

TD : Préparation d'un verre $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$ à différentes vitesses de trempe

L'objectif de ce TD est de préparer puis de comparer les structures d'un verre de composition $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$ à différentes vitesses de trempe à l'aide du code de dynamique moléculaire DLPOLY. Après avoir installé le code, les étudiants prépareront les verres puis les compareront pour observer l'influence de la vitesse de trempe sur la structure finale.

Si le temps le permet, des mesures de coefficient de diffusion à haute température seront faites.

Installation de DLPOLY

Les étapes suivantes vous permettront d'installer le logiciel DLPOLY sur votre compte.

Dans le répertoire TD_DLPOLY, décompresser le fichier source dl_class_1.3.tar avec la commande :

```
tar -xvf dl_class_1.3.tar
```

Le répertoire dl_class_1.3 est créé.

Se déplacer dans le répertoire dl_class_1.3/build. Copier le fichier Makefile_SEQ dans le répertoire dl_class_1.3/source. Se déplacer dans le répertoire dl_class_1.3/source.

Changer le nom du fichier Makefile_SEQ en makefile à l'aide de la commande mv.

Entrer la commande make gfortran

Un exécutable DLPOLY.X est créé dans le répertoire dl_class_1.3/execute.

Pour rajouter le chemin de l'exécutable DLPOLY.X dans la variable d'environnement PATH, effectuez les deux opérations suivantes :

- placez-vous dans le répertoire dl_class_1.3/execute et entrez la commande
pwd
Le chemin complet du répertoire courant s'inscrit sur l'écran. Soit *rep* ce répertoire courant
- entrez la commande suivante :
`export PATH=$PATH :rep`

Le répertoire contenant l'exécutable DLPOLY.X a ainsi été rajouté dans la variable PATH.

Le code DLPOLY.X est prêt à être utilisé.

Test du code DLPOLY

Aller dans le répertoire TEST7 situé dans le répertoire TD_DLPOLY. Copier les fichiers CONFIG, CONTROL et FIELD de ce répertoire dans le répertoire dl_class_1.3/execute.

Aller dans le répertoire dl_class_1.3/execute. Lancer l'exécution de DLPOLY.X avec la commande :

```
nohup ./DLPOLY.X &
```

Ce test correspond à la simulation d'une structure d'Argon de 100 atomes pendant 500 pas. A la fin de l'exécution de DLPOLY.X, vérifier que les fichiers OUTPUT et STATIS ont été correctement créés.

Préparation d'un verre $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$ à différentes vitesses de trempe.

L'objectif de cette partie est de préparer à partir d'un liquide déjà équilibré (pendant 10^6 pas à 3500K), deux verres de composition $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$ à deux vitesses de trempe différentes. Les structures finales seront ensuite comparées pour observer l'influence de la vitesse de trempe sur la structure des verres.

Les verres contiennent 450 atomes répartis de la façon suivante : 100 atomes de Si, 250 atomes de O, 100 atomes de Na.

Les deux vitesses de trempe à utiliser sont 10^{15}K/s et 10^{14}K/s . Ces vitesses sont choisies volontairement grandes pour limiter les temps de calcul à la durée impartie à ce TD.

Préparation du premier verre à 10^{15}K/s

La préparation du premier verre (ce verre sera appelé NS2_T1 par la suite) à la vitesse de 10^{15}K/s se fera en trois étapes, une étape à 3500K, une étape à 1900K et une étape à 300K. Pour la fabrication de ce verre, créer un répertoire spécial (par exemple NS2_T1) dans le répertoire TD_DLPOLY.

Copier les fichiers CONFIG, FIELD, TABLE, CONTROL.config et Temp.config du répertoire ./NS2_PREPAR dans le répertoire NS2_T1. Le fichier CONFIG correspond à la configuration du liquide initial, le fichier FIELD contient la définition des potentiels d'interaction, le fichier TABLE contient la tabulation des potentiels d'interaction, les fichiers CONTROL.config et Temp.config sont des outils utilisés pour définir les différentes étapes de fabrication d'un verre. L'annexe I explique le contenu de ces fichiers.

Définir les durées de chacune des étapes et modifier les fichiers CONTROL.config et Temp.config dans le répertoire NS2_T1. Lors de chaque étape, la relaxation est séparée en deux phases, la première phase correspond à une relaxation dans l'ensemble NVT à la température demandée, et la seconde phase correspond à une relaxation dans l'ensemble NVE. Ces deux phases ont des durées identiques.

Les potentiels utilisés sont les potentiels de Pedone et al. [J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11780]. La forme analytique des potentiels de paire est la suivante :

$$U(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + D_{ij} \left[\left(1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)} \right)^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r^{12}}$$

La charge des O est de $-1.2e$. Les charges des autres ions s'en déduisent.

Préparer les différentes étapes de la fabrication du verre NS2_T1 comme suit :

- se placer dans le répertoire TD_DLPOLY et exécuter la commande :
./scripts/Quench.sh NS2_T1

Cette commande permet de créer différents sous répertoires dans le répertoire NS2_T1 correspondant aux étapes de fabrication du verre. Dans chacun des sous répertoires, les fichiers CONTROL, FIELD et TABLE ont été préparés.

- se placer dans le répertoire NS2_T1 et lancer la fabrication du verre par la commande `nohup ./RunAll.sh &` (si le script RunAll.sh n'est pas présent dans le répertoire NS2_T1, le copier à partir du répertoire /scripts).

Cette commande permet d'enchaîner les étapes de fabrication du verre les unes à la suite des autres.

Lors de la fabrication du verre, des fichiers HISTORY (historique des positions atomiques), RDFDAT (fonctions de distribution radiales) et OUTPUT (calcul des grandeurs thermodynamiques pas par pas) sont créés dans chaque sous répertoire.

Vérifier que le verre a été fabriqué correctement en visualisant les fichiers STATIS et OUTPUT présents dans le sous répertoire correspondant à la dernière étape.

Préparation du second verre à 10^{14} K/s

La préparation du second verre à la vitesse de 10^{14} K/s se fera en neuf étapes : 3500K, 3100K, 2700K, 2300K, 1900K, 1500K, 1100K, 700K, 300K.

Créer un répertoire spécial pour la fabrication de ce verre dans le répertoire TD_DLPLY (le nom de ce répertoire sera NS2_T2).

Reprendre point par point le processus utilisé pour la fabrication du verre NS2_T1 et l'appliquer pour la fabrication du verre NS2_T2. Cette fois-ci vous devez avoir 9 sous répertoires dans le répertoire NS2_T2 correspondant aux neuf étapes de la fabrication du verre.

Comparaison de la structure des verres

Analyse des grandeurs thermodynamiques

Les fichiers OUTPUT, STATIS, RDFDAT, et HISTORY contiennent des informations sur l'évolution des grandeurs thermodynamiques et de la structure des verres au cours de la simulation.

Notamment, le fichier STATIS qui est présent dans le sous répertoire correspondant à la dernière étape de fabrication du verre rassemble l'évolution de toutes les grandeurs thermodynamiques au cours de toutes les étapes de fabrication.

Pour être visualisable à l'aide du logiciel XMGRACE, il est nécessaire de reformater ce fichier. Pour ce faire, placez-vous dans le répertoire contenant le fichier STATIS (c'est-à-dire le sous répertoire correspondant à la dernière étape de fabrication du verre) et entrez la commande :

```
../scripts/statis_read
```

(Remarque : Compiler le fichier statis_read.f à l'aide de gfortran dans le répertoire scripts si l'exécutable n'est pas disponible).

Cette commande permet de mettre en forme dans le fichier STATIS_TOTAL les différentes grandeurs thermodynamiques.

Visualiser le contenu du fichier STATIS_TOTAL à l'aide de l'éditeur de texte gedit. Les différentes colonnes sont organisées de la façon suivante : / pas / temps / température /

pression / énergie totale / énergie potentielle / énergie des potentiels à courte portée / énergie coulombienne / enthalpie

A l'aide du logiciel XMGRACE, tracer les courbes de l'évolution de la température, de la pression et de l'énergie totale en fonction du temps. Comparer les courbes pour les deux vitesses de trempe. Observer les différentes étapes de la fabrication des verres.

Analyse des fonctions de distributions radiales

Les fichiers RDFDAT contiennent les fonctions de distribution radiales pour les différentes paires atomiques. Utiliser le fichier RDFDAT présent dans le sous répertoire correspondant à la dernière étape de fabrication du verre et en utilisant l'éditeur de texte gedit (ou vi), séparer les différentes fonctions de distribution radiale dans des fichiers individuels.

Tracer les fonctions de distribution radiale avec XMGRACE.

Observer la variation des ordres locaux selon la nature des éléments.

Comparer ensuite les fonctions de distributions radiales des verres trempés à différentes vitesses de trempe. Observer l'influence de la vitesse de trempe sur la mise en ordre des environnements locaux.

Analyse des distributions angulaires

Le script `distri_angle.f` a été développé pour calculer les distributions angulaires moyennes et les angles moyens à partir de l'ensemble des configurations stockées dans le fichier HISTORY.

Pour l'un des deux verres fabriqués précédemment, calculer les distributions angulaires moyenne des triplets $\langle \text{OSiO} \rangle$ et $\langle \text{SiOSi} \rangle$ à l'aide du script `distri_angle.f`. Pour cela se placer dans le répertoire contenant le fichier HISTORY et lancer la commande :

```
../scripts/distri_angle.
```

(Remarque : Compiler le fichier `distri_angle.f` à l'aide de `gfortran` dans le répertoire `scripts` si l'exécutable n'est pas disponible).

Comparer les valeurs moyennes des distributions angulaires dans les deux verres.

Observer dans un premier temps l'influence de la température sur les distributions angulaires.

Comparer ensuite les distributions angulaires des triplets $\langle \text{OSiO} \rangle$ et $\langle \text{SiOSi} \rangle$ pour les deux verres fabriqués à 10^{15}K/s et 10^{14}K/s . Observer l'influence de la vitesse de trempe sur les largeurs des distributions angulaires et sur les angles moyens.

Observation des configurations atomiques

A l'aide du logiciel VMD, observer les configurations atomiques stockées dans les fichiers HISTORY. Pour cela, lancer la commande :

```
Vmd
```

et ouvrir le fichier HISTORY correspondant à l'étape finale de fabrication du verre.

Les structures des verres NS2 se composent principalement d'un réseau de tétraèdres SiO₄ dans lequel les atomes de Na viennent se positionner dans des sites interstitiels. Vous pouvez comparer les dynamiques de la structure selon la température.

Etude de la diffusion dans les verres NS2

Choisir un des deux verres préparés précédemment, et lancer une relaxation à une température comprise entre 2000K et 4000K pendant 40000 pas. Pour cela, créer un répertoire spécial (par exemple NS2_DIFF dans le répertoire TD_DLPOLY) et appliquer le processus de lancement d'un calcul DLPOLY (voir les paragraphes précédents).

Un fichier HISTORY est créé contenant les informations sur l'évolution des positions atomiques.

Placez-vous dans le répertoire contenant le fichier HISTORY et lancer l'outil de visualisation graphique de DLPOLY par la commande :

```
java -jar ../../dl_class_1.3/java/GUI.jar
```

Visualiser l'évolution des déplacements carrés moyens en fonction du temps (utiliser les options Analysis -> Dynamics -> MSD). Observer les différentes étapes de l'évolution des déplacements carrés moyens au cours du temps et les amplitudes différentes des longueurs de diffusion selon les éléments. Déterminer à partir des courbes des déplacements carrés moyens des différents éléments, leur coefficient de diffusion.

ANNEXE I

Script de préparation d'un verre par trempe.

La trempe se fait par des relaxations successives à différents paliers de température.

- 1) Créer un répertoire pour le quench

Ex : NS2_T1 ou NS2_T2

- 2) Ecrire les fichiers

NS2_T1/CONFIG : Configuration de départ

NS2_T1/CONTROL.config : contient toutes les données sauf la température

NS2_T1/FIELD : contient les potentiels

NS2_T1/TABLE : tabulation des potentiels (si besoin)

NS2_T1/Temp.config : contient la liste des températures

- 3) Générer les répertoires pour le quench

Lancer la commande ./scripts/Quench.sh NS2_T1

Le script génère un répertoire pour chaque température.

- 4) Lancer le quench

cd NS2_T1

nohup ./RunAll.sh

Ce script s'occupe d'enchaîner les runs pour chaque température (nvt+nve) et de recopier les dernières configurations dans le répertoire suivant.
La variable `START` de la première ligne de `RunAll.sh` permet de définir la température de départ dans le cas d'une reprise de quench.