

Etude par Dynamique Moléculaire Parallèle du transport de platine dans du carbone poreux

R. Agogué P. Brault

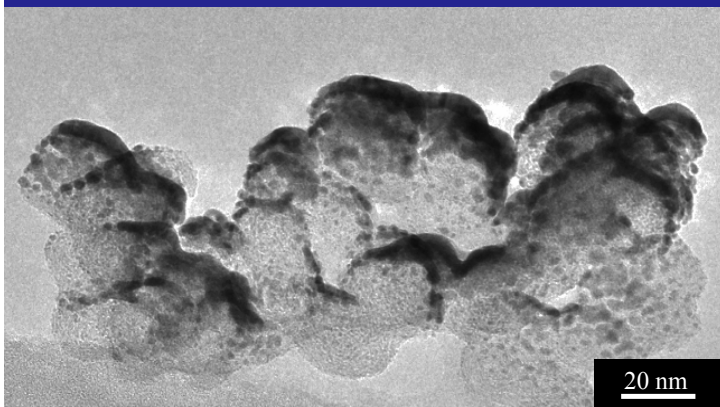
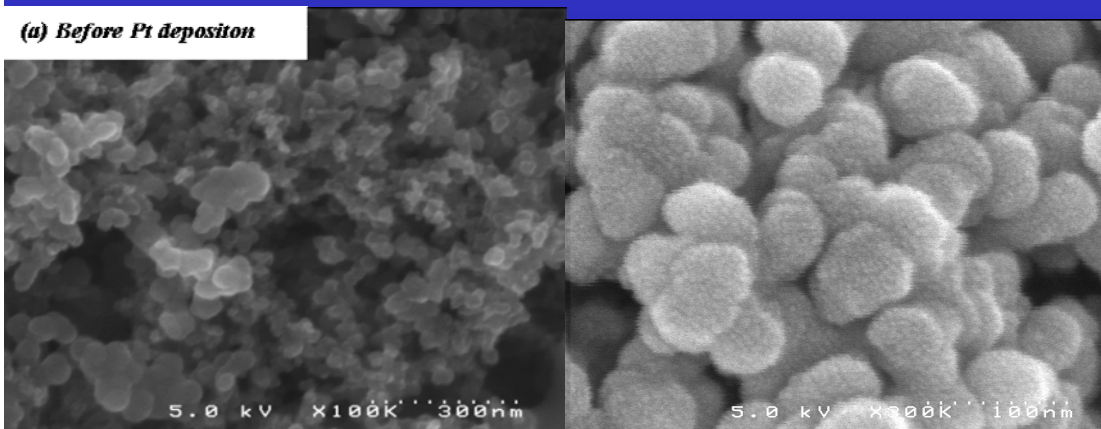
Sommaire

- I. Faits expérimentaux
- II. Simulation
- III. Modélisation
- IV. Résultats
- V. Conclusion et perspectives

I. Faits expérimentaux

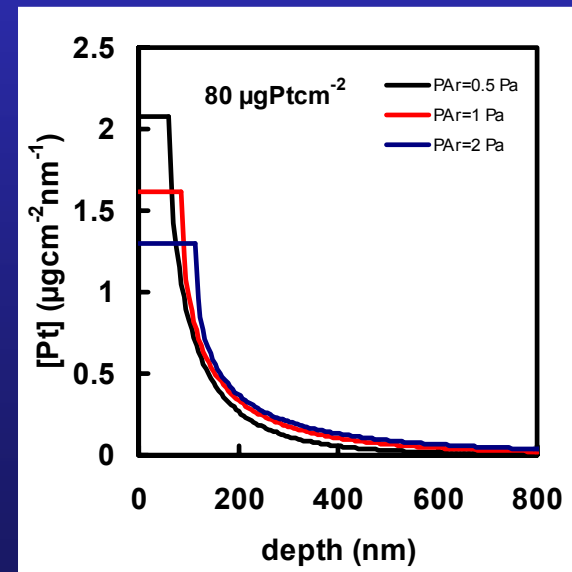
Dépôt de platine sur carbone poreux

➔ Diffusion/transport ballistique



Observation TEM
des grains de Carbone
« platinés »

Profil en profondeur
du platine



Lois d'échelle : diffusion anormale

Diffusion normale linéaire : **profil de concentration gaussien**

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \Delta \rho(r, t); \quad \rho(r, t) = \frac{\rho_0}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]; \quad \langle r^2 \rangle = 2dDt$$

$d \rightarrow$ dimension d'espace

$D \rightarrow$ coefficient de diffusion

Diffusion anormale dans un milieu poreux fractal :

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \tilde{\Delta} \rho^v(r, t); \quad \tilde{\Delta} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1-\theta} \frac{\partial}{\partial r}$$

$d \rightarrow$ dimension fractale de l'espace

$v=1 \rightarrow$ gaussienne étirée

Cas linéaire

$$\rho(r, t) = \frac{1}{Z(t)} \exp\left[-\beta(t)r^{2+\theta}\right]; \quad Z(t) \propto t^{\frac{d}{2+\theta}}; \quad \beta(t) \propto t^{-1}$$

$v \neq 1 \rightarrow$ gaussienne étirée généralisée

Cas non-linéaire

$$\rho(r, t) = \frac{\left[1 - (1-q)\beta(t)r^\lambda\right]^{\frac{1}{1-q}}}{Z(t)}; \quad \lambda = 2 + \theta; \quad q = 2 - v$$

$$\text{avec } \beta(t) \propto t^{-\lambda/[\lambda+d(1-q)]} \text{ et } Z(t) \propto t^{d/[\lambda+d(1-q)]}$$

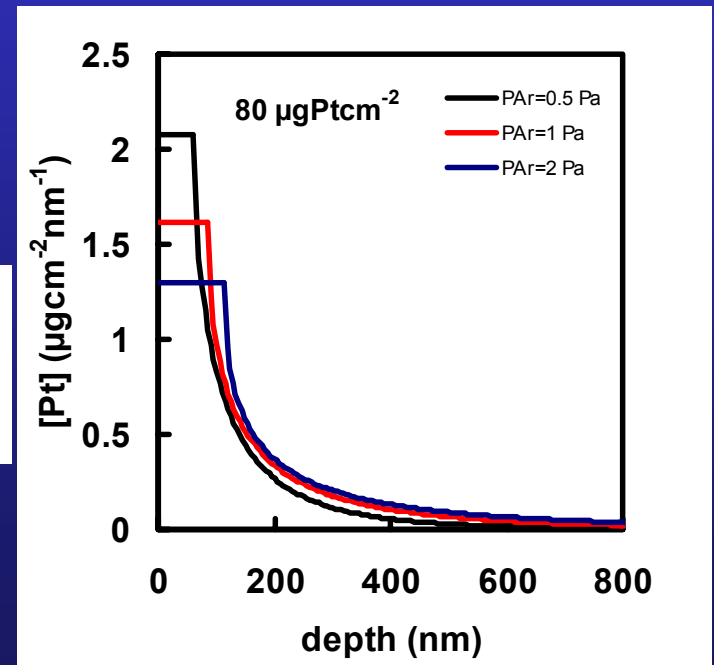
Lois d'échelle : diffusion anormale (suite)

Selon les condition plasma :

$\theta = -1.3 / -1.6 \rightarrow$ Régime superdiffusif (par rapport aux processus thermiques)

$q \approx 1$: pas de non linéarité

$$\begin{aligned}\theta &= -1.36 \\ \theta &= -1.45 \quad \Leftarrow \\ \theta &= -1.50\end{aligned}$$

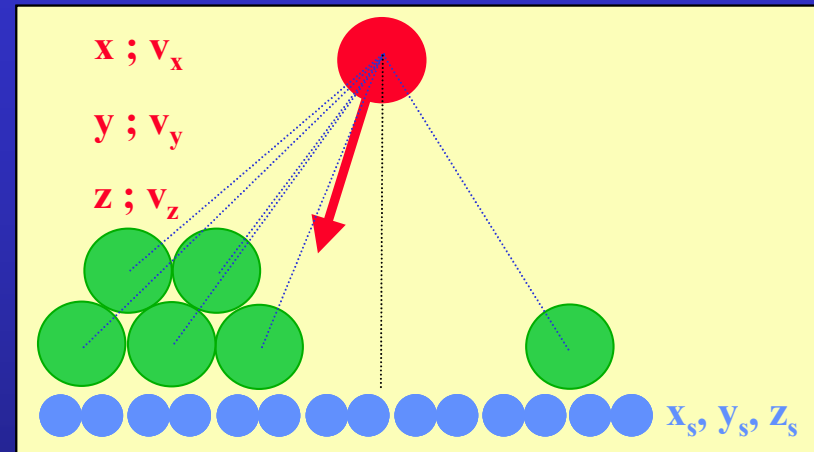


II. Simulation

Dynamique moléculaire: résoudre les équations du mouvement

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{f}_{\mathbf{x}_i}}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} V_s + \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} V_{ij} \right)$$

• **Algorithme de Verlet :**



$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \Delta t$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t$$

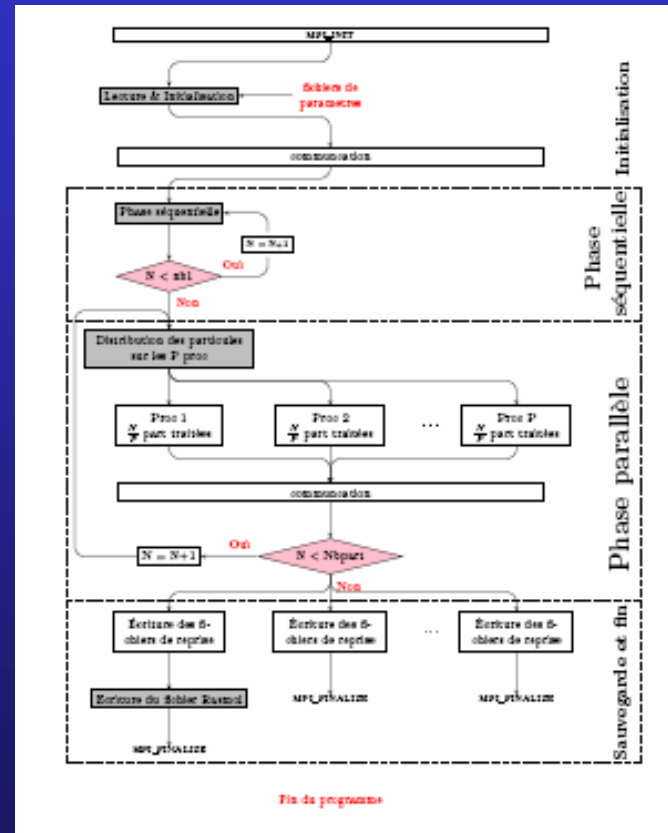
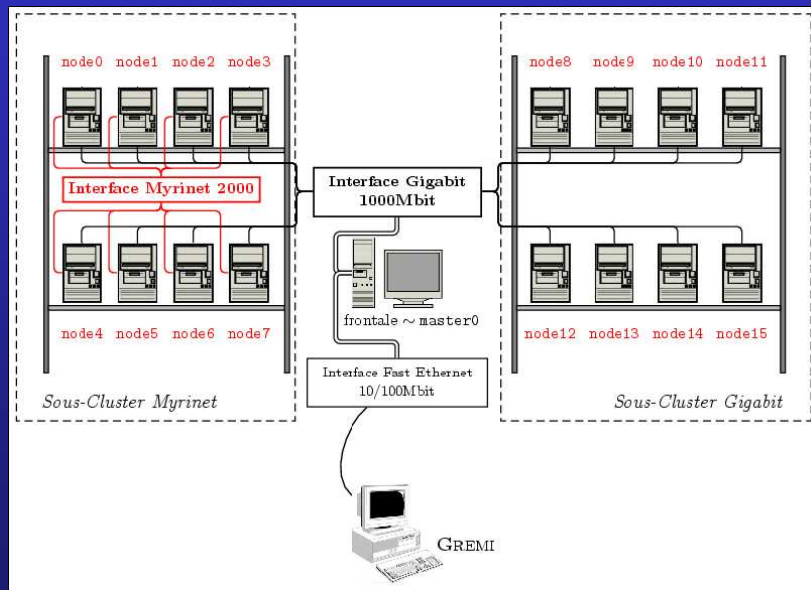
Calcul de la force $\mathbf{a}(t+\Delta t)$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t + \Delta t) \Delta t$$

Calcul Parallèle: N/p particules traités par chacun des p processeurs (p=8 pour cette étude).

L'algorithme

Le cluster de la FR EPEE



II. Simulation

- La dynamique moléculaire

- Interaction Pt-C en Lennard-Jones

$$V_{Pt-C} = 4\epsilon_{Pt-C} \left[\left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^6 \right]$$

- Interaction Pt-Pt en TB-SMA (paramètres 5° voisins)

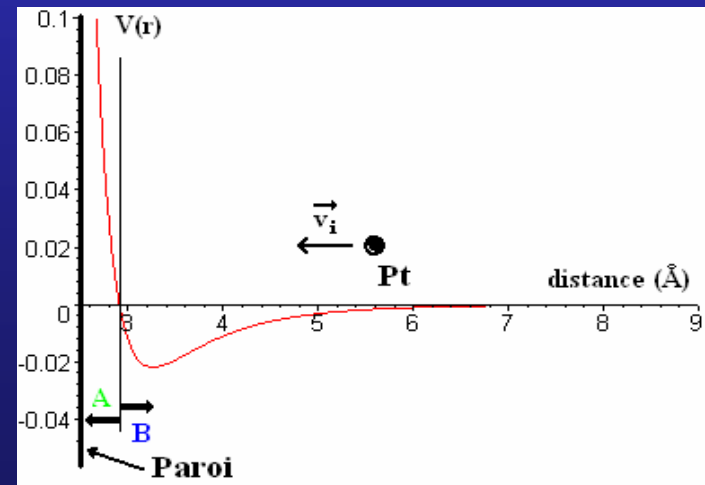
$$V_i = \sum_{i \neq j} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}$$

III. Modélisation

- La thermalisation
 - Modèle d'échange d'énergie lors de la collision

- Détection de la collision

$$\vec{v}_i \cdot \vec{F}_i < 0$$



Thermalisation

– La thermalisation *ad hoc*

- Collision => La particule prend la température du substrat: *mais manque de justification physique*

– La thermalisation **par friction**

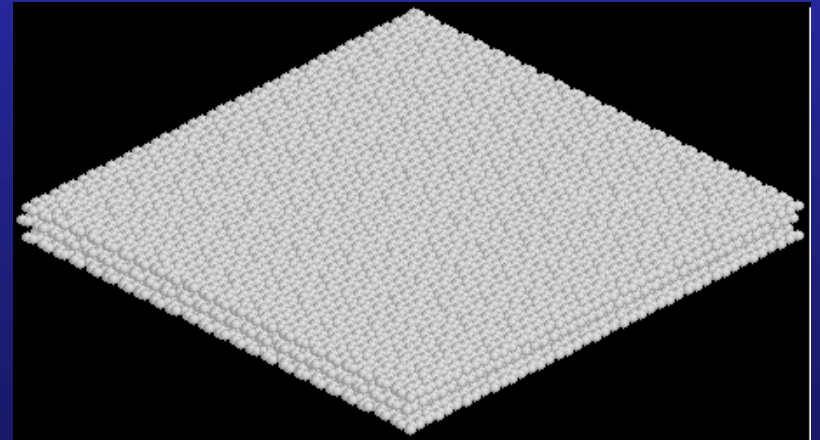
- Collision => Couplage électron-phonon

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla} E_T - \mu \cdot \vec{v}_i \quad \text{avec} \quad \mu = m_s \alpha \frac{T_i - T_e}{T_i}$$

$$\alpha^{-1} = 1 \text{ (Pt)} - 20 \text{ (Au) ps}$$

Les différents supports

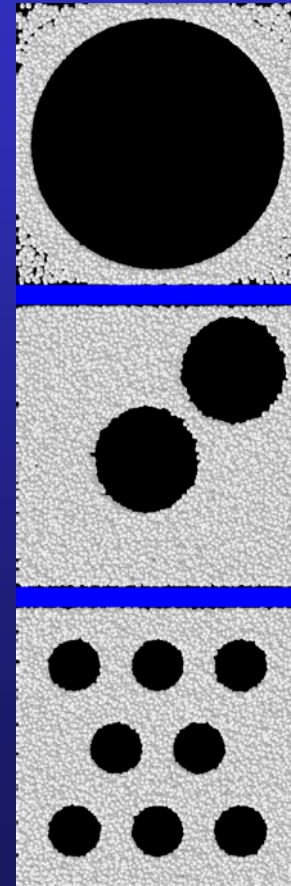
1 - Carbone graphite :



II. Les différents supports

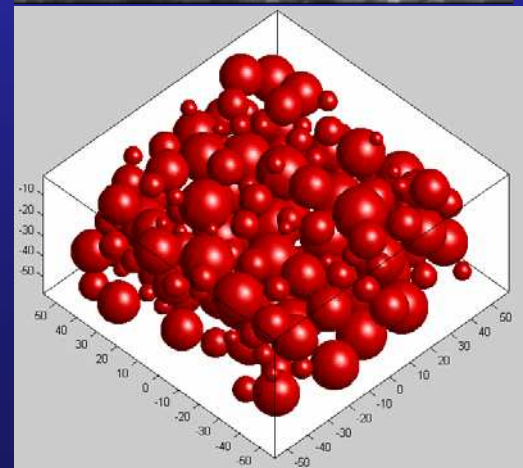
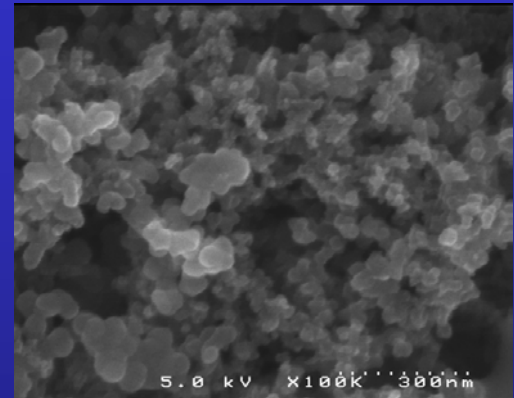
1 - Carbone graphite

2 - Carbone poreux modèle :



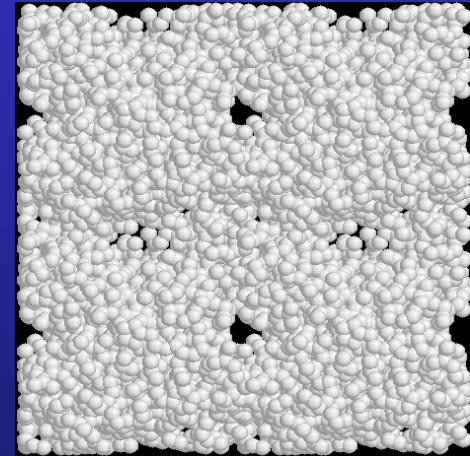
II. Les différents supports

- 1 - Carbone graphite
- 2 - Carbone poreux modèle
- 3 - **Carbone Vulcan XC72 :**



II. Les différents supports

- 1 - Carbone graphite
- 2 - Carbone poreux modèle
- 3 - Carbone Vulcan XC72
- 4 - Charbon actif :**



Grandeurs utiles

- La RDF $g(r_k) = \frac{V}{2\pi N^2 r_k^2 \Delta r} N(k)$
- Probabilité de présence en fonction de la profondeur
- La surface des agrégats en surface
- Le nombre d'agrégats et leurs tailles

Imagerie

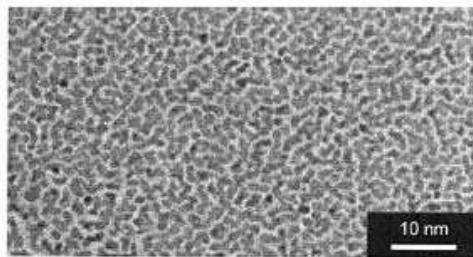


FIG. 6.2 – Image MEB des dépôts de platine sur surface lisse

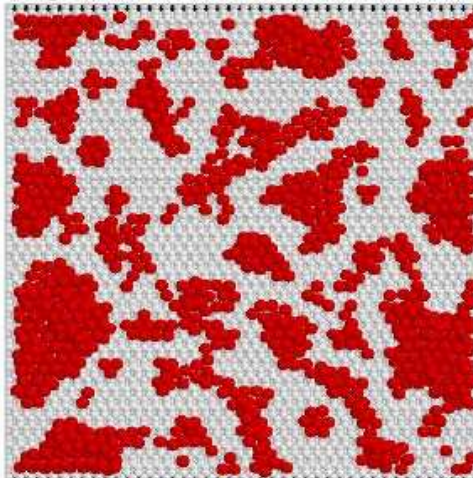


FIG. 6.4 – Simulation des dépôts de platine sur surface lisse

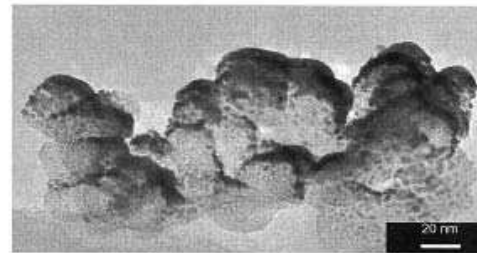


FIG. 6.3 – Image MEB des dépôts de platine sur carbone vulcan

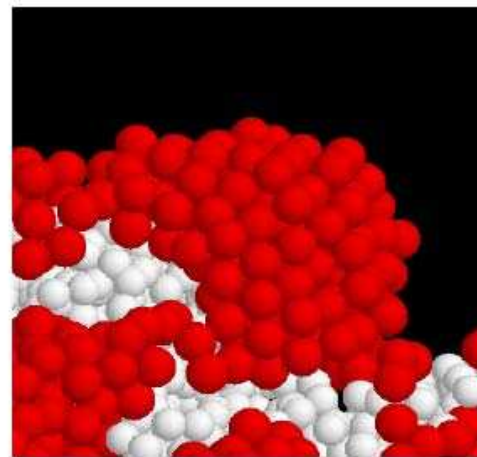
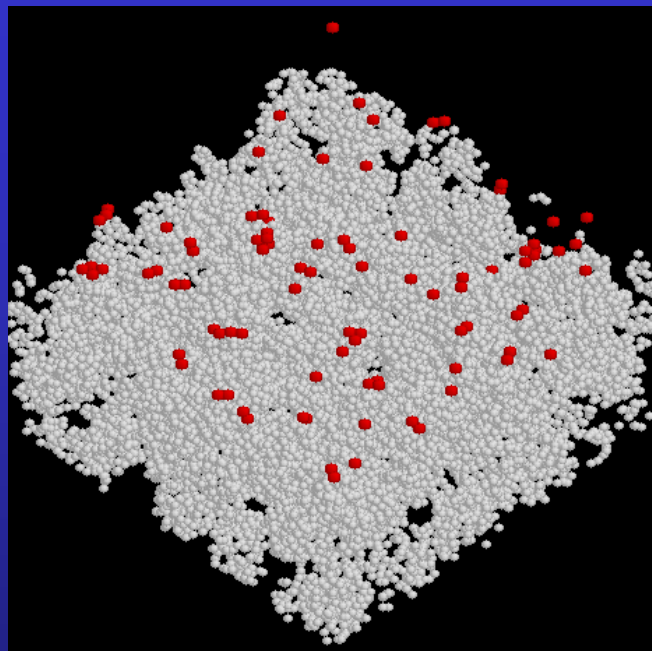
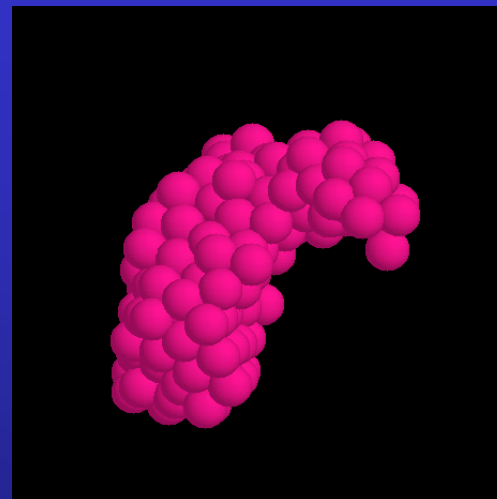


FIG. 6.5 – Film de platine sur le carbone vulcan XC72

ANIMATIONS (I)

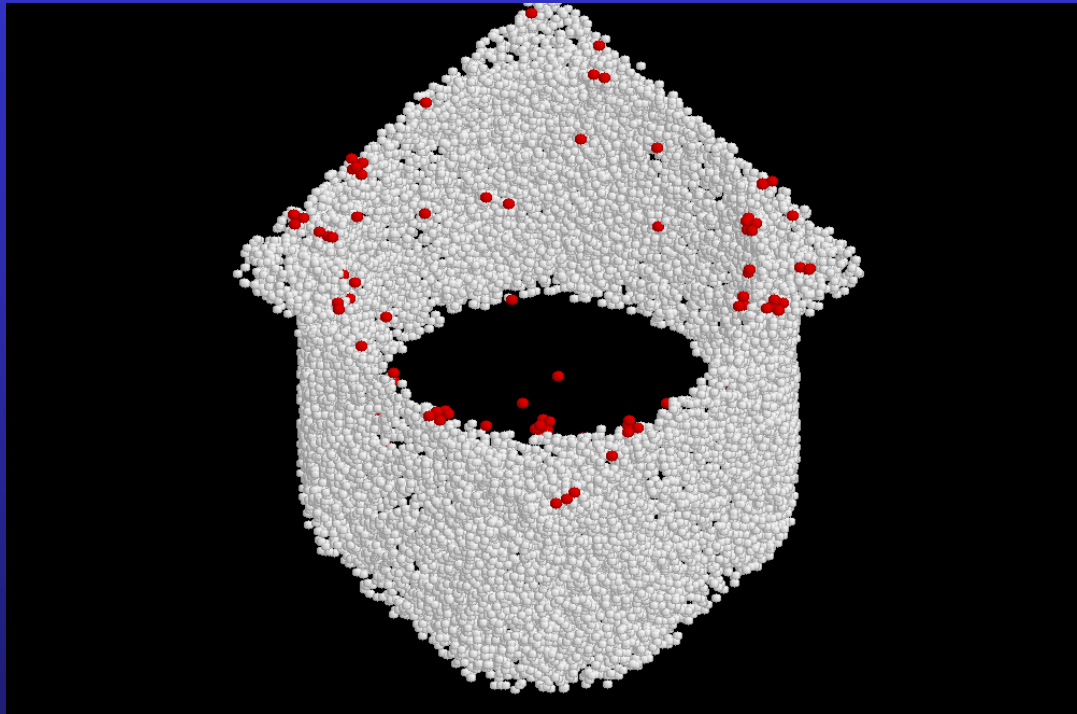


**3000 Atomes Pt
sur couche Vulcan XC72**



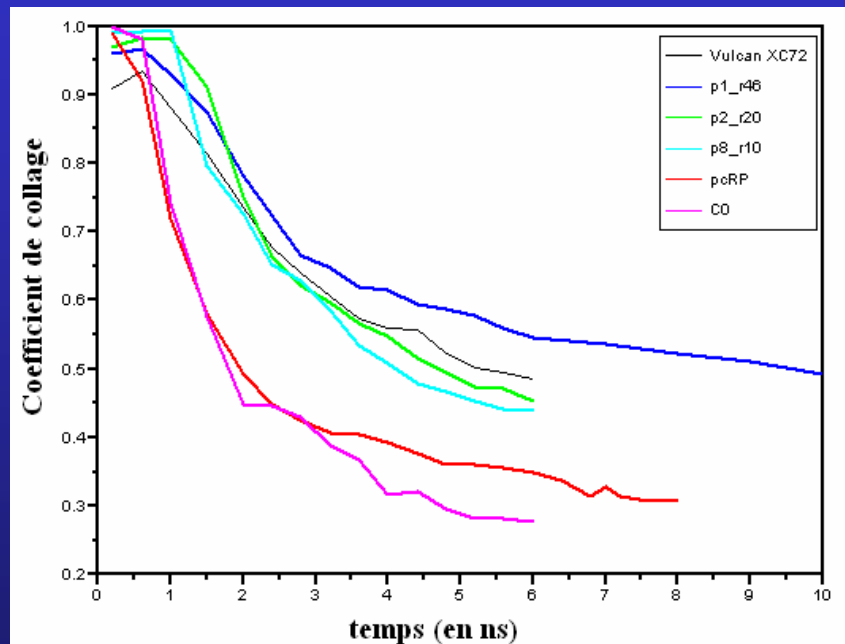
**Agrégat Pt
sur bille de carbone**

ANIMATIONS (II)

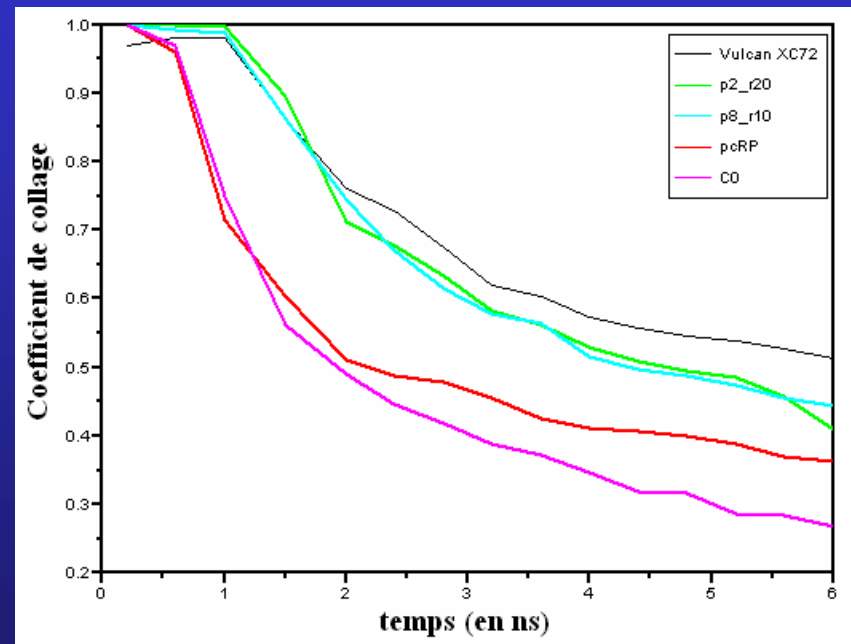


5000 Atomes Pt sur pore $r=4.6$ nm

Etude du coefficient de collage

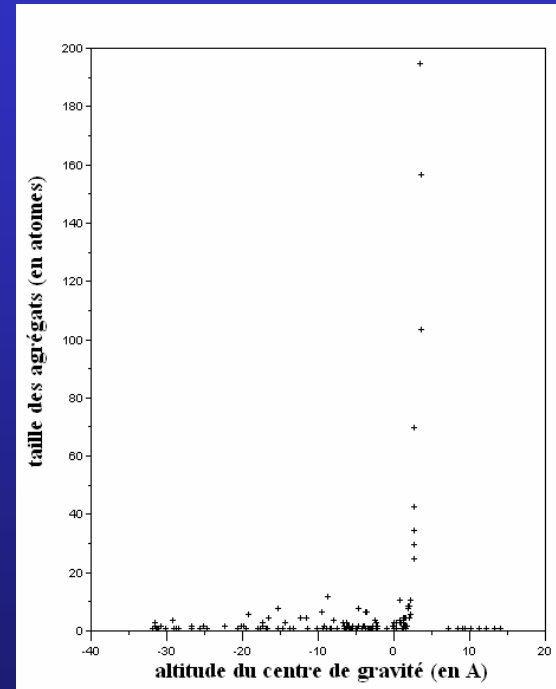
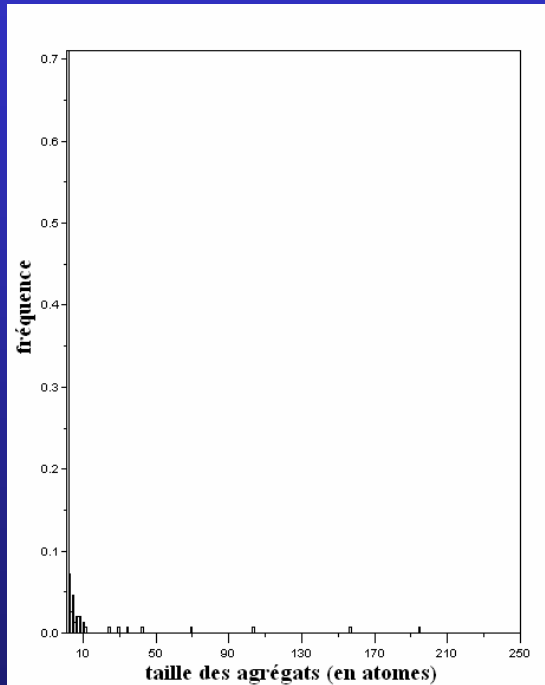


$\langle E_c \rangle = 0.03 \text{ eV}$

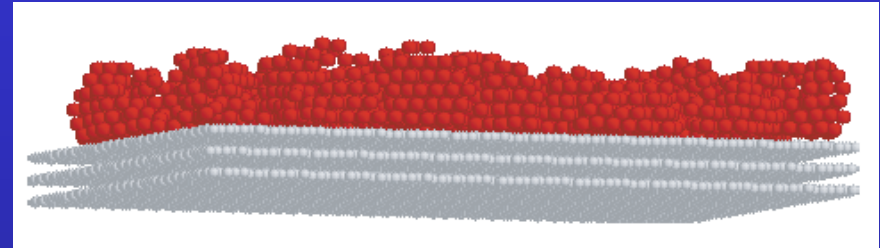


$\langle E_c \rangle = 1.00 \text{ eV}$

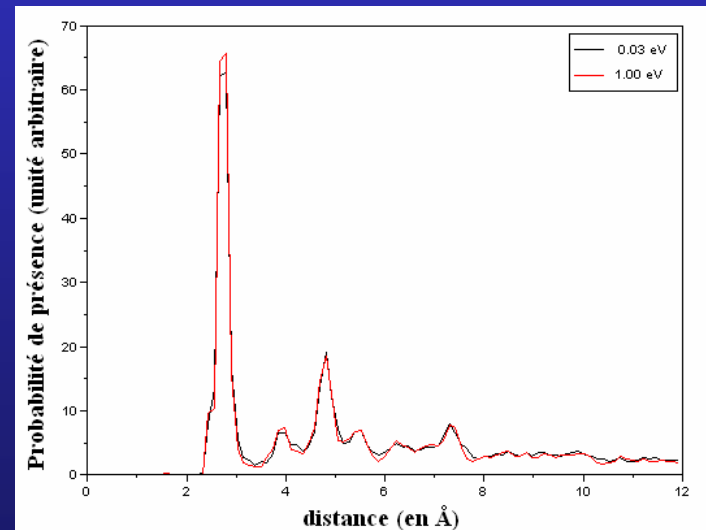
Distribution de la taille des agrégats



Etude de la structure des agrégats



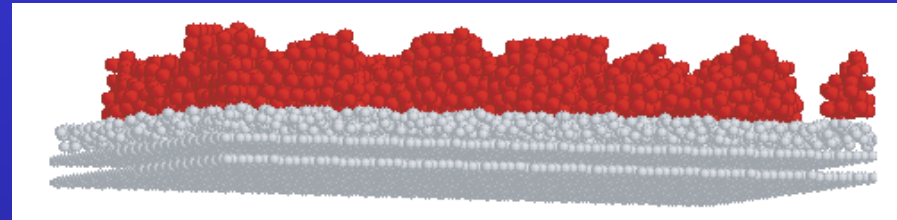
N°	dist. (Å)	valeur (Å)
1	$\frac{a_0}{\sqrt{2}}$	≈ 2.77
2	a_0	≈ 3.92
3	$\sqrt{\frac{3}{2}}a_0$	≈ 4.80
4	$\sqrt{2}a_0$	≈ 5.54
5	$\sqrt{3}a_0$	≈ 6.79



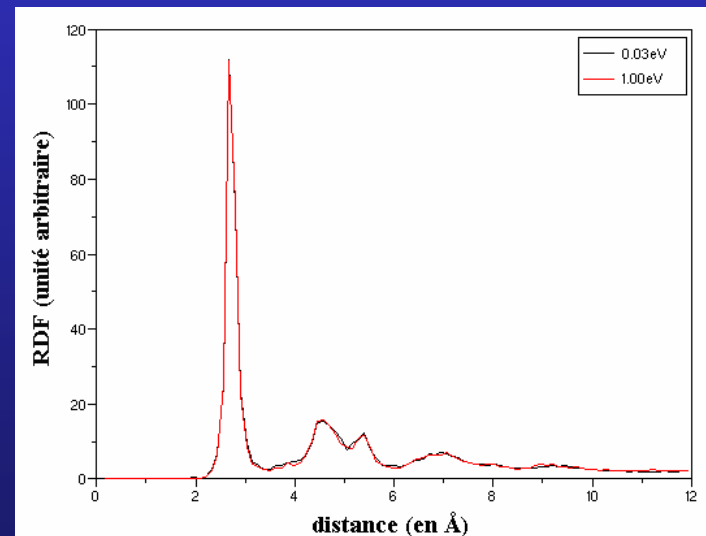
Distance entre voisins

Carbone C0

Etude de la structure des agrégats



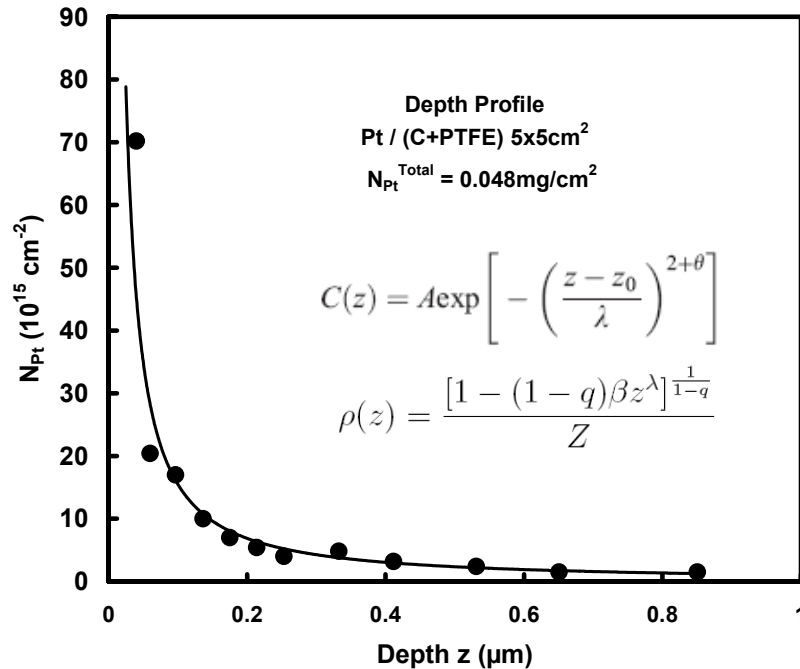
N°	dist. (Å)	valeur (Å)
1	$\frac{a_0}{\sqrt{2}}$	≈ 2.77
2	a_0	≈ 3.92
3	$\sqrt{\frac{3}{2}}a_0$	≈ 4.80
4	$\sqrt{2}a_0$	≈ 5.54
5	$\sqrt{3}a_0$	≈ 6.79



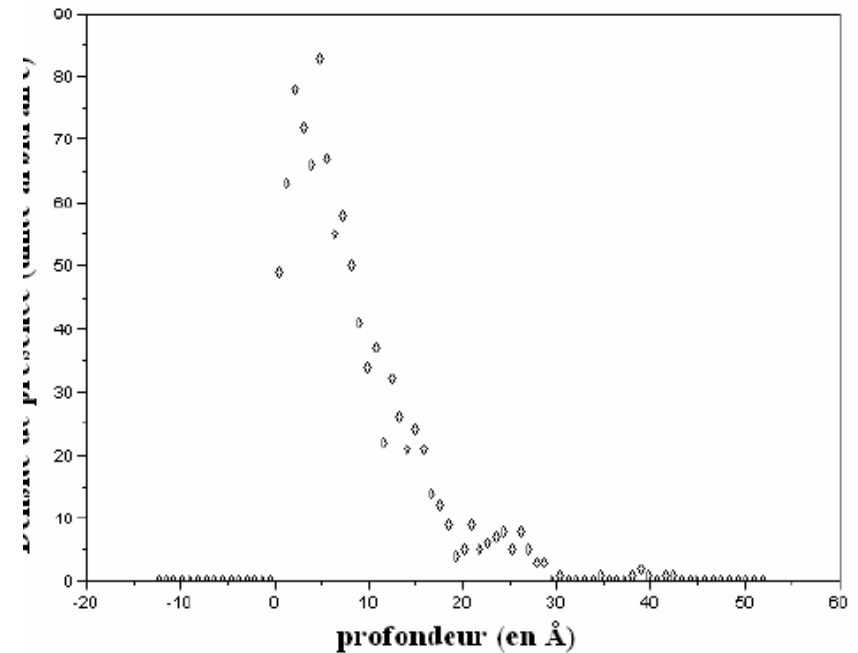
Distance entre voisins

Carbone **Vulcan XC72**

Transport du platine dans le Vulcan XC72



Expérimental



Simulé

Perspectives

- Calculs Monte-Carlo SoS du transport de platine dans du carbone poreux (échelle 1)
- *Pour convaincre de l'utilité des simulations/modélisation auprès des industriels*

WHITE PAPER

Modeling and Simulation: The Return on Investment in Materials Science

Sponsored by: Accelrys Inc.

Michael Swenson

Michael Languell, Ph.D.

James Golden, Ph.D.

July 2004