

La cristallisation maintenant accessible aux simulations

Les transitions de phase, au cours desquelles la matière réorganise sa structure atomique sous une forme différente, font l'objet d'un grand nombre de recherches en Physique fondamentale, en Géologie et Planétologie ainsi que pour la synthèse de nouveaux matériaux. Dans ces domaines, les études expérimentales peuvent s'appuyer sur les simulations théoriques, qui permettent de visualiser les détails atomiques des mécanismes de transformation. Cependant, la simulation des transitions désordre-ordre telles que la formation de la glace à partir de l'eau liquide, pose un problème majeur : la nucléation, mécanisme qui forme un grain cristallin de taille croissante dans la matrice désordonnée, a typiquement une cinétique très lente qui dépasse de plusieurs ordres de grandeur l'échelle de temps accessible aux méthodes numériques.

Une nouvelle méthode de simulation, développée par des chercheurs de l'équipe PHYSIX de l'IMPMC, a permis d'étudier pour la première fois plusieurs transitions dans le diagramme de phase de l'eau, à basse et haute densités (Fig. 1), non seulement entre structures cristallines différentes mais aussi entre structures désordonnées (liquides, amorphes) et cristaux. En particulier, le défi de simuler la cristallisation du liquide proche du point de fusion, généralement impossible à reproduire par dynamique moléculaire avec un potentiel interatomique réaliste (les travaux précédents étant limités à des températures beaucoup plus basses pour accélérer la cinétique de cristallisation), a été gagné [1].

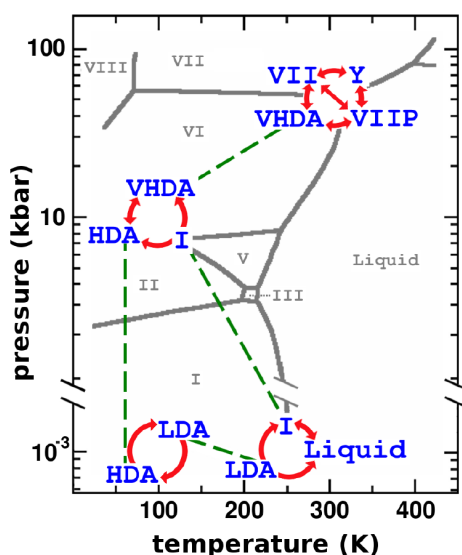


Figure 1
Diagramme de phase de l'eau selon le potentiel interatomique TIP4P/2005. Les simulations de transition structurale réalisées avec la nouvelle méthode de simulation sont indiquées par les flèches rouges.

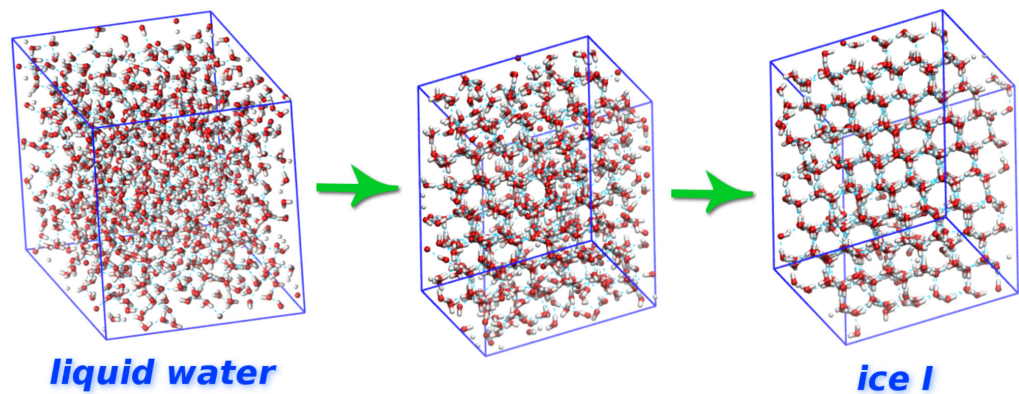


Figure 2

Structures observées au cours d'une trajectoire de dynamique moléculaire qui simule la cristallisation de l'eau liquide au point de fusion.

La même approche a également permis de simuler la nucléation hétérogène de la glace, démontrant que des surfaces différentes conduisent à la formation de cristaux différents, en violation de la théorie classique de la nucléation hétérogène [2]. La nouvelle méthode est basée sur la combinaison de techniques d'échantillonnage accéléré, telles que métadynamique et « umbrella sampling », avec une nouvelle définition de coordonnées de transformation. Ces dernières sont construites à partir de la matrice des connections entre atomes (matrice d'adjacence). Elles prennent en compte toutes les permutations possibles d'atomes identiques, et sont capables de capturer d'une manière très générale les changements de topologie de la matière.

Cette approche devrait donc être applicable à beaucoup de matériaux différents. Parmi les applications possibles, on envisage la prédiction des chemins de synthèse expérimentale de matériaux à propriétés remarquables.

Références

- [1] S. Pipolo, M. Salanne, G. Ferlat, S. Klotz, A.M. Saitta, F. Pietrucci, Navigating at will on the water phase diagram, *Phys. Rev. Lett.* 119, 245701 (2017) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.245701>
- [2] M. Fitzner, G.C. Sosso, F. Pietrucci, S. Pipolo, A. Michaelides, Pre-critical fluctuations and what they disclose about heterogeneous crystal nucleation, *Nat. Commun.* 8, 2257 (2017) <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-02300-x>

Contact

Fabio Pietrucci : fabio.pietrucci@upmc.fr