négligeables devant le paramètre de maille  $a$ , les termes d'ordre supérieur à deux peuvent être omis [1].
- \* Le premier terme  $\phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})$  est une constante, elle correspond à l'énergie potentielle à l'équilibre qui avec un choix adéquat des origines des énergies, peut être considérée nulle[1].
- \* Le deuxième terme  $-\sum_i \nabla \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})$  représente la force exercée sur les ions  $i, j$  lorsqu'ils sont à l'équilibre, il doit s'annuler vu que la résultante des forces qui s'exerce sur un atome à l'équilibre est nulle[1].

Le seul terme qui reste du développement est le troisième terme qui est proportionnel au carré de l'écart  $(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$  d'où l'appellation harmonique.

Alors dans l'approximation harmonique, le potentiel  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  s'exprime comme :

$$\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2!} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}), \quad (\text{I.4})$$

Et le hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{4} \sum_{i,j}^N [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}), \quad (\text{I.5})$$

Tenant compte des composantes des  $\mathbf{u}$  et  $\nabla$  ;

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{4} \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta} (u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta) \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}, \quad (\text{I.6})$$

avec  $\alpha$  ou  $\beta = x, y, z$ , ainsi le potentiel figurant dans le hamiltonien (I.4) peut s'écrire comme :

$$\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta} (u_i^\alpha u_i^\beta - u_i^\alpha u_j^\beta) K_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) \quad (\text{I.7})$$

où :

$$K_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \Big|_{\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}},$$

L'équation du mouvement du  $i^{eme}$  atome est donnée par :

$$m_i \frac{d^2 u_i^\alpha}{dt^2} = \sum_{j,\beta} F_j^{\alpha\beta}, \quad (\text{I.8})$$

Dans l'approximation harmonique, les déplacements  $\mathbf{u}$  sont négligeables devant les distances interatomiques, ce qui rend la force entre les deux atomes  $i$  et  $j$  centrale[1].

Alors l'équation de mouvement peut être réécrite sous la forme suivante :

$$m_i \frac{d^2 u_i^\alpha}{dt^2} = \sum_j K(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) \left[ (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \frac{(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})}{|\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}|} \right] \frac{(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})}{|\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}|}, \quad (\text{I.9})$$

Le système est supposé périodique, l'équation précédente admet des solutions sous forme d'ondes de Bloch :

$$u_i^\alpha(t) = A_\alpha e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_i^{(0)} - \omega t)}, \quad (\text{I.10})$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde.

L'expression de l'équation de mouvement devient :

$$m_i \omega^2 A_\alpha = \sum_j K(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}) \left[ (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \frac{(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})}{|\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}|} \right] \frac{(\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)})}{|\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}|}, \quad (\text{I.11})$$

La relation précédente peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\sum_\beta [D_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}) - m\omega^2 I] |A_\alpha\rangle = 0, \quad (\text{I.12})$$

où  $D_{\alpha,\beta}(\mathbf{k})$  représente la matrice dynamique,  $I$  la matrice identité, et  $|A_\alpha\rangle$  est le vecteur propre du déplacement.

Le système obtenu est un système homogène d'équations couplées. Pour que ce système homogène (I.11) admette des solutions non triviales, il faut que :

$$\left\| \det(D_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}) - m\omega^2 I) \right\| = 0. \quad (\text{I.13})$$

La résolution de (I.13) permet de retrouver les valeurs de  $\omega_{\mathbf{k}}$  qui représentent les modes propres de vibration, ainsi que les vecteurs propres correspondants  $|A_\alpha^{\mathbf{k}}\rangle$ , qui décrivent la nature du mouvement de chaque mode. En général, il existe des modes longitudinaux et des modes transverses ; ces modes peuvent être dégénérés ou non, cela dépend de la symétrie du réseau cristallin et la valeur de  $\mathbf{k}$  [1]

A ce point il est nécessaire de parler du domaine de validité de l'approximation harmonique. À mesure que la température augmente au delà de la température de Debye  $\Theta_D$  l'approximation harmonique devient caduc.

La température de Debye  $\Theta_D$  donne l'échelle des températures pour les vibrations atomiques. Elle sert à délimiter les régimes des basses et des hautes températures. En effet pour des températures plus élevées que la température de Debye les effets anharmoniques entrent en jeu et on voit leurs conséquence sous formes de dilatation thermique et également de changement du comportement de la conductivité thermique, dû aux diffusions phonons-phonons, en fonction de la température. La température de Debye varie d'un matériau à un autre et l'approximation harmonique, valable pour des températures inférieures à la température de Debye, à une température donnée, comme la température ambiante, est valable pour certains matériaux et l'est moins pour d'autres. Pour le graphène et le borophène celle-ci est 2000 K[20], pour le Ni elle est de 400 K, et pour la majorité des cristaux elle est autour de 200–400 K.

### 3 Méthodes théoriques utilisées pour l'étude de la dynamique de réseau

Les équations citées précédemment sont valables dans le cas des systèmes périodiques décrits par les conditions aux limites de Born Von Karman à des  $T \ll \Theta_D$ . Pour étudier les propriétés physiques liées à la dynamique de réseau dans les solides cristallins présentant des défauts de structure, différentes techniques de calcul ont été développées et adaptées dans le but de déterminer les propriétés des solides, comme le cas de notre étude où on s'intéresse à déterminer la conductivité thermique pour un réseau carré en présence de défaut sous forme d'interfaces. On en citera la méthode des fonctions de Green atomiques (AGF) (Atomic Green Function), la méthode de raccordement de la fonction d'onde (WFM) (Wave Function Matching).

#### 3.1 Méthode de raccordement (WFM)

La méthode WFM consiste à résoudre le problème "complet" en décomposant le système en trois régions ou parties, comme montré dans la Fig.(I.2). A une seule valeur de fréquence  $\omega$  fixe, on effectue le calcul en suivant la procédure qui peut être résumée en les points suivants<sup>1</sup> :

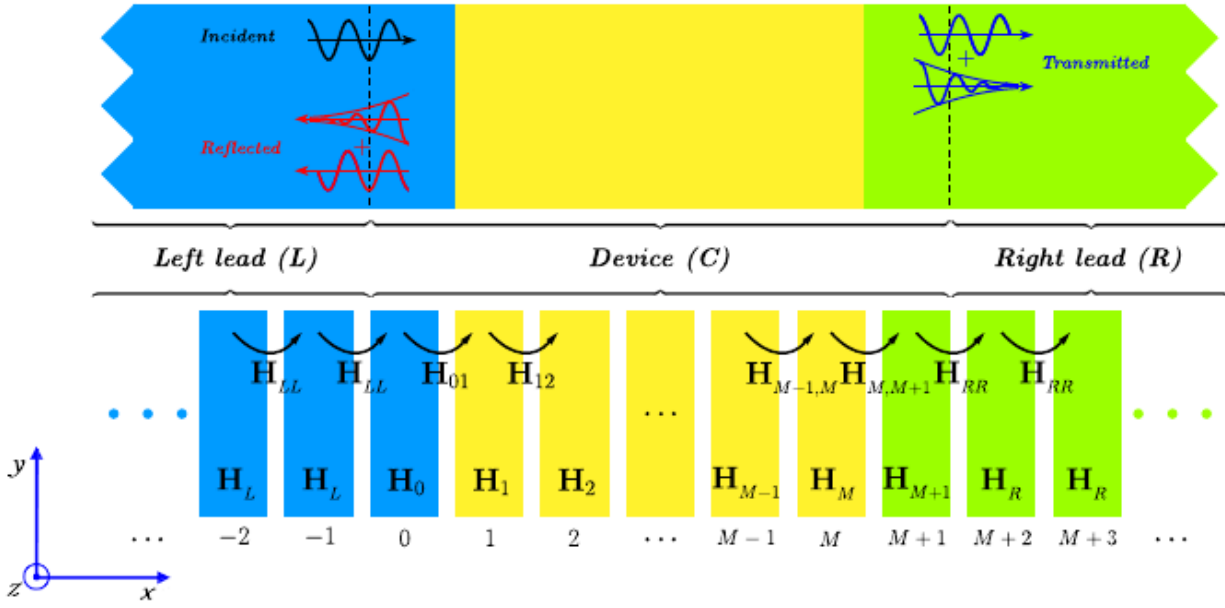
- 1) On résout l'équation dynamique pour les électrodes, gauche et droites, considérées parfaites. En utilisant les facteurs de Bloch, pour lier les déplacements d'une tranche et ses voisines immédiates, et le fait qu'on se limite aux interactions entre tranches premières voisines uniquement, l'équation de mouvement devient une équation aux valeurs propres. Les valeurs propres, de cette équation quadratique, cette fois-ci sont les facteurs de Bloch, et les vecteurs propres sont les déplacements correspondants.
- 2) On calcule les vitesses de groupe.
- 3) On forme ce qu'on appelle les matrices de Bloch à partir des valeurs et vecteurs propres calculés plus haut.
- 4) Ses matrices nous permettent alors de déduire les self-énergies  $\Sigma_L^{WFM}$  et  $\Sigma_R^{WFM}$  correspondant aux électrodes gauches et droites, respectivement. Ces quantités contiennent toutes les informations nécessaires sur les électrodes lorsqu'on les rattache par la suite à la partie centrale.
- 5) On injecte ses self-énergies dans le hamiltonien central. Cet hamiltonien devient ainsi "effectif" et non-hermitien du fait bien sûr que la partie centrale n'est plus isolée, mais rattachée aux électrodes.
- 6) On inverse le hamiltonien "effectif" central pour en extraire la fonction de Green  $\mathbf{G}_C^W$ .
- 7) On calcule la transmission dépendante de la fréquence  $\omega$  et de la composante normale du vecteur d'onde ( $k_\perp$ ) comme :

$$T = i\mathbf{V}_R^{1/2} \mathbf{C}_R^{-1} \mathbf{G}_{C(M+1,0)}^W (\mathbf{C}_L^{a\dagger})^{-1} (\mathbf{V}_L^a)^{1/2}, \quad (\text{I.14})$$

où  $\mathbf{V}_R$  et  $\mathbf{V}_L$  sont les vitesses de groupe,  $\mathbf{C}_L$  et  $\mathbf{C}_R$  sont les vecteurs propres, et  $\mathbf{G}_C^W$  est la fonction de Green centrale.

---

1. le lecteur peut se référer à l'article de Boumrar et al. pour plus de détails



**Figure I.2** – Représentation schématique du composant (haut), les matrices hamiltoniennes intertranches et intratanches (bas) pour le système bi-dimensionnel à l'échelle nanométrique étudié dans le cadre de WFM

### 3.2 Méthode des fonctions de Green atomiques (AGF)

Nous donnons une brève introduction à la méthode des fonctions de Green atomiques (AGF), et pour un traitement plus détaillé on réfère à la littérature antérieure [31, 32]. Dans le domaine fréquentiel la fonction de Green retardée  $\mathbf{G}$  est définie comme l'opérateur inverse du hamiltonien  $\mathbf{H}$  :

$$(\omega^2 \mathbf{I} + i\eta - \mathbf{H})\mathbf{G}(\omega, \mathbf{k}_\perp) = \mathbf{I}, \quad (\text{I.15})$$

où  $\eta$  est un nombre infinitésimal positif. Une équation similaire avec  $-i\eta$  (au lieu de  $+i\eta$ ) définit la fonction de Green avancée  $\mathbf{G}^a$ , qui peut être vue mathématiquement comme la conjuguée complexe de  $\mathbf{G}$ . L'équation précédente lie les opérateurs  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{G}$  mais pour les besoins de calculs on doit choisir une base où  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{G}$  deviennent des matrices. En ce qui nous concerne ici on choisit cette base comme étant les déplacements atomiques  $|\mathbf{u}_i\rangle$ . Ainsi les éléments de matrice  $\mathbf{G}_{ij}$  représentent la réponse de la tranche  $j$  à une petite vibration de la tranche  $i$ . Elle est par conséquent liée à la probabilité de transmission entre les tranches  $i$  et  $j$ . Les équations précédentes peuvent s'écrire sous forme matricielle

$$\begin{bmatrix} \omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}_L & -\mathbf{H}_{LL} & 0 \\ -\mathbf{H}_{LL}^\dagger & \omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}_C & -\mathbf{H}_{RR} \\ 0 & -\mathbf{H}_{RR}^\dagger & \omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{G}_L & \mathbf{G}_{LC} & \mathbf{G}_{LR} \\ \mathbf{G}_{CL} & \mathbf{G}_C & \mathbf{G}_{CR} \\ \mathbf{G}_{RL} & \mathbf{G}_{RC} & \mathbf{G}_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} \end{bmatrix}. \quad (\text{I.16})$$

$\mathbf{H}_L$  est le hamiltonien d'une tranche de l'électrode gauche,  $\mathbf{H}_R$  est le hamiltonien d'une tranche de l'électrode droite,  $\mathbf{H}_C$  est le hamiltonien du défaut ou de la partie centrale,  $\mathbf{H}_{LL}$  est l'interaction entre deux tranches gauches,  $\mathbf{H}_{RR}$  est l'interaction entre deux tranches droites,  $\mathbf{G}_C$  est la quantité centrale. On peut résoudre pour la partie centrale uniquement et trouver que sa fonction de Green est

$$\mathbf{G}_C = [\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}_C - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}, \quad (\text{I.17})$$

où  $\Sigma_L$  et  $\Sigma_R$  sont les self-énergie contenant les effets dus au rattachement de la partie centrale aux électrodes de gauche et de droite, respectivement. La fonction de transmission est alors obtenue en utilisant  $\mathbf{G}_C$ . Ces calculs sont effectués en fixant une seule valeur de la fréquence  $\omega$ . Les deux méthodes AGF et WFM calculent les quantités  $\Sigma_L$  et  $\Sigma_R$  différemment. Mais récemment Boumrar et al.[30] ont montré l'équivalence des deux méthodes AGF et WFM, et c'est pour cela que dans ce travail on se limite à l'utilisation de la méthode AGF, où la transmission dépendante de la fréquence  $\omega$  et de la composante normale du vecteur d'onde ( $k_\perp$ ) est donnée par :

$$T = \text{trace}(\mathbf{G}_C \Gamma_L \mathbf{G}_C^a \Gamma_R), \quad (\text{I.18})$$

où

$$\Gamma_{\mathbf{R}(L)} = i(\Sigma_{R(L)} - \Sigma_{R(L)}^\dagger). \quad (\text{I.19})$$

## 4 Conductance

Dans le formalisme de la dynamique de réseau la conductance  $G$  s'exprime de la façon suivante :

$$G(T) = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{2\pi} \mathcal{T}(\omega) \frac{\partial f_{\text{BE}}}{\partial T} d\omega, \quad (\text{I.20})$$

où  $\mathcal{T}(\omega)$  est la transmission totale à la fréquence  $\omega$  et  $f_{\text{BE}}$  est la fonction de distribution de Bose-Einstein[28]. Dans un travail récent Boumrar et al [30] ont montré l'équivalence des deux méthodes AGF et WFM pour le calcul de la transmission  $\mathcal{T}(\omega)$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'approximation sur laquelle la simulation par la dynamique de réseau est basée.

Nous avons également fait mention de l'existence des importantes méthodes utilisées dans la simulation citée précédemment.

### 1 Introduction

Le développement des moyens informatiques permet l'étude de systèmes de plus en plus complexes (et grands). Les propriétés physiques des systèmes à l'échelle microscopique sont déterminées par l'interaction d'un grand nombre de particules, électrons et ions. Ces particules sont en principe gouvernées par les lois de la mécanique quantique. Alors des méthodes plus au moins compliquées sont utilisées, pour résoudre les équations issues de la mécanique quantique afin d'extraire les informations nécessaires des systèmes étudiés. Ces méthodes sont par contre limitées par le nombre de particules qu'elles peuvent considérer. Ces limitations ajoutées au fait que les ions se comportent, à bien des égards, comme des particules classiques rendent l'étude de certaines propriétés plus gérables, et les lois de la dynamiques classiques sont suffisantes. Parmi les méthodes qui utilisent ces lois, la méthode de Monte Carlo pour l'étude des système où l'évolution temporelle n'est pas nécessaire, ainsi que la méthode déterministe de la dynamique moléculaire utilisée dans le cas des système qui évoluent dans le temps.

Dans ce chapitre nous parlerons d'une technique de simulation numérique appelée la dynamique moléculaire. Elle nous permet de modéliser l'évolution temporelle d'un système moléculaire et de déterminer les propriétés du système de plus en plus complexe, en injectant les données d'entrée telles que la structure de notre système, la position, la vitesse des particules, ainsi que les potentiels d'interaction.

La dynamique moléculaire simule les trajectoires des atomes en comptant sur les lois de la mécanique classique et notamment l'intégration numérique des équations de mouvement classiques. A partir de ces trajectoires toutes les propriétés statistiques et dynamiques sont obtenues.

### 2 La simulation par la dynamique moléculaire

#### 2.1 Définition de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation numérique déterministe. Elle repose sur l'intégration numérique des équations de mouvement des particules composants le système étudié. Ces particules interagissent entre elles par des potentiels classiques qui sont le plus souvent obtenus par des calculs de premiers principes ou grâce aux mesures expérimentales.

On obtient des trajectoires qui sont ensuite analysées pour extraire les propriétés telles que l'énergie interne, la pression, distribution radiale et les propriétés dynamiques telles que les fonctions de corrélations et les grandeurs y afférentes comme les coefficients de transport.

## 2.2 Principe de la dynamique moléculaire

La méthode de la dynamique moléculaire permet d'obtenir la trajectoire d'un ensemble de particules  $N_{part}$  dans l'espace des phases  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ , grâce au suivi de l'évolution temporelle des déplacements infinitésimaux des atomes les uns par rapport aux autres. [6]

Les trajectoires atomiques sont déterminées à partir de l'équation de Newton, pour chaque atome  $i$  :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t), \quad (\text{II.1})$$

où  $\mathbf{r}_i(t)$  la position à l'instant  $t$  de l'atome  $i$  qui possède la masse  $m_i$  et  $\mathbf{F}_i(t)$  est la force exercée sur l'atome  $i$  par tous les autres atomes voisins qui est le gradient du potentiel interatomique  $\mathbf{F}_i = -\nabla \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{part}})$  et éventuellement par les champs extérieurs.

## 2.3 Méthodologie de simulation par la dynamique moléculaire

Grâce au développement de la puissance des ordinateurs, la simulation numérique a facilité énormément le travail, elle est devenue une troisième voie dans la méthodologie scientifique, complémentaire de la théorie et de l'expérience.

Parmi les méthodes de simulation les plus puissantes, il existe la simulation par la dynamique moléculaire. Elle est basée sur la résolution des équations de mouvement de Newton de toutes les particules qui interagissent dans le système afin de déterminer les trajectoires atomiques au cours du temps. La force agissant sur chaque particule est définie comme le gradient de l'énergie potentielle des interactions avec les particules voisines.

A un instant donné, la vitesse et la position de chaque atome sont connues, ces grandeurs peuvent être déduites avec précision après un certain pas de temps ; ce dernier a une grande importance dans l'intégration des équations de mouvement avec exactitude et précision.

La simulation est généralement réalisée en deux étapes ; la première sert à équilibrer le système pour que la grandeur qu'on désire fixer atteigne une valeur cible autour de laquelle elle fluctue, comprenant par exemple la thermalisation du système, la deuxième sert à lancer la simulation et collecter les données le long de la trajectoire d'équilibre, dans cette phase c'est à l'utilisateur de choisir ce qu'il souhaite mesurer.

Le travail de simulation en dynamique moléculaire nécessite une connaissance du système voulu étudier.

Afin d'étudier un système donné, la résolution de l'équation de Newton s'effectue d'une manière itérative, à l'aide d'un algorithme permettant de déterminer l'évolution spatiale et temporelle des atomes. Les atomes sont considérés comme des masses ponctuelles, la discrétisation spatiale est donc assurée. Il ne reste qu'à déterminer la discrétisation temporelle des équations de mouvement [7].

## 2.4 Les fondements de la dynamique moléculaire

### 2.4.1 Algorithme de Verlet

La dynamique moléculaire est basée sur l'intégration des équations de mouvement. Dans le but de calculer les vitesses et les positions des particules à chaque pas de temps, il est intéressant d'utiliser l'algorithme de Verlet.

On considère les positions  $r(t)$  avec un pas de temps  $\delta t$  en avance et un autre en retard, le  $\delta t$  est petit donc on peut effectuer un développement de Taylor :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + \theta((\delta t)^4), \quad (\text{II.2})$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + \theta((\delta t)^4), \quad (\text{II.3})$$

En sommant les deux équations on obtient la nouvelle position qui est l'algorithme de Verlet position :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}(\delta t)^2 + \theta((\delta t)^4), \quad (\text{II.4})$$

De l'équation du principe fondamental de la dynamique on peut déterminer l'expression de l'accélération à  $\mathbf{r}(t)$  suivante :

$$\mathbf{a}(t) = - \left( \frac{1}{m} \right) \nabla \phi(\mathbf{r}(t)) \quad (\text{II.5})$$

Dans la dynamique moléculaire, les codes de simulation utilisent fréquemment et d'une manière itérative l'algorithme de Verlet vitesse ; à cause de sa stabilité numérique, son exécution rapide et son amélioration de la précision sur les vitesses. Pour obtenir ce dernier on effectue un développement de Taylor en premier ordre sur la position, la vitesse et l'accélération à  $t + \delta t$  [12] :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \mathbf{a}(t), \quad (\text{II.6})$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \left(\frac{1}{2}\right) \mathbf{a}(t) \delta t, \quad (\text{II.7})$$

$$\mathbf{a}(t + \delta t) = - \left( \frac{1}{m} \right) \nabla \phi(\mathbf{r}(t + \delta t)), \quad (\text{II.8})$$

Enfin on aboutit à l'expression de Verlet vitesse en faisant une moyenne sur la vitesse calculée à mi-pas de temps et l'accélération obtenue à  $\delta t$  :

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) \mathbf{a}(t + \delta t) \delta t, \quad (\text{II.9})$$

### 2.4.2 L'ergodicité

En 1871, Ludwig Boltzmann a formulé une hypothèse fondamentale de la physique statistique afin de satisfaire les besoins de sa théorie cinétique des gaz, elle s'appliquait aux systèmes comportant un très grand nombre de particules, et affirmait qu'à l'équilibre la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps qui est proche de la mesure expérimentale.

Alors l'hypothèse ergodique est fondamentale pour un bon rapprochement entre la théorie et l'expérience. [18]

### 2.4.3 Les ensembles thermodynamiques

En physique statistique, pour décrire un système macroscopiquement il est nécessaire de faire appel à un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées les fonctions d'état ou bien variables, telles que le nombre de particules  $N$ , la température  $T$ , le volume  $V$ , la pression  $P$ , le potentiel chimique  $\mu$  et l'énergie interne du système  $E$ . Afin de définir un système donné, certaines de ces grandeurs doivent être fixées à une incertitude près; elles sont appelées paramètres extérieurs (ou contraintes) imposés au système. Certaines autres grandeurs sont nommées variables internes, elles seront libres de fluctuer. Lors de l'intégration des équations de Newton, la simulation générera un ensemble microcanonique appelé NVE où l'énergie totale et le volume du système sont conservés.

Quelques exemples d'ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire sont cités dans le tableau suivant [7] :

Ensemble	Abréviation	Définition
Microcanonique	NVE	$N$ = nombre d'atomes constant $V$ = volume constant $E$ = énergie constante
Canonique	NVT	$N$ = nombre d'atomes constant $V$ = volume constant $T$ = température constante
Grand canonique	$\mu VT$	$\mu$ = potentiel chimique constant $V$ = volume constant $T$ = température constante
Isobare-isotherme	NPT	$N$ = nombre d'atomes constant $P$ = pression constante $T$ = température constante

**Table II.1** – Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire

### 2.4.4 Boîte de simulation et conditions aux limites périodiques

Pour simuler un échantillon dont les dimensions sont de taille réelle, on utilise l'astuce de conditions aux limites périodiques (CLP) pour supprimer les effets de surface d'une boîte de simulation de taille finie, alors la simulation ressemble plus à un matériau massif. [6]

Si un atome quitte la boîte de simulation unitaire une de ses images de la cellule voisine entrera par le côté opposé[16].

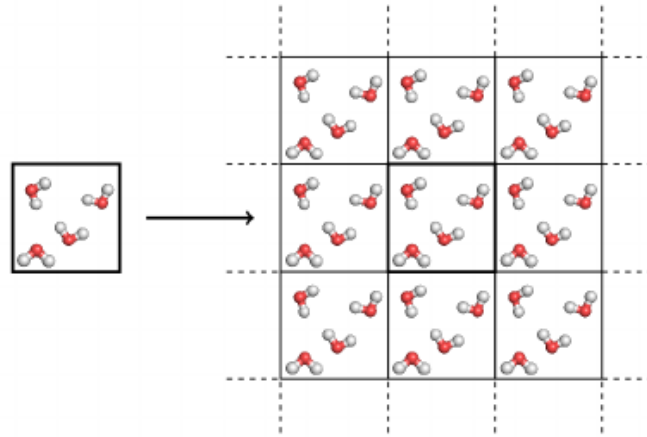


Figure II.1 – Les conditions aux limites périodiques

### 2.4.5 Calculs des propriétés thermodynamiques

#### a) Calcul de l'énergie totale :

L'énergie totale est définie comme la moyenne temporelle de la somme des énergies potentielle et cinétique. Elle s'écrit comme [7] :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \phi(\mathbf{r}_{ij}), \quad (\text{II.10})$$

où  $m_i$  et  $v_i$  sont la masse et la vitesse de la particule  $i$ , respectivement et  $\phi(\mathbf{r}_{ij})$  est le potentiel d'interaction entre les particules.

#### b) Calcul de la température :

La température d'un système comportant  $g$  degrés de liberté ( $g = nN$  où  $n$  est le degré de liberté d'une particule et  $N$  le nombre d'atomes) est calculée en utilisant la théorie d'équilibre de l'énergie [7]. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$T = \left( \frac{1}{gk_B} \right) \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \left( \frac{1}{dNk_B} \right) \sum_{i=1}^N m_i v_i^2, \quad (\text{II.11})$$

où  $d$  est la dimension du système et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

#### c) Calcul de la pression :

La pression peut être calculée à partir de la relation suivante [7] :

$$P = \left( \frac{2V}{3} \right) E_c + \left( \frac{V}{3} \right) \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i, \quad (\text{II.12})$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique,  $V$  est le volume du système,  $\sum_i \mathbf{f}_i$  signifie la somme des forces intérieures appliquées sur la particule  $i$ ,  $\mathbf{r}_i$  signifie la position de la particule  $i$ .

### 2.4.6 Calculs des propriétés de transport

La cinétique des réactions chimiques et biologiques est gérée par les différents phénomènes de transport tel que la viscosité, la conductivité thermique et la diffusion.

La quantification de la dynamique est caractérisée par les fonctions de corrélation temporelles, dont l'évolution représente la corrélation entre les valeurs successives d'une propriété, d'une manière beaucoup plus détaillée ces fonctions représentent l'évolution d'une variable dynamique comme la vitesse et la position, en comparant sa valeur prise à chaque instant  $t$  à sa valeur initiale  $t = 0$ . Ces fonctions fournissent des informations sur l'évolution temporelle d'une propriété d'une manière directe et elles sont considérées comme une intersection entre l'expérience, la théorie et la modélisation [7].

Les données de la dynamique moléculaire sont utilisées dans les calculs des fonctions de corrélation qui permettent d'obtenir les coefficients de transport [7].

Les fonctions d'autocorrélation sont divisées en deux classes; les fonctions dans lesquelles la quantité dynamique est une propriété des atomes individuels c'est à dire d'une seule particule et les fonctions collectives dans lesquelles la quantité dépend des contributions de tous les atomes du système [7].

a) **Calcul de la fonction d'autocorrélation de vitesse ( $VAF$ ) :**

La fonction d'autocorrélation de vitesse  $VAF(t)$  est une fonction d'une seule particule donc elle est de la première classe, elle est définie par l'expression suivante [7] :

$$VAF(t) = \frac{\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle v_i(0)^2 \rangle}, \quad (\text{II.13})$$

Où  $v_i(t)$  c'est la vitesse du centre de masse de chaque particule à l'instant  $t$  et  $v_i(0)$  est sa vitesse initiale. Le terme  $\langle v_i(0)^2 \rangle$  sert à normaliser la fonction.

Comme elle permet d'aboutir aux spectres de densité des états vibrationnels des phonons qui s'exprime :

$$\rho(w) = \int_0^\infty e^{-iwt} VAF(t) dt, \quad (\text{II.14})$$

b) **Calcul du déplacement quadratique-moyen ( $MSD$ ) :**

La notion du déplacement quadratique moyen d'une particule qui signifie la moyenne sur toutes les réalisations de son mouvement entre les instants 0 et  $t$  à partir d'un point d'origine a priori variable [13], est bien décrite en dynamique moléculaire à partir de l'équation qui suit [7] :

$$MSD = \langle \delta r^2(t) \rangle = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (\text{II.15})$$

$r_i(t)$  est la position de chaque particule à l'instant  $t$  et  $r_i(0)$  est sa position initiale.

Il est important de noter que pour une substance pure, toutes les particules sont indiscernables, pour avoir une précision statistique; la moyenne à travers tous les atomes est calculée.

c) **Calcul du coefficient de diffusion ( $D$ ) :**

Il existe aussi le coefficient d'autodiffusion, une grandeur qui caractérise le mouvement des particules, il est extrait d'une façon fiable de la dynamique moléculaire. Il peut être obtenu à

partir du déplacement quadratique moyen, exprimé par la relation d'Einstein suivante [14] :

$$D = \left(\frac{1}{6}\right) \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (\text{II.16})$$

L'équation (II.16) montre qu'à des temps longs, le coefficient d'autodiffusion  $D$  est proportionnel au déplacement quadratique MSD.

Comme il peut être déterminé à l'aide de la fonction d'autocorrélation des vitesses des particules suivant la relation de Green Kubo (II.17) [15] :

$$D = \left(\frac{1}{3}\right) \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt, \quad (\text{II.17})$$

Notons que les deux formules de Green-Kubo et Einstein fournissent des résultats identiques et précis pour le coefficient de diffusion  $D$ .

#### d) Calcul de la viscosité dynamique ( $\eta$ ) :

Dans le cas des fluides incompressibles, la grandeur qui caractérise la résistance à l'écoulement laminaire est appelée la viscosité dynamique.

Cette grandeur notée  $\eta$  peut être retrouvée à partir des deux formules de Green-Kubo et Einstein généralisées.[7]

Pour un corps mou la viscosité est calculée en utilisant l'équation de Green-Kubo, alors la formule de la viscosité est la suivante :

$$\eta = \left(\frac{1}{V k_B T}\right) \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle dt, \quad (\text{II.18})$$

## 3 La conductivité thermique et le flux de chaleur

La conductivité thermique est assurée par l'interaction des phonons entre eux ou bien avec les autres éléments de la structure comme les défauts ou les électrons [2].

Le transfert d'énergie apparaît lorsqu'il y a une différence de population des phonons entre deux régions du système, par conséquent un courant de phonons est créé et la conductivité thermique est obtenue.

A une température  $T$ , la population des phonons dans un système en équilibre est donnée par la distribution de Bose :

$$N(w_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar w_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (\text{II.19})$$

avec  $k_B$  : la constante de Boltzmann.

A haute température, cette distribution de Bose tend vers la statistique de Maxwell Boltzmann.

Dans un matériau à l'équilibre thermique dont le gradient de température n'existe pas, il y a une égalité de population dans l'ensemble du système, de manière que les taux de phonons opposés sont équivalents en normes ( $\langle N_{\mathbf{k}} \rangle = \langle N_{-\mathbf{k}} \rangle$ ) mais de sens opposés. Dans un tel cas le flux de chaleur est nul[2].

Parmi les grandeurs physiques qui caractérisent le comportement d'un matériau lors du transfert de chaleur ; le flux de chaleur  $\mathbf{j}$  et la conductivité thermique. [17]

### 3.1 Définition du flux de chaleur

Le flux de chaleur est la mesure du transfert d'énergie qui est causé par une différence de température et conduit à l'équilibre de température entre les substances. Dans ce contexte, l'énergie est appelée chaleur [18].

Autrement dit, c'est l'énergie thermique transférée par unité de temps. Il s'exprime en Watt (W).

### 3.2 Les modes de transfert thermique

Le transfert thermique peut être effectué par trois modes : la conduction, la convection et le rayonnement.

#### 3.2.1 Conduction

Le transfert thermique par conduction connu également sous le nom de la conductivité thermique, qui signifie un transfert thermique spontané, d'une région généralement chaude vers une région froide, c'est à dire d'une zone de température élevée vers une autre de plus basse température [6]. Elle peut être considérée comme une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau à diffuser la chaleur dans les milieux sans déplacement macroscopique de matière.

En 1822, Joseph Fourier a établi une relation mathématique (voir eq.II.20) qui exprime le lien entre la conductivité thermique et le vecteur de flux de chaleur  $\mathbf{j}$  tel que la norme de ce dernier  $|\mathbf{j}|$  définit la quantité de chaleur qui traverse une unité de surface perpendiculaire à  $\mathbf{j}$  pendant une unité de temps. Le flux  $\mathbf{j}$  s'exprime donc en  $W/m^2$ .

Ce transfert thermique est caractérisé par la constante de conductivité thermique notée  $\kappa$  en  $W/m.K$ .

$$\mathbf{j} = -\kappa \nabla T, \quad (\text{II.20})$$

#### 3.2.2 Convection

La convection (thermique) est le transfert d'énergie thermique au sein d'un fluide en mouvement ou entre un fluide en mouvement et une paroi solide. Elle peut être réalisée par deux modes de transfert élémentaire combinés l'advection et la diffusion. [18]

#### 3.2.3 Rayonnement

Le rayonnement thermique est un rayonnement électromagnétique, généré par l'agitation thermique de particules dans la matière, quel que soit l'état de celle-ci : solide, liquide ou gaz [18].

### 3.3 Les méthodes de calcul de la conductivité thermique

Afin de calculer la conductivité thermique, deux méthodes de calcul sont couramment utilisées en dynamique moléculaire ; la méthode de Green Kubo (GK) et la méthode de Muller-Plathe.

Dans cette section on s'intéresse à la description de ces deux méthodes d'une manière exhaustive.

#### 3.3.1 Méthode de Green-Kubo (GK)

La méthode de (GK) est basée sur le principe de la théorie de la réponse linéaire et sur le théorème de la fluctuation à l'équilibre de la dissipation de l'énergie.[6]

La formule utilisée dans cette méthode sert à relier la conductivité thermique à l'intégrale sur le temps de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur  $\mathbf{j}$ .

Pour un matériau isotrope, la conductivité thermique s'exprime comme [6] :

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle_0}{3} dt, \quad (\text{II.21})$$

tel que le flux  $\mathbf{j}$  s'écrit :

$$\mathbf{j} = \frac{1}{V} \sum_i \left[ E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} N_{ij} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j) \right], \quad (\text{II.22})$$

où :  $V$  le volume,  $E_i$  l'énergie d'une particule et  $N_{ij}$  le nombre d'atomes en interaction de pair.

Pour réduire l'incertitude sur la conductivité  $\kappa$  calculée, il faut généralement répéter la simulation une dizaine de fois.

### 3.3.2 Méthode de Muller-Plathe

Cette méthode est fondée sur l'échange d'énergie cinétique entre deux particules de régions différentes, ce qui induit un gradient de température dans le système.

Cela permet de calculer la conductivité thermique d'un matériau.

L'approche utilisée dans cette méthode est parfois appelée l'approche de calcul de la conductivité thermique par MD de Non-Équilibre inverse (NEMD inverse).

En effet, l'approche NEMD habituelle consiste à imposer un gradient de température au système et à mesurer la réponse sous la forme du flux thermique résultant. Dans la méthode de Muller-Plathe, le flux de chaleur est imposé, et le gradient de température est la réponse du système[19].

## Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, la méthodologie que nous adopterons afin d'effectuer nos calculs, ainsi que les fondements de la dynamique moléculaire. Comme nous avons introduit deux méthodes efficaces très utilisées dans la simulation par la dynamique moléculaire.

## 1 Introduction

Dans ce travail, nous avons introduit le processus de propagation de la chaleur dans un système physique afin d'expliquer le mode conduction de ce processus, dans ce chapitre nous allons faire une étude de la conductivité thermique à l'équilibre, pour un réseau carré avec des interactions purement harmoniques limitées aux second voisins ; avec le formalisme de la dynamique de réseau en utilisant la méthode des fonctions de Green atomiques, nous discuterons nos résultats et nous les comparons aux autres découlant de la méthode de Green-Kubo implémentée en dynamique moléculaire.

## 2 Densité d'état

Afin de déterminer le nombre d'états quantiques disponibles entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ , on calcule la densité d'états  $\rho(\omega)$  :

$$\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (\text{III.1})$$

Comme on définit la densité  $\rho(\omega)$  en introduisant une lorentzienne, dans la première zone de Brillouin qui s'étend de  $-\frac{\pi}{a}$  à  $\frac{\pi}{a}$  de la façon suivante :

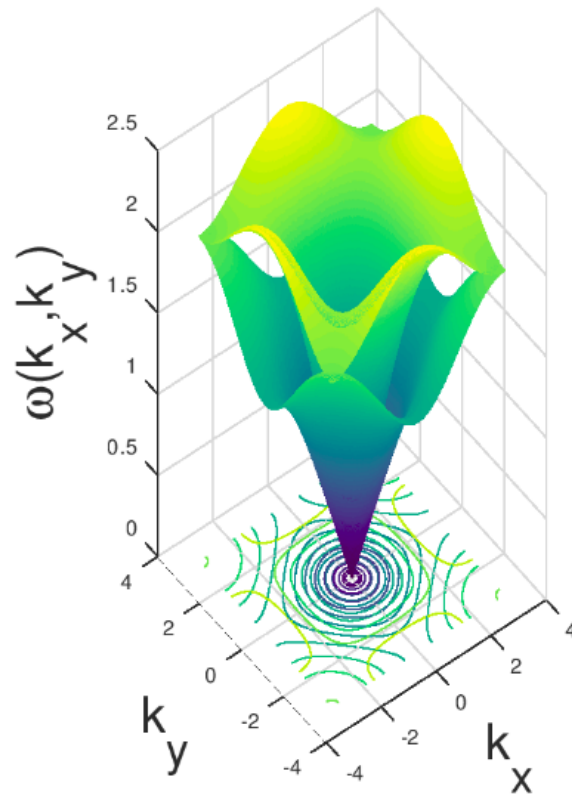
$$\rho(\omega) = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_y}{2\pi} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\omega - \omega_{\mathbf{k}})^2 + \eta^2} \quad (\text{III.2})$$

Dans notre cas le système traité est un réseau carré parfait de paramètre de maille  $a = 1\text{\AA}$ , pour lequel on a fixé les constantes de forces  $k_1 = 1eV/\text{\AA}^2$ ,  $k_2 = k_1/2$ .

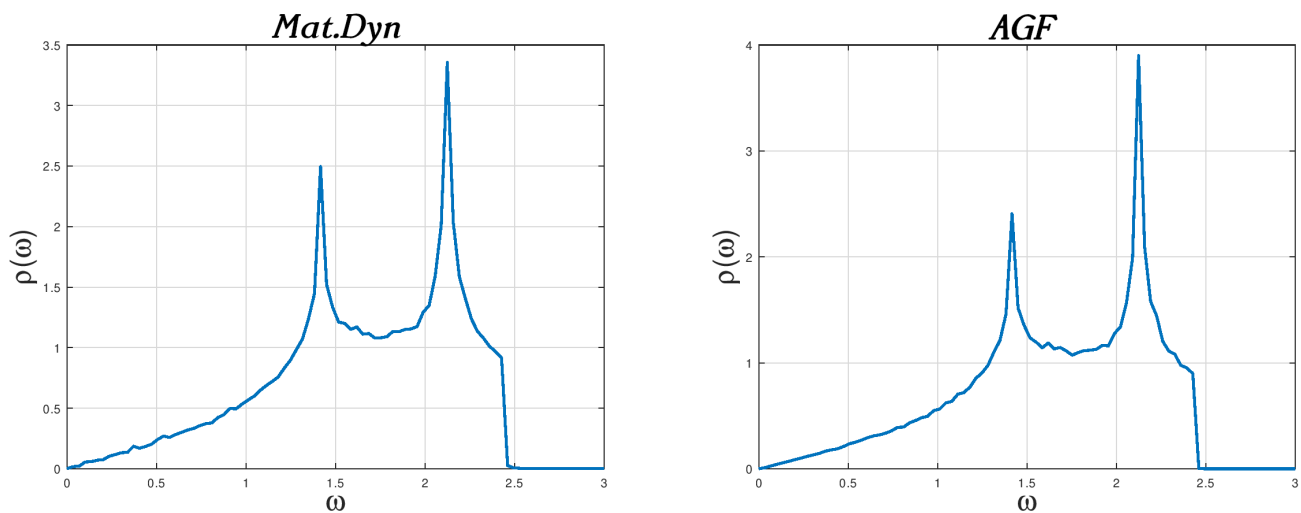
En adoptant la méthode de la matrice dynamique, on utilise la formule (III.2) de  $\rho(\omega)$  dans laquelle on fixe  $\eta = 10^{-3}$  et à partir de la matrice dynamique ( $2 \times 2$ ) du réseau carré, on obtient les résultats montrés sur la Fig (III.2). Dans le but de comparer ces derniers aux résultats fournis par la méthode des fonctions de Green (AGF), où on définit  $\rho(\omega)$  à partir de la partie imaginaire de la fonction de Green  $\mathbf{G}$  :

$$\rho(\omega) = \sum_{k_y} \sum_{\alpha} \frac{-1}{\pi} \text{Im} [\mathbf{G}_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega, k_y)] = \frac{-1}{\pi} \text{Tr} [\text{Im} (\mathbf{G}_{ii}^{\alpha\alpha})], \quad (\text{III.3})$$

où  $\alpha = x, y$  et  $i$  est l'indice du plan (tranche)



**Figure III.1** – Courbe de dispersion d'un réseau carré parfait de paramètre de maille  $a = 1\text{\AA}$  dont les interactions sont limitées aux premiers et seconds voisins, les constantes de forces  $k_1 = 1\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $k_2 = k_1/2$ , calculée par la méthode de la matrice dynamique.



**Figure III.2** – Densité de mode de vibration d'un réseau carré parfait de paramètre de maille  $a = 1\text{\AA}$  dont les interactions sont limitées aux premiers et seconds voisins, les constantes de forces  $k_1 = 1\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $k_2 = k_1/2$ , calculée par la méthode de la matrice dynamique (gauche) et par la méthode des fonctions de Green atomiques AGF (droite).

Dans la Fig.III.1 on donne la courbe de dispersion à trois dimension, qui représente deux branches acoustiques, qui se chevauchent aux bords de la zone de Brillouin où le gradient est nul, formant des points-selle. Ces derniers correspondent aux pics de densité d'état représentés dans la Fig.III.2. Dans la Fig.III.2 on remarque clairement que les résultats de densités de mode de vibration obtenus par la méthode de la matrice dynamique (Mat.Dyn) et celle des fonctions de Green atomiques (AGF) sont identiques. On constate que la méthode (AGF) est une méthode analytique exacte, qui fournit des résultats précis et pertinents.

## 3 Dynamique de Réseau

### 3.1 Méthode de fonction de Green atomique (AGF)

La chaleur peut être transportée aussi bien par les électrons (libres) que par les phonons. Et la théorie cinétique de ces porteurs donne

$$\kappa = \frac{1}{3}cvl, \quad (\text{III.4})$$

où  $c$  est la chaleur spécifique des porteurs,  $v$  leur la vitesse moyenne des porteurs, et  $l$  leur libre parcourt moyen[33]. Dans le cas des isolants cristallins, la conductivité thermique augmente avec la température et atteint un maximum autour d'un dixième de  $\Theta_D$ . On y distingue ainsi deux régimes :  $T \ll \Theta_D$  où la conductivité  $\kappa$  est dominée par la chaleur spécifique des phonons  $c_{ph}$  qui varie comme  $c_{ph} \propto T^3$ , ce qui donne également une conductivité  $\kappa \propto T^3$ . Ceci vient du fait que le libre parcourt moyen  $l_{ph}$ , étant dû uniquement aux interactions avec les défauts, varie faiblement avec la température. Aux hautes températures la chaleur spécifique  $c_{ph}$  varie peu et c'est le libre parcourt moyen  $l_{ph}$  qui détermine  $\kappa$ . Les interactions phonons-phonons sont responsables de la diminution de  $l_{ph}$  qui est inversement proportionnel à la température, ce qui donne  $\kappa \propto T^{-1}$ . On voit alors que pour les isolants, où la chaleur est transportée exclusivement par les phonons,  $\kappa$  augmente aux basses températures, diminue aux hautes températures, et présente un maximum autour de  $0.1\Theta_D$ . [21, 22]

Pour déterminer la capacité d'un corps à transmettre la chaleur, on doit calculer la conductance  $G$  :

$$G(T) = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{2\pi} \mathcal{T}(\omega) \frac{\partial f_{\text{BE}}}{\partial T} d\omega, \quad (\text{III.5})$$

où  $\mathcal{T}(\omega)$  est la transmission totale à la fréquence  $\omega$  et  $f_{\text{BE}}$  est la fonction de distribution de Bose-Einstein[28], qui est donnée par

$$f_{\text{BE}}(\omega, T, \mu) = \frac{1}{\exp[(\hbar\omega - \mu)/(k_B T)] - 1}, \quad (\text{III.6})$$

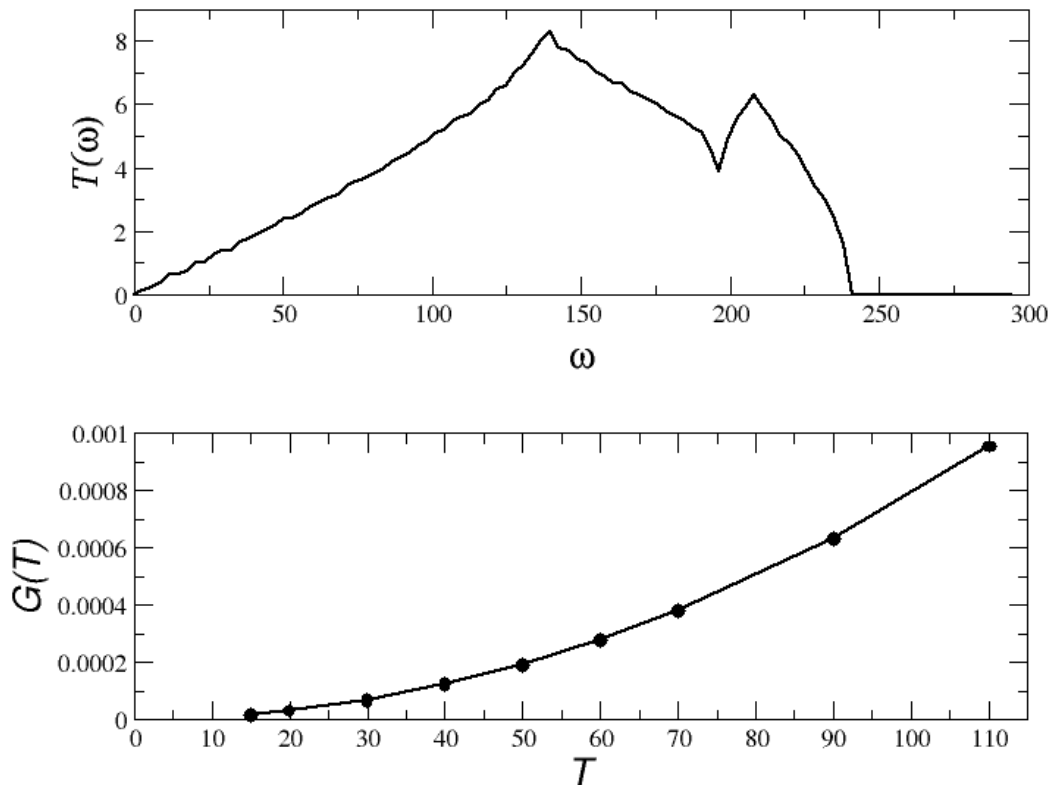
où  $\mu$  est le potentiel chimique. Ce dernier est nul pour les phonons, car ce sont des particules dont le nombre n'est pas conservé[29]. La transmission totale, dans la direction  $x$ , pour un réseau bi-dimensionnel est la somme des transmissions  $t(\omega, k_y) \dots$ , qui s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{T}(\omega) = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y t(\omega, k_y), \quad (\text{III.7})$$

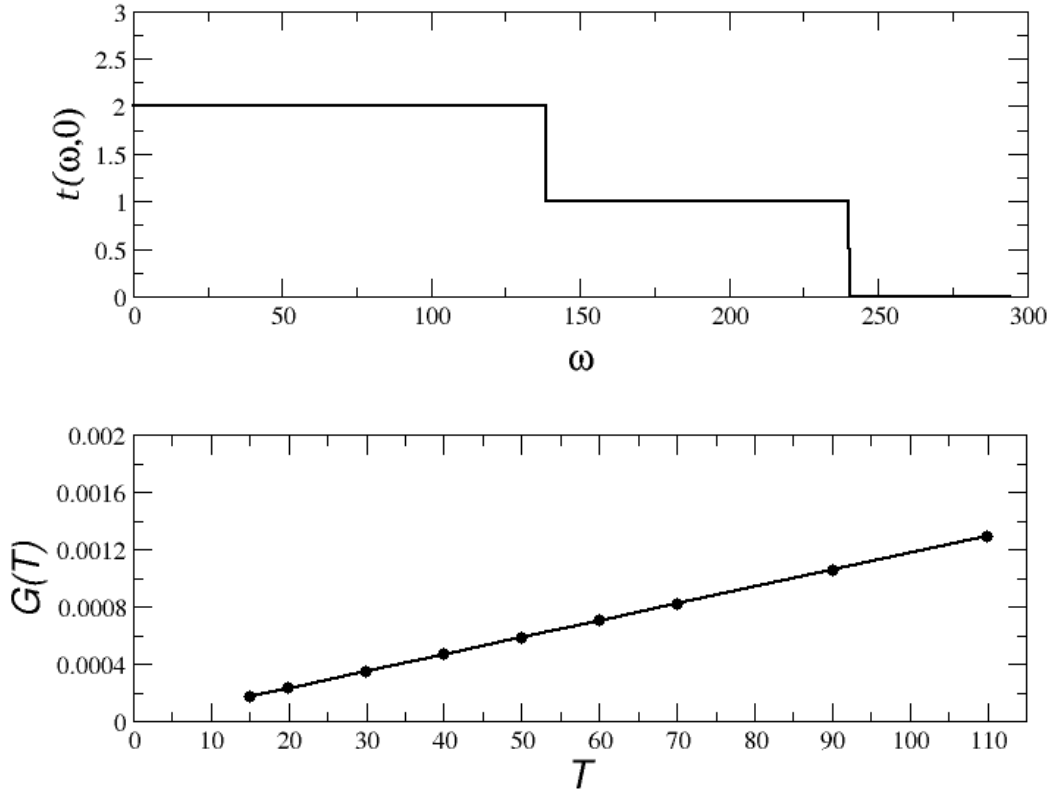
Cette dernière donne la probabilité qu'une onde de vecteur  $k_y$  venant de la gauche traverse le "défaut" et continue vers la droite. Elle est calculée à partir de la fonction de Green de tout le système. Afin de calculer la conductance  $G$ , nous avons subdivisé notre système en trois régions comme c'est mentionné dans le premier chapitre ; la région droite (Right) R, la gauche (Left) L, centrale (Central) C, telle

que la région centrale est composée de trois plans, et les constantes de forces  $k_1$  et  $k_2$  ( $k_2 < k_1$ ) sont prises identiques pour les trois parties.

Dans le but de créer des inhomogénéités on prend les masses,  $m_L$ ,  $m_C$ , et  $m_R$  différentes selon le cas étudié. Dans le cas parfait bien sûr on prend toutes les masses égales, c'est à dire  $m_L = m_C = m_R$ . Pour créer une seule interface, on prend les masses d'un coté différentes de celles de l'autre, par exemple  $m_L = m_C \neq m_R$ , et ainsi de suite. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures ci-dessous :



**Figure III.3** – Transmission totale (haut) en fonction de la fréquence et conductance (bas) en fonction de la température, calculées par la méthode (AGF) pour un réseau carré parfait.



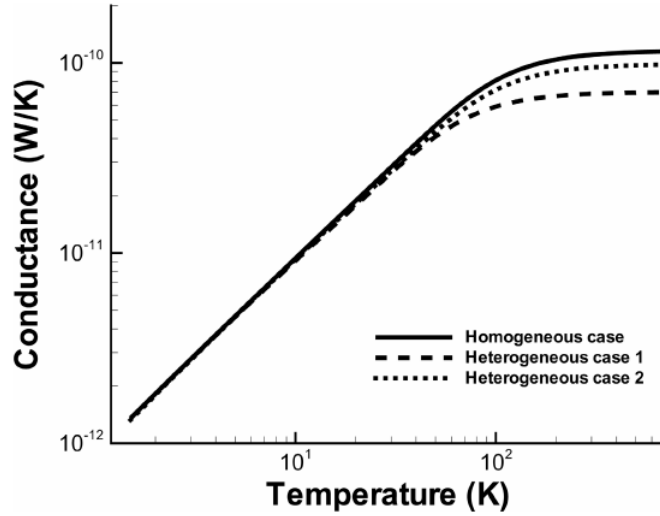
**Figure III.4** – Transmission totale (haut) en fonction de la fréquence et conductance (bas) en fonction de la température, calculées par la méthode AGF pour un réseau carré parfait à  $k_y = 0$ .

Dans la Fig. III.3 on montre la transmission totale  $\mathcal{T}(\omega)$  et la conductance  $G(T)$  calculée par la dynamique de réseau avec la méthode AGF pour un réseau carré parfait.

On voit que la conductance  $G$  augmente avec la température de manière quadratique :  $G \propto T^2$ . Ceci vient en effet, et d'après la théorie cinétique, de la chaleur spécifique à basse température qui pour un réseau carré est proportionnelle à  $T^2$ .

Si on se limite à  $k_y = 0$ , on revient au cas unidimensionnel et ceci est visible sur la Fig. III.4 où sont montrées  $t(\omega, k_y = 0)$  et la conductance  $G$ . On voit en effet que  $t(\omega, k_y = 0)$  prend des valeurs entières seulement, comme pour le cas d'une chaîne linéaire, et qu'on peut retrouver facilement à partir de la courbe dépendante de la fréquence  $\omega$  et de la composante normale du vecteur d'onde ( $k_{\perp}$ ) de dispersion, toujours pour  $k_y = 0$ .

On voit également que la conductance est maintenant linéaire en température. Là aussi l'argument basé sur la théorie cinétique confirme que ce comportement vient du fait que la chaleur spécifique pour un système unidimensionnel est linéaire en température. Notre calcul ici peut être comparé au calcul de  $G$  par Zhang et al[28] pour une chaîne linéaire montré sur la Fig. III.5.



**Figure III.5** – Conductance en fonction de la température calculées par Zhang et al[28] pour une chaîne linéaire d’atomes. Le cas homogène correspond au cas parfait

## 4 Dynamique moléculaire

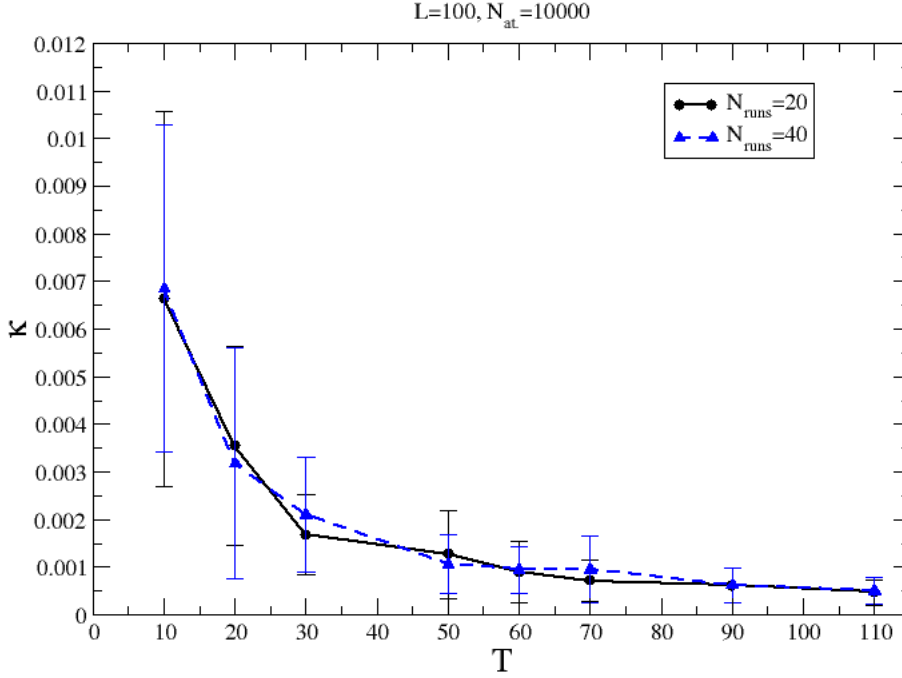
### 4.1 Méthode de Green-Kubo (GK)

Nous avons effectué les simulations par dynamique moléculaire en utilisant le code libre LAMMPS[23]. En plus de spécifier le réseau, son paramètre de maille et la taille de la supercellule, il y a les paramètres propres au calcul de la conductivité à ajuster. Pour le cas du calcul à l’équilibre par la méthode de Green-Kubo nous avons choisi un temps de corrélation, c’est à dire la valeur maximale du temps qui apparaît dans la formule de GK, de 200 picosecondes, et un intervalle d’échantillonnage de 10 femtosecondes. Il va sans dire que ces paramètres sont choisis de sorte à trouver un compromis entre la précision des calculs d’un côté et de l’autre les temps de simulation nécessaires pour obtenir de bonnes statistiques. Le temps de simulation pour la période de mesure est fixé à 10 nanosecondes. Le temps nécessaire pour ramener le système à l’équilibre est par contre bien plus inférieur. On choisi un temps d’équilibration de 10 picosecondes. Vu la nature statistique des calculs à effectuer nous avons effectué un grand nombre  $N_{\text{runs}}$  de simulations pour chaque ensemble de paramètres (température  $T$ , et taille  $L$  du système). La conductivité est ainsi obtenue comme la valeur moyenne de toutes les conductivités calculées à chaque simulation.

Nous avons pris pour les constantes de forces, sauf autre indication,  $k_1 = 1 \text{ eV}/\text{Å}^2$  et  $k_2 = k_1/2$ , et pour le paramètre de maille  $a = 1 \text{ Å}$ . Nous avons calculé, pour ces paramètres, le déplacement quadratique moyen avec la dynamique moléculaire, et nous avons trouvé qu’à  $T = 70 \text{ K}$  sa valeur atteint 10% du paramètre de maille. Cette valeur de la température donne ainsi une indication sur le régime de températures où l’approximation harmonique est valide. Une autre manière de procéder consiste à calculer la température de Debye  $\Theta_D$  où la fixer carrément à la valeur de la fréquence maximale de vibration de notre système.

Nous avons tout d’abord effectué le calcul de la conductivité  $\kappa$  en fonction de la température pour une taille  $L = 100$ , ce qui donne 10000 atomes. Nous avons effectué deux calculs : pour le premier le nombre de différentes simulations a été fixé à  $N_{\text{runs}} = 20$ , et pour le deuxième  $N_{\text{runs}} = 40$ . Les résultats

sont montrés sur la Fig. III.6 où les barres d'erreur sont obtenues à partir de l'écart quadratique moyen à la valeur moyenne de  $\kappa$  obtenue de  $N_{\text{runs}}$  de simulations. On voit que la conductivité  $\kappa$  diminue à mesure que la température  $T$  augmente. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par la dynamique de réseau montrés sur la Fig. III.3.



**Figure III.6** – Conductivité thermique  $\kappa$  calculée par la dynamique moléculaire et la formule de Green-Kubo. Les barres d'erreur sont obtenues à partir du nombre  $N_{\text{runs}}$  de simulations effectuées.

Il faut tout d'abord signaler que la dynamique moléculaire est classique et par conséquent la fonction de distribution appropriée des phonons n'est pas la distribution de Bose-Einstein et ce même aux basses températures. Aux hautes températures également la distribution de Bose-Einstein ne s'approche pas de la distribution de Maxwell-Boltzmann qu'on associe avec les statistiques classiques. Ceci vient du fait que, contrairement aux particules réelles, le potentiel chimique des phonons est fixe, il est au fait nul et indépendant de la température. En effet, pour les particules dont le nombre est conservé le potentiel chimique  $\mu(T)$  doit dépendre de la température pour que le nombre de particules

$$N = \int_0^{\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\exp[(\hbar\omega - \mu)/(k_B T)] - 1}, \quad (\text{III.8})$$

où  $g(\omega)$  est la densité d'états, reste constant et donc indépendant de la température. A haute température le potentiel chimique diminue plus rapidement que  $T$  de sorte que l'exponentielle dans le dénominateur dépasse largement l'unité, et donc on obtient

$$f_{\text{BE}} = \lim_{T \gg \hbar\omega_M} \frac{1}{\exp[(\hbar\omega - \mu)/(k_B T)] - 1} = \exp[-(\hbar\omega - \mu)/(k_B T)] = f_{\text{MB}}. \quad (\text{III.9})$$

Pour les phonons dont le nombre n'est pas conservé le potentiel chimique est nul  $\mu(T) = 0$  et par conséquent l'exponentielle s'approche asymptotiquement de l'unité aux hautes températures et on obtient

$$f_{\text{BE}} = \lim_{T \gg \hbar\omega_{\text{max}}} \frac{1}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{12k_B T}. \quad (\text{III.10})$$

Et si on met cette expression dans la formule de la conductance on trouve

$$G(T) = \lim_{T \gg \hbar\omega_{\text{max}}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\hbar\omega}{2\pi} \mathcal{T}(\omega) \frac{\partial f_{\text{BE}}}{\partial T} d\omega = G_0 - \frac{K_1}{T^2}, \quad (\text{III.11})$$

où  $G_0$  et  $K_1$  sont indépendants de la température. Ceci confirme que dans l'approximation harmonique la conductance est toujours croissante, et qu'elle tend vers  $G_0$  aux hautes températures.

Si, au lieu de considérer les phonons, on considère l'ensemble des atomes constituant le système, la physique statistique classique nous apprend à travers le théorème de l'équipartition de l'énergie que l'énergie totale du système est ainsi  $E = dN_{\text{at}} k_B T$ , où  $d$  est le nombre de degrés de liberté ou la dimensionnalité dans notre cas. Au fait, et comme on l'a vu dans le chapitre I, l'ensemble des oscillateurs couplés, formés par les  $N_{\text{at}}$  atomes du système, se transforme en un ensemble de  $dN_{\text{at}}$  oscillateurs indépendants. Et si on applique le théorème de l'équipartition de l'énergie à ce dernier, on voit que chaque oscillateur contribue une énergie de  $k_B T$  à l'énergie totale. Pour revenir au traitement quantique on sait que l'état de chaque oscillateur est décrit par la donnée du nombre de quasi-particules l'occupant. Ainsi un mode de fréquence  $\omega$  occupé par  $n_{\text{ph}}(\omega, T)$  à la température  $T$  va contribuer une énergie  $n_{\text{ph}}(\omega, T)\hbar\omega$  à l'énergie totale du système. En identifiant cette contribution à celle donnée par l'équipartition de l'énergie, on trouve que

$$n_{\text{ph}}(\omega, T) = \frac{k_B T}{\hbar\omega}. \quad (\text{III.12})$$

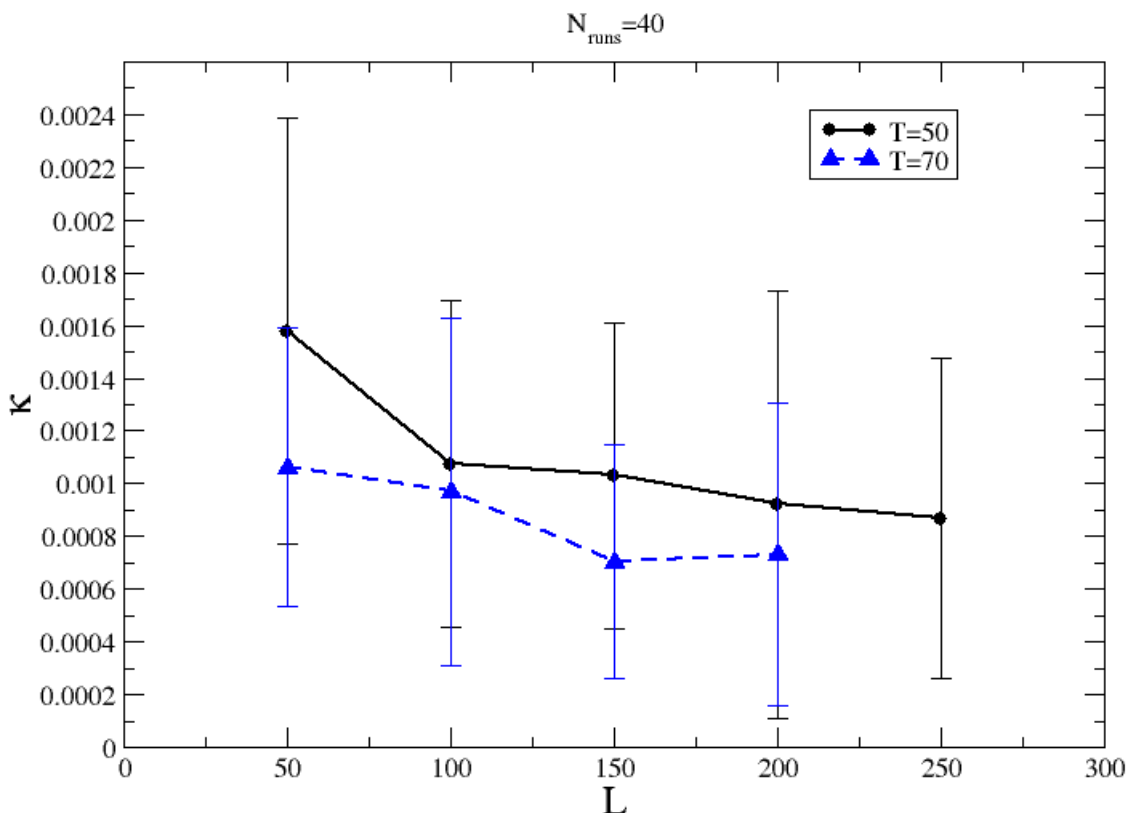
On retrouve ainsi le premier terme de la limite de la fonction de distribution  $f_{\text{BE}}$  obtenue plus haut.

Ceci donne une chaleur spécifique constante, c'est à dire indépendante de la température. Si l'argument cinétique s'appliquait, on trouverait ainsi une conductivité qui est également constante. Et on voit bien que dans les simulations en MD la conductivité n'est ni croissante, comme dans le cas de la dynamique de réseau, ni constante, comme dans le cas d'une limite classique. Ceci suggère en effet que pour obtenir des résultats fiables avec la MD, des corrections (quantiques) doivent être apportées à la manière de calculer la conductivité. L'apport de notre étude ici est d'illustrer ce problème par un modèle simple ne contenant pas d'effets anharmoniques. Dans les travaux publiés dans la littérature des potentiels atomiques, qui contiennent forcément les effets harmoniques, sont utilisés et les auteurs font attention à ne présenter que les calculs pour des températures suffisamment élevées où les effets anharmoniques entrent en jeu. C'est le régime où ces effets, ou en d'autres termes les interactions phonon-phonon, sont responsables, par le truchement de la diminution du libre parcours moyen des phonons, de la diminution de la conductivité  $\kappa$  en fonction de la température. La présence de l'anharmonicité cache ainsi un sérieux problème dans le calcul de  $\kappa$  avec la MD. Un problème qui ne peut être mis en évidence que lorsque les effets anharmoniques sont exclus.

Récemment He et al[24] et Larkin et al[25] ont utilisé la méthode NMA (Normal Mode Analysis) pour tenir compte des effets anharmoniques et de leurs contributions à la conductivité thermique du Si amorphe. La méthode GKMA (Green-Kubo mode analysis) a ensuite été développée par Lv et Henry[26], et appliquée initialement aux systèmes amorphes[27]. La méthode GKMA est une combinaison de la méthode GK-MD (Green-Kubo en Dynamique Moléculaire) et de NMA. Lv et Henry expliquent que "Classical MD [Dynamique Moléculaire] has been considered to be inaccurate at

low temperatures (i.e., below a material's Debye temperature) because it does not reproduce the proper mode amplitudes that correspond to the quantum occupations. As a result, classical MD results in a constant heat capacity with respect to temperature, since every mode is equally excited at all temperatures. However, once each individual mode's TC[Conductivité Thermique] is obtained, one can easily apply a quantum specific heat correction, which allows one to extend the MD based predictions to essentially any temperature"[27].

Nous avons également considéré l'effet de la taille  $L$  de la boîte de simulation sur la valeur calculée de  $\kappa$ . Nous avons effectué le calcul à deux températures  $T = 50$  et  $T = 70$ . Le nombre  $N_{\text{runs}}$  de simulations effectuées est fixé à 40. Les résultats sont rapportés dans la Fig. III.7. On voit que la conductivité dépend légèrement de la taille  $L$  de la boîte de simulation, et on s'attend ainsi à ce que la conductivité converge asymptotiquement vers sa valeur calculée pour le massif. Ce comportement est à ne pas confondre avec celui de la conductance  $G$  qui elle diminue systématiquement lorsque la longueur longitudinale augmente. Il semble dans le présent calcul qu'on ne peut attacher un sens physique au comportement de  $\kappa$  en fonction de  $L$ , d'autant que le traitement classique des phonons par la simulation MD a été remis en cause déjà dans l'interprétation, plus haut, des résultats concernant la conductivité en fonction de la température. Il est cependant à relever que le spectre de vibration va certainement être affecté par la taille  $L$ .



**Figure III.7** – Conductivité thermique  $\kappa$  calculée par GK-MD pour un réseau carré en fonction de la taille  $L$  de la boîte de simulation.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons entrepris de montrer que la conductivité thermique calculée par les simulations de la dynamique moléculaire est bien identique à celle donnée par les calculs basé sur la dynamique de réseau. En effet ces derniers sont supposés exacts à mesure que l'approximation harmonique reste valable. Nous avons ainsi pris comme exemple un réseau carré d'atomes avec des interactions harmoniques limitées aux second voisins. La conductivité a ensuite été calculée par deux méthodes : par la dynamique de réseau avec la méthode de fonctions de Green, et par la dynamique moléculaire à partir du formalisme de Green-Kubo.

La dynamique de réseau donne un comportement typique de la conductivité, à savoir qu'elle augmente avec la température. Ce comportement est conforme à la théorie cinétique de la conductivité thermique. Nous avons en effet trouvé que la conductance est gouvernée par la chaleur spécifique, qui varie comme  $c_{ph} \propto T^d$  où  $d$  est la dimensionnalité du système.

La conductivité calculée par la dynamique moléculaire exhibe un comportement en contradiction avec celui trouvé par la dynamique de réseau et prédit par la théorie cinétique. En effet la conductivité calculée diminue avec la température. Nous avons alors expliqué que la dynamique classique ne peut tenir compte de la distribution correcte des phonons qui est correctement donnée par la distribution de Bose-Einstein. Et c'est cette distribution qui est responsable du comportement de la chaleur spécifique mentionné plus haut. Nous avons noté également que pour les phonons la distribution de BE ne tend pas vers la distribution de Maxwell-Boltzmann aux hautes températures. Dans cette limite et au premier ordre en température la chaleur spécifique des phonons est constante, ce qui donnerait une conductivité indépendante de la température. Ceci fait que même si on remplace la distribution de BE par sa limite aux hautes températures dans l'expression de la conductance, calculée par la dynamique de réseau, celle-ci continue à augmenter en fonction de la température et tend asymptotiquement vers une valeur finie qui est conforme avec la théorie cinétique appliquée aux hautes températures et mentionnée précédemment.

- [1] Hung T. Dîep, *physique de la matière condensée*, 2003
- [2] Pierre-François Lory, Thèse de doctorat *Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes*, 2015
- [3] Niel W . Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, 1976
- [4] Roza Kara Ali, Mémoire Master *Calcul de coefficient de transmission photonique par la méthode des fonctions de Green. Comparaison avec d'autres méthodes*, 2019
- [5] Ghania Belkacemi, Mémoire Master *Effet de positionnement d'un îlot atomique sur la dynamique d'une surface*, 2012
- [6] Hayat Zaoui, Thèse de doctorat, 2017
- [7] Djelloul Bendris ,Mémoire magister en Physique, *Etude des Propriétés Physico-Chimiques du Para-Hydrogène par la Dynamique Moléculaire*, 2011/2012
- [8] Frenkel,D.et Smit,B *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, 2002
- [9] Emak,D. L.et McCammon,J.A *Brownian dynamics with hydrodynamic interations.*, 1978
- [10] Van Gunsteren, W.F. ; Bakowies,D. ; Baron,R. ; et al *Biomolecular Modeling : Goals, PRoblems, Perspectives*, 2006
- [11] Nicolas,M *Simulation par dynamique moléculaire de l'extraction d'ions par des calixarinènes importances des phénomènes interfaciaux*, 1999
- [12] Furio Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, 1997
- [13] Stéphane Pajot,*Dynamiques sur une structure donnée-Percolation et économie*, 2001
- [14] Chandler, D., *Introduction to modem statistical mechanics*,1987
- [15] Kubo, R.,*The Fluctuation-Dissipation Theorem*, 1966
- [16] Y. He, I. Savic, D. Donadio, and G. Galli.*Lattice thermal conductivity of semiconducting bulk materials : atom-istic simulation* 2012
- [17] <http://www.techno-science.net>, 23/07/2021
- [18] <http://fr.m.wikipedia.org>, 14/09/2021
- [19] LAMMPS Documentation October 29/10/2020
- [20] Hangbo Zhou, Yongqing Cai, Gang Zhang and Yong-Wei Zhang, *Superior lattice thermal conductance of single-layer borophene*, 2017

- 
- [21] K. Behnia, *Conductivity, Thermal*, 2005
- [22] T. Skośkiewicz, *Thermal Conductivity at Low Temperatures*, 2005
- [23] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, 1995
- [24] He Ye, D. Donadio, et G. Galli, *Heat transport in amorphous silicon : Interplay between morphology and disorder*, 2011
- [25] J. M. Larkin and A. J. H. McGaughey, *Thermal conductivity accumulation in amorphous silica and amorphous silicon*, 2014
- [26] W Lv and A. Henry, *Direct calculation of modal contributions to thermal conductivity via Green–Kubo modal analysis*, 2016
- [27] W. Lv and A. Henry, *Non-negligible Contributions to Thermal Conductivity From Localized Modes in Amorphous Silicon Dioxide*, 2016
- [28] W. Zhang, T. S. Fisher, et N. Mingo, *The Atomistic Green’s Function Method : an Efficient Simulation Approach for Nanoscale Phonon Transport*, 2007
- [29] Christian Ngô, Hélène Ngô, *Physique Statistique*, 1995
- [30] H. Boumrar, M. Hamidi, H. Zenia, et S. Lounis, *Equivalence of wave function matching and Green’s functions methods for quantum transport : generalized Fisher–Lee relation*, 2020
- [31] Mingo.N *Green’s function methods for phonon transport through nano-contacts*, Thermal Nano-systems and Nanomaterials (Springer, Heidelberg)., 2009
- [32] Sadasivam. S, Che. Y, Huang. Z, Chen. L, Kumar. S and Fisher.T.S *Annu. Rev. Heat Transfer*, **17**
- [33] C. Kittel, *Physique de l’état solide*