PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Développement de techniques numériques pour l'estimation, la modélisation et la prédiction de propriétés thermodynamiques et structurales de systèmes métalliques à fort ordonnancement chimique
Auteur: Author:	Jean-Philippe Harvey
Date:	2012
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Harvey, J.-P. (2012). Développement de techniques numériques pour l'estimation, la modélisation et la prédiction de propriétés thermodynamiques et structurales de systèmes métalliques à fort ordonnancement chimique [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/871/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/871/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrice Chartrand
Programme: Program:	Génie métallurgique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE TECHNIQUES NUMÉRIQUES POUR L'ESTIMATION, LA MODÉLISATION ET LA PRÉDICTION DE PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES DE SYSTÈMES MÉTALLIQUES À FORT ORDONNANCEMENT CHIMIQUE

JEAN-PHILIPPE HARVEY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

JUIN 2012

© Jean-Philippe Harvey, 2012.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉVELOPPEMENT DE TECHNIQUES NUMÉRIQUES POUR L'ESTIMATION, LA MODÉLISATION ET LA PRÉDICTION DE PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES DE SYSTÈMES MÉTALLIQUES À FORT ORDONNANCEMENT CHIMIQUE

présentée par : HARVEY Jean-Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. PELTON Arthur, Ph. D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. ERIKSSON Gunnar, Ph. D., membre

Mme COLINET Catherine, Ph. D., membre

DÉDICACE

À mes parents, ma sœur, la femme de ma vie, ma famille et mes ami(e)s : merci pour votre appui indéfectible sur lequel je me suis reposé, votre rayonnant sourire qui m'a éclairé et surtout votre amour inconditionnel qui m'a permis d'avancer.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Kim, l'Amour de ma vie, qui m'a permis de tenir physiquement et mentalement jusqu'à la toute fin de cette périlleuse aventure. Même s'il est vrai que tous les chemins mènent à Rome, il faut aussi se rappeler que les trajets eux diffèrent énormément : certains sont courts et faciles alors que d'autres, comme celui que j'ai emprunté, sont longs et sinueux. Mes parents et ma précieuse sœur ont également participé à la tâche, parfois difficile, de me garder sur la route que j'ai moi-même dessinée menant à la fin de ce doctorat. Merci également à ma famille proche (Linda, Lynsey, Gen, Ralph). Par ailleurs, après plus de 8 ans passés dans un groupe de recherche (en comptant heureusement le projet de fin d'études et la maîtrise), il est normal d'identifier une foule de personnes devant être remerciées. Voici donc quelques phrases bien trop courtes pour exprimer ma gratitude à l'égard des personnes qui, en plus de m'avoir aidé scientifiquement et professionnellement, ont formé l'adulte et le scientifique que je suis devenu :

À Patrice, merci pour toutes ces belles opportunités qui m'ont permis de présenter mon travail scientifique à travers le monde. Merci également d'avoir toujours cru en moi;

À Jacques, merci d'avoir passé les dernières 5 années à m'aider à parfaire mes connaissances en informatique. Sans ces compétences, je n'aurais **jamais** pu réaliser ce projet. Merci aussi pour toutes ces belles discussions, parfois interminables, que nous avons eues sur la politique et la vie en général;

To Gunnar, thank you very much for teaching me the Art of minimizing the Gibbs energy and all the subtleties that must be understood to ultimately perform such calculations;

À Dominique Orban, merci énormément de ton aide, de ta grande disponibilité et de m'avoir enseigné la base des techniques de minimisations sous contraintes ;

À Catherine, merci pour toutes ces démarches administratives que tu as faites pour moi durant ces dernières années. Merci aussi de m'avoir écouté pendant quelques minutes chaque matin afin de me redonner le sourire et de me calmer un peu;

À Aimen, même si tu es arrivé au milieu de la réalisation de ma thèse, je te dois en grande partie sa réussite. Tu as été présent, à mes côtés, dans **toutes les épreuves** scientifiques qui se

sont pointées lors de mon doctorat. Merci d'avoir gardé la foi scientifique en moi! Notre parcours est maintenant épique et certainement digne de quelques fabuleuses histoires.

Merci aussi à tous mes ami(e)s qui se reconnaîtront s'ils lisent un jour ce manuscrit (Dom, Alex, Sylvain, Stephen, Deb, Alana, Kristine, Crystal, Chris, et j'en oublie évidemment), merci à tous mes *buddies* de hockey (Antoine pour tous tes « *lifts* », Patrice V., Mathieu V., Antoine DL, les frères Blouin, les Olivier, les Simon, les JF, Joe Groulx, Dr. Beauséjour, Alex Ouellet, Christian qui me doit encore une poutine, le Dugré et tous mes autres camarades) qui en plus de m'avoir aidé à compter plusieurs buts magnifiques, m'ont écouté et m'ont fait rire durant toutes ces belles années.

Merci finalement à tous mes ami(e)s du CRCT (Nicolas, Daniel, Christian, Guillaume, Alex Pisch, Laurence, et tous les autres!) ainsi qu'aux co-directeurs Pr. Bale et Pr. Pelton pour leur grande gentillesse et support.

MERCI!

RÉSUMÉ

Dans ce travail, la possibilité de calculer et d'évaluer avec précision l'énergie de Gibbs d'équilibres de phases complexes, pour lesquels le comportement énergétique des solutions solides métalliques est décrit par des modèles thermodynamiques décrivant simultanément les ordonnancements chimiques à courte et longue distance ainsi que des solutions métalliques liquides décrites par un modèle décrivant l'ordonnancement à courte distance, a été étudiée. Pour ce faire, les modèles thermodynamiques appelés « *cluster site approximation* » (CSA) et « *cluster variation method* » (CVM) ont été implémentés à l'intérieur d'une toute nouvelle technique de minimisation de l'énergie libre de Gibbs de systèmes multicomposants et multiphasiques pour décrire le comportement thermodynamique de solutions solides métalliques présentant un fort ordonnancement chimique. Le modèle quasichimique modifié avec approximation de paires (MQMPA) a également été implémenté dans le nouvel algorithme de minimisation pour décrire le comportement thermodynamique des solutions liquides. Ce nouvel algorithme de minimisation sous contraintes a été construit selon une approche de programmation quadratique séquentielle de type Newton exacte (c'est-à-dire l'usage de dérivées secondes exactes pour évaluer la matrice Hessienne de la fonction objective) avec recherche linéaire de direction de descente suffisante. L'implémentation de cette nouvelle technique de minimisation d'énergie de Gibbs sous contraintes a été nécessaire suite à la rencontre de difficultés quant à l'identification de l'état d'équilibre pour des conditions données lors de l'utilisation du logiciel *FactSage* lorsque les modèles mentionnés ci-haut sont simultanément présents pour décrire le comportement thermodynamique des phases présentes à l'équilibre (ex. : Solide_CSA+Liquide_MQMPA, Solide1_CSA+Solide2_CSA).

Une fois le développement de la technique de minimisation de l'énergie de Gibbs validé pour plusieurs systèmes binaires et ternaires trouvés dans la littérature, il a été possible de paramétrer ces modèles de solutions solides pour des systèmes d'intérêt industriel tel les systèmes Cu-Zr et Al-Zr à partir de données thermodynamiques cohérentes générées à partir d'un simulateur Monte Carlo, complètement bâti dans le cadre de ce travail, utilisant le potentiel interatomique appelé « *modified embedded atom model in the second nearest neighbour pair formalism* » (MEAM-2NN) pour décrire l'énergie interne des structures étudiées. Ce potentiel

interatomique a dû être paramétré pour les interactions mixtes du système Al-Zr dans le cadre de ce travail. Le chemin d'intégration thermodynamique a aussi été implémenté dans ce simulateur de façon à pouvoir évaluer l'énergie de Gibbs absolue des structures considérées tant solides que liquides, ce qui permet de déduire l'entropie. L'implémentation de cette technique a alors permis pour la première fois de calculer de manière théorique toutes les contributions de mélange (contributions enthalpiques et entropiques) d'une phase binaire liquide (Cu-Zr et Al-Zr) et solide (solution CFC Al-Zr) à partir du potentiel MEAM-2NN.

Les propriétés thermodynamiques et structurales obtenues suite à de nombreuses simulations Monte Carlo couplées à des simulations de dynamique moléculaire classique ont ensuite été utilisées pour paramétrer les modèles thermodynamiques mentionnés précédemment pour la phase liquide du système Cu-Zr ainsi que la phase liquide et la solution solide cubique à faces centrées pour le système Al-Zr. L'étude de ces systèmes a également permis d'introduire de nouveaux paramètres d'excès fonction de la configuration de la solution solide décrite par les modèles CVM ou CSA pour améliorer la précision de ces modèles basé sur des évidences expérimentales trouvées dans la littérature. Un meilleur paramétrage du modèle quasichimique modifié pour la phase métallique liquide a également été proposé en tenant compte des fractions de paires calculées par simulations Monte Carlo et des différents effets de relaxation volumique indépendants de la configuration modélisés à partir de paramètres réguliers.

Suite à la génération de données thermodynamiques cohérentes et au paramétrage subséquent des phases solides et liquide du système Al-Zr, un diagramme de phases respectant complètement ces données cohérentes dans l'intervalle de composition $\left[0 \le X_{Zr} \le 5/9\right]$ a été présenté.

Des simulations Monte Carlo ont également été faites pour comprendre et définir le comportement thermodynamique de la phase amorphe du système Al-Zr. Finalement, les modèles thermodynamiques ainsi paramétrés pour les solutions solides, liquides et amorphes ont pu servir à définir les conditions, selon des critères thermodynamiques et volumétriques permettant de définir une gamme de composition, où les verres métalliques massifs peuvent être produits.

ABSTRACT

In this work, the possibility to calculate and evaluate with a high degree of precision the Gibbs energy of complex multiphase equilibria for which chemical ordering is explicitly and simultaneously considered in the thermodynamic description of solid (short range order and long range order) and liquid (short range order) metallic phases is studied. The cluster site approximation (CSA) and the cluster variation method (CVM) are implemented in a new minimization technique of the Gibbs energy of multicomponent and multiphase systems to describe the thermodynamic behaviour of metallic solid solutions showing strong chemical ordering. The modified quasichemical model in the pair approximation (MQMPA) is also implemented in the new minimization algorithm presented in this work to describe the thermodynamic behaviour of metallic liquid solutions.

The constrained minimization technique implemented in this work consists of a sequential quadratic programming technique based on an exact Newton's method (i.e. the use of exact second derivatives in the determination of the Hessian of the objective function) combined to a line search method to identify a direction of sufficient decrease of the merit function. The implementation of a new algorithm to perform the constrained minimization of the Gibbs energy is justified by the difficulty to identify, in specific cases, the correct multiphase assemblage of a system where the thermodynamic behaviour of the equilibrium phases is described by one of the previously quoted models using the *FactSage* software (ex.: solid_CSA+liquid_MQMPA; solid1_CSA+solid2_CSA).

After a rigorous validation of the constrained Gibbs energy minimization algorithm using several assessed binary and ternary systems found in the literature, the CVM and the CSA models used to describe the energetic behaviour of metallic solid solutions present in systems with key industrial applications such as the Cu-Zr and the Al-Zr systems are parameterized using fully consistent thermodynamic an structural data generated from a Monte Carlo (MC) simulator also implemented in the framework of this project. In this MC simulator, the modified embedded atom model in the second nearest neighbour formalism (MEAM-2NN) is used to describe the cohesive energy of each studied structure. A new Al-Zr MEAM-2NN interatomic potential needed to evaluate the cohesive energy of the condensed phases of this system is presented in this

work. The thermodynamic integration (TI) method implemented in the MC simulator allows the evaluation of the absolute Gibbs energy of the considered solid or liquid structures. The original implementation of the TI method allowed us to evaluate theoretically for the first time all the thermodynamic mixing contributions (i.e., mixing enthalpy and mixing entropy contributions) of a metallic liquid (Cu-Zr and Al-Zr) and of a solid solution (face-centered cubic (FCC) Al-Zr solid solution) described by the MEAM-2NN. Thermodynamic and structural data obtained from MC and molecular dynamic simulations are then used to parameterize the CVM for the Al-Zr FCC solid solution and the MQMPA for the Al-Zr and the Cu-Zr liquid phase respectively.

The extended thermodynamic study of these systems allow the introduction of a new type of configuration-dependent excess parameters in the definition of the thermodynamic function of solid solutions described by the CVM or the CSA. These parameters greatly improve the precision of these thermodynamic models based on experimental evidences found in the literature.

A new parameterization approach of the MQMPA model of metallic liquid solutions is presented throughout this work. In this new approach, calculated pair fractions obtained from MC/MD simulations are taken into account as well as configuration-independent volumetric relaxation effects (regular like excess parameters) in order to parameterize precisely the Gibbs energy function of metallic melts.

The generation of a complete set of fully consistent thermodynamic, physical and structural data for solid, liquid, and stoichiometric compounds and the subsequent parameterization of their respective thermodynamic model lead to the first description of the complete Al-Zr phase diagram in the range of composition $\left[0 \le X_{Zr} \le 5/9\right]$ based on theoretical and fully consistent thermodynamic properties.

MC and MD simulations are performed for the Al-Zr system to define for the first time the precise thermodynamic behaviour of the amorphous phase for its entire range of composition. Finally, all the thermodynamic models for the liquid phase, the FCC solid solution and the amorphous phase are used to define conditions based on thermodynamic and volumetric considerations that favor the amorphization of Al-Zr alloys.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III
REMERCIEMENTS IV
RÉSUMÉ VI
ABSTRACT VIII
TABLE DES MATIÈRES X
LISTE DES TABLEAUX XVII
LISTE DES FIGURES XX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXX
LISTE DES ANNEXES XXXII
INTRODUCTION 1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE 8
1.1 Modélisation à l'échelle atomique de la matière 8
1.1.1 Description de l'énergie potentielle d'un système constitué de noyaux et d'électrons 8
1.1.2 Considérations de base de la DFT ou « *Density-functional theory* » 12
1.1.3 Propriétés physiques fondamentales obtenues par calculs *ab initio* 17
1.1.4 Modèle d'Einstein de capacité calorifique 21
1.1.5 Équation d'état du modèle d'Einstein 22
1.1.6 Modèles de potentiels interatomiques 22
1.1.7 Les nécessités de la dynamique moléculaire 38
1.1.8 Simulations Monte Carlo 46
1.1.9 Limites des simulations Monte Carlo et de la dynamique moléculaire classique 62
1.2 Thermodynamique des solutions 64

1.2.1 Modèle de solution solide de type Bragg et Williams 65

1.2.2 Formalisme original du modèle quasichimique généralisé 69

1.2.3 *« Compound energy formalism »* ou CEF 77

1.2.4 Introduction à la technique CVM 82

1.2.5 Modèle CSA (solutions solides CFC) 93

1.2.6 Modèle MQMPA 97

1.3 Minimisation sous contraintes d'une fonction non-linéaire 100

1.3.1 Minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs d'un système multicomposant et multiphasique avec la technique *NASA* ou SOLGAS 106

1.3.2 Critère de convergence global (équilibre thermodynamique) 111

1.3.3 Autres techniques de minimisation de l'énergie de Gibbs 114

CHAPITRE 2 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET 117

2.1 Définition de la problématique 117

2.2 Définition des contraintes liées au projet 118

2.3 Définition des objectifs du projet 119

2.4 Hypothèses de travail 121

2.5 Présentation de la thèse et cohérence des articles 122

2.5.1 Démarche scientifique 122

2.5.2 Article 1 : Commentaires liés à la définition précise de l'énergie de Gibbs du nickel pur réalisée à partir de la technique du chemin d'intégration. 126

2.5.3 Article 2 : Détermination précise de l'énergie de Gibbs de la phase liquide Cu-Zr par utilisation de la technique du chemin d'intégration thermodynamique implémentée dans un simulateur Monte Carlo. 128

2.5.4 Article 3 : Commentaires liés à l'évaluation expérimentale de la capacité calorifique de la phase liquide Cu-Zr. 129

2.5.5 Article 4 : Minimisation de l'énergie libre de Gibbs de systèmes multiphasiques présentant des solutions solides décrites par le CVM ou le CSA. 130

2.5.6 Article 5 : Modélisation thermodynamique du système Al-Zr assistée par calculs Monte Carlo et de dynamique moléculaire. 131

2.5.7 Article 6 : Conditions d'amorphisation pour le système Al-Zr déterminées à partir de simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire. 132

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: COMMENT ON "DETERMINATION OF THE BULK MELTING TEMPERATURE OF NICKEL USING MONTE CARLO SIMULATIONS: INACCURACY OF EXTRAPOLATION FROM CLUSTER MELTING TEMPERATURES" 135

3.1 Abstract 135

3.2 Comment 135

3.3 References 142

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: ACCURATE DETERMINATION OF THE GIBBS ENERGY OF COPPER-ZIRCONIUM MELTS USING THE THERMODYNAMIC INTEGRATION METHOD IN MONTE CARLO SIMULATIONS 144

4.1 Abstract 144

4.2 Introduction 145

4.3 Methodology 148

4.3.1 Interatomic potential 148

4.3.2 Monte Carlo Simulations 149

4.3.3 Thermodynamic integration method 152

4.3.4 Thermodynamic model 153

4.4 Results and discussion 157

4.4.1 Atomic density and thermal expansion of Cu-Zr melts 157

4.4.2 Isothermal bulk modulus of Cu-Zr melts 161

4.4.3 Structural properties of Cu-Zr melts and amorphous alloys 162

4.4.4 Thermodynamic optimization of the liquid phase using the TI method 167

4.5 Conclusion.....176

4.6 Acknowledgements 176

4.7 References 176

4.8 Supplementary material.....184

4.8.1 MC simulator validation.....184

4.8.2 Supplementary material results and discussion.....187

4.8.3 Supplementary material references 191

CHAPITRE 5 COMMENT ON “RAPID CHEMICAL AND TOPOLOGICAL ORDERING IN SUPERCOOLED LIQUID CU46ZR54” 193

5.1 Abstract 193

5.2 Comment 193

5.3 References 199

CHAPITRE 6 GLOBAL MINIMIZATION OF THE GIBBS ENERGY OF MULTICOMPONENT SYSTEMS INVOLVING THE PRESENCE OF ORDER/DISORDER PHASE TRANSITIONS 201

6.1 Abstract 201

6.2 Introduction 202

6.3 GFE minimization problem.....208

6.4 The Gibbs phase rule as an implicit constraint 214

6.5 Order/disorder transitions in solid solutions 215

6.6 Trivial solutions in disordered solid solutions 219

6.7 First estimate algorithm.....221

6.8 Strategy for finding local minima of the GFE.....231

6.8.1 *ChemSage*: First order minimization technique 231

6.8.2 SQP using an exact Newton method and a line search method 233

6.8.3 The *AMPL* language and the nonlinear optimization algorithms *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO*..... 236

6.9 Quality of the first estimate routine: Ag-Cu-Au and Al-Ti-Nb case studies 238

6.10 Performance of *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO*: the Au-Cu case study 242

6.11 Modifications of the Hessian: CVM-FCC in the tetrahedron approximation 247

6.12 Conclusions 248

6.13 Acknowledgments 249

6.14 Appendices 250

6.15 References 258

CHAPITRE 7 THERMODYNAMIC INTEGRATION BASED ON CLASSICAL ATOMISTIC SIMULATIONS TO DETERMINE THE GIBBS FREE ENERGY OF CONDENSED PHASES: CALCULATION OF THE ALUMINUM-ZIRCONIUM SYSTEM 266

7.1 Abstract 266

7.2 Introduction 267

7.3 Modified embedded atom parameterization method for the Al-Zr system 270

7.4 Simulation methodology 273

7.5 TI method applied to pure Al-FCC and Zr-FCC at 300K and 10K 276

7.6 TI method applied to the Al_3Zr-$L1_2$, the AlZr-$L1_0$ and the $AlZr_3$-$L1_2$ structures at 300K 278

7.7 TI method applied to the Al-Zr liquid phase at 2000K 284

7.8 Relative stability of the Al_3Zr-$D0_{23}$ and the Al_3Zr-$L1_2$ structures 288

7.9 Thermodynamic modelling of the Al-Zr system using our *in silico* procedure 291

7.9.1 Parameterization of the Gibbs energy of the Al_3Zr-$D0_{23}$ stoichiometric compound 292

7.9.2 Parameterization of the CVM model in the tetrahedron approximation for the Al-Zr FCC solid solution.....294

7.9.3 Parameterization of the MQMPA model for the liquid solution.....303

7.10 The partial Al-Zr phase diagram 306

7.11 Conclusion.....309

7.12 Acknowledgements 310

7.13 Reference List 318

7.14 Supplementary material.....322

CHAPITRE 8 ON THE DETERMINATION OF THE GLASS FORMING ABILITY OF AL_XZR_{1-X} ALLOYS USING MOLECULAR DYNAMICS, MONTE CARLO SIMULATIONS AND CLASSICAL THERMODYNAMICS 331

8.1 Abstract 331

8.2 Introduction 332

8.3 Methodology 334

8.4 Amorphization of an $AlZr_3$-$L1_2$ alloy 336

8.5 Amorphization of an Al_3Zr alloy 342

8.6 Amorphization and GFA under standard conditions (T=300K and 0 Pa) of FD FCC superlattices. 345

8.7 Conclusion.....357

8.8 Acknowledgements 357

8.9 Reference List 358

8.10 Supplementary material.....360

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE 362

9.1 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 4. 363

9.2 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 6. 364

9.3 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 7. 365

9.4 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 8. 366

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 368

BIBLIOGRAPHIE 372

ANNEXES 381

LISTE DES TABLEAUX

Table 4-1 : Thermal expansion of Cu-Zr liquid and amorphous alloys with $\alpha_V = cte$ 159

Table 4-2: Summary of the first-nearest-neighbor coordination numbers in $Cu_{1-x}Zr_x$ melts.....164

Table 4-3: Summary of the results obtained in NPT/NVT simulations and the thermodynamic functions calculated from the TI method at 1800K.....167

Table 4-4: Optimized thermodynamic parameters of MQMPA model for the Cu-Zr liquid phase 169

Table 4-5: Summary of the NPT/NVT MCS atomic densities and internal pressures of Cu-Zr melts at 1500K 191

Table 6-1: Results of the mixture activation and determination of ordering composition of associated mixtures using our proposed strategy obtained for a Cu-Au system containing 0.2 moles of Cu and 0.8 moles of Au at 400K and 1atm. 227

Table 6-2: Results of the estimation of the internal composition and the final total component amounts of the activated solid mixtures obtained for a Cu-Au system containing 0.2 moles of Cu and 0.8 moles of Au at 400K and 1atm. 229

Table 6-3: Convergence performance of our minimization strategy and of *IPOPT* and *KNITRO* for various equilibrium conditions in the Au-Cu system thermodynamically assessed by Cao and others (Cao and others, 2007).....245

Table 6-4: Corrected CSA model parameters for the FCC phases of the Cu-Ag-Au system developed by Cao *et al. (*Cao and others, 2007) with $\gamma = 1.5$. The parameters are in $\left(\frac{J}{g \cdot atom} \right)$ 256

Table 7-1: Physical properties of $AlZr_3$-$L1_2$ used in the fitting procedure of the Al-Zr cross potential. 311

Table 7-2: MEAM-2NN optimized parameters of the Al-Zr cross potential.....312

Table 7-3: A comparison of the molar enthalpy of formation Δh^0_{300K} of various Al-rich stoichiometric compounds obtained by: i) MD/MC simulations performed using the

optimized MEAM-2NN parameters at 300K, and ii) *ab initio* calculations of Ghosh and Asta[17], and iii) experimental investigations of various authors. 313

Table 7-4: Calculated thermodynamic properties obtained using the TI method applied to Al-FCC and Zr-FCC at 300K.....314

Table 7-5: Calculated thermodynamic properties obtained using the TI method applied to Al-FCC and Zr-FCC at 10K.....314

Table 7-6: Thermodynamic properties of Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$ at 300K obtained by MC simulations/TI method (references: Al-FCC and Zr-FCC).....315

Table 7-7: Vibrational entropy of mixing of Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$ at 300K (references: Al-FCC and Zr-FCC). 315

Table 7-8: Calculated thermodynamic properties of Al-Zr liquid melts at 2000K obtained by MC simulations/TI method (references: Al-liq. and Zr-liq. at 2000K).....316

Table 7-9: Optimized thermodynamic parameters of the liquid phase, various stoichiometric compounds and the FCC solid solution of the Al-Zr system. All the energetic parameters are in (Joules/mol).....317

Table 7-10: Elastic stiffness constants, c_{ij}*'s*, of solid phases of Al-Zr system along with the experimental and calculated data available in the literature. The *ab initio* data are from PAW-GGA first principle simulation. The cij's are given in GPa.....322

Table 7-11: TI method for Al-FCC at 300K 324

Table 8-1: Calculated elastic constants from MD simulations for the FD FCC solid solution with no SRO at room temperature.....351

Table 8-2: MEAM-2NN optimized parameters of the Al-Zr cross potential.....360

Table A1- 1 : Propriétés physiques disponibles par les calculs *ab initio(AI0)* à 0K, les calculs AIMD, les calculs de dynamique moléculaire classique (MD) et les simulations Monte Carlo classiques (MC) pour une structure cristallographique cubique utiles à la construction du diagramme de phase et à l'extrapolation des propriétés thermiques via le modèle quasi-harmonique.....382

Table A2- 1 : Paramètres a_i 386

Table A2- 2: Paramètres b_i 387

Table A2- 3: Fonctions G_i 388

Table A2- 4: Paramètres empiriques x_i 389

Table A2- 5: Paramètres c_i 390

Table A2- 6: Paramètres d_i 391

Table A4- 1 : Relations entre les variables dépendantes et les variables indépendantes du modèle CVM en approximation de quadruplet d'un réseau bidimensionnel carré 394

Table A4- 2: Description des variables et paramètres décrivant le CVM (approximation de quadruplet) d'un réseau carré simple. 395

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Évolution de la capacité calorifique du molybdène en fonction de la température. ..21

Figure 1-2: Problématique liée au calcul de la variation d'énergie libre d'Helmholtz 54

Figure 1-3: Évolution de la capacité calorifique du cuivre CFC en fonction de la température....63

Figure 1-4: Représentation schématique d'un réseau périodique carré simple à deux dimensions 65

Figure 1-5: Représentation schématique de l'ordre à longue distance d'une solution solide binaire A-B à deux sous-réseaux $(A,B)_{\alpha}(A,B)_{\beta}$. 66

Figure 1-6: Évolution de $g - g_{AB}^{0}$ en fonction du paramètre de désordre à longue distance ξ 69

Figure 1-7: Évolution de la variation d'énergie libre de Gibbs d'une solution (réf. : Éléments purs aux températures étudiées) hypothétique A-B en fonction du paramètre ω à A) 1800K B) 1300K. 77

Figure 1-8: Diagramme de phase calculé à partir de l'optimisation thermodynamique du système Au-Cu réalisée par Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998) 81

Figure 1-9: Représentation schématique d'un réseau bidimensionnel carré simple.....83

Figure 1-10: Représentation schématique de la structure $L1_0$ en approximation de tétraèdre régulier 90

Figure 1-11: Représentation schématique de la structure CC en approximation de tétraèdre irrégulier 92

Figure 1-12: Diagramme de phase prototype d'une solution solide à quatre sous-réseaux pour A) modèle Bragg-William, B) modèle quasichimique en approximation de tétraèdre et C) CVM en approximation de tétraèdre 94

Figure 1-13 : Diagramme de phases Au-Cu calculé par Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) obtenu en utilisant le modèle quasichimique général pour lequel un terme correctif à l'entropie configurationnelle a été ajouté et A) en permettant le paramétrage indépendant des tétraèdres et B) en introduisant un paramètre d'excès de type régulier pour modéliser les phénomènes de déformations élastiques. 96

Figure 3-1: Density of liquid Nickel as a function of temperature. The stars represent the equilibrium densities used in the work Los and Pellenq while the dotted line is the extrapolated behaviour obtained from their results. The experimental density data of Mukai *et al.*[11] (filled circles), Waseda[10] (open circles) and Brillo and Egry[9] (half-filled circles) and the AIMD density calculated by Woodward *et al.*[12] (triangles) are also presented in this figure. The solid line represents the assessment of the liquid Ni density presented in the Smithells reference book.[13] 140

Figure 3-2: Phase diagram of the cut and shifted LJ interatomic model with $r_c = 4\sigma$. The solid line is the saturation density calculated by the equation of state of Johnson et al.[17] for a cut and shifted LJ interatomic potential with $r_c = 4\sigma$. The circles are the estimated equilibrium points used in the study of Los and Pellenq[1]. The square represents the equilibrium state of a LJ fluid at 2100K with $\varepsilon = 0.21\text{eV}$, $\sigma = 2.2$ Å and $\rho = 0.0807235$ Atoms/Å^3. 141

Figure 3-3: RDF of a LJ fluid obtained in a NVT-MC simulation for a supercell of 256 atoms at 2300K with $\varepsilon = 0.21\text{eV}$, $\sigma = 2.1$Å and $\rho = 0.079215$ Atoms/Å^3. The dashed line represents the value of L/2 of the simulation box. In the evaluation of this RDF, *N(N-1)* interactions are considered as imposed by the minimum image convention. 142

Figure 4-1 : Partial RDF of $Cu_{50}Zr_{50}$(liq.) at 1800K and 1500K. The solid lines represent the MCS results of the present study; the circles (T=1800K) and the triangles (T=1500K) are the results obtained by Ref. 57. 149

Figure 4-2: Atomic density as a function of temperature for different $Cu_{1-x}Zr_x$ melts. The solid lines represent the experimental results of Ref. 40 for Cu-Zr melts, the assessment of Ref. 90 for pure Cu(liq.) and the experimental results of Ref. 91 for pure Zr(liq.) respectively. The symbols represent: open circles=MCS of the present work, stars=Ref. 92, filled diamonds=Ref. 43. The dashed line represents the lowest eutectic temperature of the Cu-Zr system: $Cu_{10}Zr_7$(s) + CuZr(s) →Liquid 157

Figure 4-3 : Atomic density as a function of the molar fraction of Zr for Cu-Zr: A) liquid alloys. The solid line represents the exponential regression of the data of Ref. 40 (T=1473K). The open circles are the atomic densities obtained by MCS (T=1500K); B) amorphous alloys

(T=300K). The solid line represents the exponential regression of the data of Ref. 41. The symbols represents: open circles=MCS, stars=Ref. 36, square=Ref. 51. 158

Figure 4-4**:** Evolution of the isothermal bulk modulus of Cu-Zr melts as a function of temperature. The solid line represents a linear regression of the MD simulation results of Ref. 43 for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy. The open circles represent the MCS of the present work for the $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ melt. The filled circles are the MCS results obtained for pure Cu(liq.); the half-filled circles are the MCS results for pure Zr(liq.).....161

Figure 4-5: Total RDF of A) $Cu_{64}Zr_{36}$, $Cu_{57}Zr_{43}$, $Cu_{50}Zr_{50}$ and $Cu_{30}Zr_{70}$ liquid alloys. The filled circles represents the experimental data of Ref. 49 obtained at 1223K, the hall-filled(1540K) and open the circles (1450K) are the data of Ref. 45 ; The hall-filled(1400K) and open triangles (1300K) are the data of Ref. 50. Solid lines represent our NPT-MCS results. B) $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ amorphous alloy. The thick line represents the amorphous alloy obtained by NPT-MCS for an infinite quenching rate with T_0=1200K and T_F=800K followed by an equilibrium cooling to 300K. The thin line represents the amorphous alloy obtained by equilibrating a BCC structure at room temperature using NPT-MCS. Experimental data of Ref. 44 (squares), Ref. 41 (triangles) and Ref. 39 (circles) are also presented in this figure. 162

Figure 4-6: Comparison between partial RDF for NVT-MCS of the present work (solid lines) and NVT-AIMD (dashed lines) calculated by Ref. 56 for $Cu_{28}Zr_{72}$(a), $Cu_{46}Zr_{54}$(b) $Cu_{64}Zr_{36}$(c) and $Cu_{80}Zr_{20}$(d) melts at 1500K. 163

Figure 4-7: Simulation results for the integrand in the TI method for X_{Zr} equals to a) 0 b) 0.2 c) 0.5 d) 0.8 and e) 1 at 1800K. The solid lines represent the spline interpolation performed for each composition.....168

Figure 4-8: Comparison between the MCS (circles) and the calculated thermodynamic properties obtained using the MQMPA (solid lines) of Cu-Zr(liq.) at 1800K A) pair fractions, B) enthalpy of mixing and C) Entropy of mixing. 170

Figure 4-9: Comparison between predicted (solid line) activity of copper at 1499K in Cu-Zr melts and experimental data of Ref. 8 (circles, T=1499K) and Ref. 13 (triangles, T=1473K). 171

Figure 4-10: This figure presents the various entropy contributions (dashed lines) and the resulting total entropy of mixing (solid line) calculated from the hard sphere mixture theory. The circles represent the entropy of mixing obtained from the TI method. The effect of the electronic contribution using the Sommerfeld model is also clearly presented in this figure. 173

Figure 4-11: The solid line presents the fitted curve of $N_{Cu\text{-}Zr}^{*}(E_F)$ as a function of X_{Zr} used in Eq. (4.20) to reproduce the entropy of mixing at 1800K obtained from the TI method. The diamonds represent the experimental data of Ref. 100 obtained for Cu-Zr amorphous alloys while the triangle symbol represents the experimental value for pure amorphous Zr determined by Ref. 101. The value of $N_{Cu\text{-}Zr}^{*}(E_F)$ for pure Cu was estimated from the work of Ref. 100. 174

Figure 4-12: Mean square displacement $\left\langle \Delta r^2 \right\rangle$ as a function of the acceptance ratio for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K. The circles are the NPT- MCS results obtained for $5x10^6$ MC steps. The solid line is the cubic spline interpolation of the MCS results. 184

Figure 4-13: Probability density functions for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K of (A) the atomic density and (B) the total internal energy. Circles represent MCS results ($5x10^6$ MC) steps and solid lines are Gaussian amplitude fit of these results. 185

Figure 4-14: Phase diagram of the cut and shifted LJ interatomic model with $r_c = 4\sigma$. The solid line is the saturation density calculated by the equation of state of Ref. 1 for a cut and shifted LJ interatomic potential with $r_c = 4\sigma$. The circles are the equilibrium points used in this study to calculate the Gibbs energy of Cu-Zr melts at 1800K with ε=0.12eV and $\sigma = 2.37\text{Å}$. 186

Figure 4-15: Evolution of the isothermal bulk modulus of Zr-BCC as a function of temperature. The solid line represents the assessment of Ref. 2. The open circles represent our MCS performed on a Zr-BCC supercell containing 432 atoms. 187

Figure 4-16: Calculated speed of sound using MCS in liquid Cu (solid circles) and liquid Zr (half-filled circles) as a function of temperature. The solid line represents the linear regression of the experimental data of Ref. 4. 188

Figure 4-17: Total RDF of liquid copper. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 1600K. The circles are the experimental data of Ref. 10 obtained at 1573K. 189

Figure 4-18: Total RDF of liquid zirconium. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 2200K. The circles are the experimental data of Ref. 10 at 2173K and the stars are the experimental data of Ref. 11 at 2135K. 190

Figure 5-1 : Evolution of the specific heat capacity C_P as a function of temperature for a $Cu_{46}Zr_{54}$ melt. The symbols represent one set of the original (triangles) and the modified (circles) data of Wessels *et al.*[1] as explained in the text. The dotted line represents the experimental glass transition temperature of a $Cu_{45}Zr_{55}$ alloy determined by Mattern *et al.*[22] 198

Figure 6-1**:** Crystallographic structure of the Au_3Cu-$L1_2$ solid mixture at 0K A) Ordered structure B) Disordered structure. 215

Figure 6-2: Calculated Au-Cu phase diagram using the minimization procedure proposed in this study and the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) using the CSA model. Letters A to H represent compositions where phase transitions are occurring at 450K and P=1 atm. 216

Figure 6-3: $\Delta G^{mix.}$ as a function of X_{Cu} for the Au-Cu solid solution modeled using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) at T=450K and P=1 atm. The red dashed and dotted line represents $\Delta G^{mix.}$ of the disordered mixture with SRO, the solid line represents $\Delta G^{mix.}$ of the equilibrium state of the system. Letters A to H represent compositions where phase transitions are occurring at 450K. 216

Figure 6-4: $\Delta G^{mix.}$ as a function of X_{Cu} for the Ag-Cu FCC solid solution modeled using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) at 800K and P=1 atm. Cross A and cross B represent the composition of the disordered solutions in equilibrium at 800K. 219

Figure 6-5: Presentation of a trivial solution (point C at X_{Cu}=0.4) for the Ag-Cu system at 800K calculated using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007)

Cross A and cross B represent the composition of the disordered solutions in equilibrium at 800K. Chemical potentials μ are also identified as triangles $\left(\mu_{Ag}\right)$ and circles $\left(\mu_{Cu}\right)$. 220

Figure 6-6: Isothermal section of the Au-Ag-Cu system at 573K obtained from the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) in which FCC order/disorder solid solutions are modeled using the CSA. 238

Figure 6-7: Isothermal section of the Al-Nb-Ti system at 1073K obtained from the thermodynamic assessment of Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) in which BCC order/disorder solid solutions are modeled using the CVM-BCC in the irregular tetrahedron approximation.....239

Figure 6-8: Isothermal section of the Al-Nb-Ti system at 1273K obtained from the thermodynamic assessment of Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) in which BCC order/disorder solid solutions are modeled using the CVM-BCC in the irregular tetrahedron approximation.....240

Figure 6-9: The binary A-B phase diagram prototype of the FCC-CVM in the tetrahedron approximation. The star represents the equilibrium conditions where the matrix intertia must be modified.....247

Figure 6-10: Evolution of the function δ defining the activity of a phase for a simple A-B binary system modeled by a regular-solution model ($W = 20kJ$); with $\Delta u_1 = 1kJ$, $\Delta u_2 = 2kJ$ 252

Figure 6-11: Evolution of the function Φ defining the activity of a phase for a simple A-B binary system modeled by a regular-solution model ($W = 20kJ$); with $\Delta u_1 = 1kJ$, $\Delta u_2 = 2kJ$ 252

Figure 7-1: Evolution of the integrand $\int_0^1 \left\langle U_{MEAM} - U_{ref.} \right\rangle_\lambda d\lambda$ used in the TI method as a function of $\left(1-\lambda\right)$ for A) Al_3Zr-$L1_2$, B) AlZr-$L1_0$ and C) $AlZr_3$-$L1_2$ performed at 300K. Open and filled circles represent simulations performed in ordered and disordered structures respectively. The solid and dashed lines represent cubic spline interpolations of the TI method results obtained from MC simulations performed by allowing atomic displacement and permutations (solid lines) and atomic displacements only (dashed lines) respectively.

The dashed square regions illustrate the Gibbs energy $\left(-T\Delta s_{ideal}\right)$ needed to completely randomize the various ordered structures.....279

Figure 7-2: Comparison between total radial distribution functions of liquid Al-Zr melts at 2000K obtained from our MC simulations (solid lines) and from the AIMD simulations of Wang *et al.*[20] (dashed lines) for 4 different compositions: A) $Al_{50}Zr_{50}$, B) $Al_{60}Zr_{40}$, C) $Al_{40}Zr_{60}$, and D) $Al_{30}Zr_{70}$ ($Al_{0.333}Zr_{0.667}$ in the study of Wang *et al.*[20]).....284

Figure 7-3: Partial radial distribution functions of A) an $Al_{20}Zr_{80}$ melt, and B) an $Al_{80}Zr_{20}$ melt at 2000K obtained from our MC-NPT simulations.....285

Figure 7-4: Partial radial distribution functions of Al_3Zr-$D0_{23}$ (solid lines) and of Al_3Zr-$L1_2$ (dashed and dotted lines) : a) $g_{Al-Zr}(r)$, b) $g_{Al-Al}(r)$, and c) $g_{Zr-Zr}(r)$ obtained from our MC simulations (NPT-ensemble) at 300K. Stars represent the first nearest neighbor distance in the equilibrated Al-FCC (open stars) and in the Zr-FCC (filled star) structure respectively at room temperature obtained from our MC/MD simulations. 289

Figure 7-5: Calculated evolution of $h-h_{298}$ of Al_3Zr-$D0_{23}$ as a function of temperature. The half-filled circles and half-filled squares represent data obtained respectively from MD and MC simulations in the NPT-ensemble. MC simulations performed in the NPT-ensemble in which atomic permutations are deactivated are presented as filled squares. Experimental data of Esin *et al.*[29] are presented as open triangles. 292

Figure 7-6: Calculated mixing thermodynamic properties of the Al-Zr FCC solid solution modeled by the original CVM in the tetrahedron approximation after adding a regular-like excess parameter to account for the elastic enthalpy needed to reach equilibrium volumes of the FCC solid solution as a function of composition from pure Al-FCC and Zr-FCC. The figure presents the evolution of A) the molar enthalpy of formation, B) the molar entropy of formation of the FCC solid solution as a function of X_{Zr} at 300K, and C) the metastable Al-Zr FCC phase diagram. Stars symbols represent the mixing properties obtained from our MD/MC simulations.....295

Figure 7-7: Calculated Al-rich side of the Al-Zr phase diagram after adding new configuration-dependent excess parameters to the FCC-CVM in the tetrahedron approximation. Solid and dashed lines are associated to phase equilibria involving the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure and the

Al_3Zr-$L1_2$ structure respectively calculated from our thermodynamic assessment of the Al-Zr system. Solvus and liquidus data of Fink and Willey[35] are presented as filled and open circles respectively. 296

Figure 7-8: Calculated metastable Al-Zr FCC phase diagram after adding new configuration-dependent excess parameters to the FCC-CVM in the tetrahedron approximation. 297

Figure 7-9: Calculated evolution, in the Al-Zr liquid phase of : a) Al-Al, Al-Zr and Zr-Zr pair fractions, B) the molar enthalpy of mixing, and C) the molar entropy of mixing at 2000K as a function of X_{Zr}. Open symbols presented in this figure represent the various thermodynamic and structural data obtained from our MC/MD simulations. Results of the parameterization of the MQMPA model are presented as lines in this figure. The experimental data of Esin *et al.*[30] (diamonds), Sudavtsova *et al.*[31] (squares), and Witusiewicz *et al.*[32] (triangles) are also presented as filled symbols in B). 304

Figure 7-10: Calculated evolution of $h - h_{298}$ as a function of the temperature for A) Al_2Zr, B) Al_3Zr_2, and C) AlZr-B33 obtained from MD simulations performed in the NPT ensemble (half-filled circles) and from the experimental work of Esin *et al.*[29] (open triangles). Solid lines in this figure are obtained using the thermodynamic assessment of the various stoichiometric compounds and of the liquid phase presented in this work. 307

Figure 7-11: Calculated Al-rich side of the Al-Zr phase diagram obtained from the *in silico* optimization procedure presented in this work and compared to the experimental data of McPherson and Hansen[38] presented as circles. 308

Figure 7-12 : Variation of the integrand *I* of the TI method for Al-FCC as a function of $(1-\lambda)$ 325

Figure 7-13: Evolution of the entropy *s* of Sn-α as a function of temperature. The results obtained by Ravelo and Baskes[10] presented as stars are compared to the prediction obtained for an Einstein crystal with T_E=139K (solid line) and T_E=200K (dashed and dotted line). Calculated data of Ravelo and Baskes[10] extrapolated at 0K assuming an ideal gas-like behavior (exponential growth) are presented as a dotted line. Experimental data of Hill and Parkinson[11] are presented as open circles. 325

Figure 7-14: Total RDF of liquid zirconium. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 2200K. The circles are the experimental data of Ref. 16 at 2173K and the stars are the experimental data of Ref. 17 at 2135K. 329

Figure 8-1: Calculated atomic volume of $AlZr_3$-$L1_2$ (ordered FCC structure) as a function of temperature obtained by our MD simulations. 336

Figure 8-2: Calculated linear thermal expansion of $AlZr_3$-$L1_2$ (ordered FCC structure) as a function of temperature. The solid line represents the results obtained by MD simulations starting from a perfectly ordered $AlZr_3$-$L1_2$ structure. The circles are the experimental data of Turner *et al.*[38] obtained for non-textured $AlZr_3$ polycrystals. 336

Figure 8-3: Calculated atomic volume of an originally FD $AlZr_3$ FCC structure as a function of temperature obtained by MD simulations for a disordered solid solution with no SRO (triangles) and a glass phase (circles). The star represents an amorphous phase obtained by quenching a liquid with an infinite quenching rate from 2000K to room temperature using MC simulations. 339

Figure 8-4: Calculated radial distribution functions of a FD $AlZr_3$ FCC solid solution (no SRO) at a) 800K b) 1000K c) 1100K d) 1200K obtained by MD simulations. The stars indicate the position of the second nearest neighbour. 339

Figure 8-5: Calculated enthalpy of an initially FD $AlZr_3$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations for a disordered solid solution with no SRO (triangles) and a glass phase (circles). The star represents an amorphous phase obtained by quenching a liquid with an infinite quenching rate from 2000K to room temperature using MC simulations. 340

Figure 8-6: Calculated A) atomic volume and B) enthalpy of an originally FD Al_3Zr solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations presented as stars. Filled circles represent the results of our MC simulations obtained during the infinitely fast quenching of an Al_3Zr melt at 2000K to room temperature. 342

Figure 8-7: Calculated A) atomic volume, B) enthalpy of an originally FD $Al_{50}Zr_{50}$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations (Circles represent the results of the MC simulations obtained during the simulation of an $Al_{50}Zr_{50}$ amorphous

phase); C) radial distribution function of the $Al_{50}Zr_{50}$ amorphous phase at 300K obtained by our MC simulations. 346

Figure 8-8: Calculated A) atomic volume, B) enthalpy of an originally FD $Al_{60}Zr_{40}$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by our MD simulations (Circles represent the results of the MC simulations obtained during the simulation of an $Al_{60}Zr_{40}$ amorphous phase); and C) radial distribution function of the $Al_{60}Zr_{40}$ amorphous phase at 300K obtained by our MC simulations. 347

Figure 8-9: Calculated A) enthalpy and B) atomic volume of the Al-Zr amorphous phase (Glass), the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD), and the FCC solid solution with chemical order (FCC-O) as a function of X_{Zr} obtained by our MC/MD simulations at room temperature. The GFR is presented in B. The ideal volume mixture of Al-FCC and Zr-FCC is presented as a dashed line in B. 348

Figure 8-10: Calculated excess volume as a function of X_{Zr} of the amorphous Al-Zr phase (MC-Glass) at 300K and the liquid Al-Zr phase (MC-Liquid) at 2000K obtained by MC simulations and compared to experimental data of Yavari *et al.*[41] obtained for stoichiometric compounds. 349

Figure 8-11: Calculated A) molar enthalpy of mixing at room temperature of the stable FCC solution with chemical order (FCC-O), the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD) and the amorphous phase (Glass) of the Al-Zr system as a function of X_{Zr}, and B) absolute molar Gibbs energy at room temperature of the amorphous phase (Glass) and the FCC solid solution with chemical order (FCC-O) obtained from the CVM model in the tetrahedron approximation and of the calculated molar Gibbs energy of the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD) as a function of X_{Zr}. The GFR is presented in B. A common tangent is also plotted in B (dashed line) between the amorphous phase and the FD FCC solid solution. This common tangent defines a two-phase region (the region is delimited by cross symbols) which extends the GFR (denoted as ext.-GFR). 350

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

1NN	« ***F**irst **N**earest **N**eighbour* »
2NN	« ***S**econd **N**earest **N**eighbour* »
AIMD	« ***A**b initio **M**olecular **D**ynamics* »
AS	« ***A**diabatic **S**witching* »
BCC	« ***B**ody-**C**entered **C**ubic* »
BMG	« ***B**ulk **M**etallic **G**lass* »
BOF	« ***B**asic **O**xygen **F**urnace* »
BW	*« **B**ragg-**W**illiams »*
CALPHAD	« ***CAL**culcation of **PHA**se **D**iagrams* »
CC	***C**ubique **C**entré*
CEF	*« **C**ompound **E**nergy **F**ormalism »*
CFC	***C**ubique à **F**aces **C**entrées*
CG	*« **C**onjugate **G**radient »*
CSA	« ***C**luster **S**ite **A**pproximation* »
CVM	*« **C**luster **V**ariation **M**ethod »*
DFT	« ***D**ensity **F**unctional **T**heory* »
EAM	« ***E**mbedded **A**tom **M**odel* »
GFA	*« **G**lass **F**orming **A**bility »*
GFE	« ***G**ibbs **F**ree **E**nergy* »
GFR	*« **G**lass **F**orming **R**ange »*
GQMPA	« ***G**eneralized **Q**uasichemical **M**odel in the **P**air **A**pproximation* »
HCP	*« **H**exagonal **C**lose-**P**acked »*

KKT	*« **K**arush-**K**uhn-**T**ucker »*
LJ	*« **L**ennard-**J**ones »*
LRO	« ***L**ong **R**ange **O**rder* »
MBWR	« ***M**odified **B**enedict-**W**ebb-**R**ubin* »
MC	*« **M**onte **C**arlo »*
MCS	*« **M**onte Carlo **S**imulations »*
MD	*« **M**olecular **D**ynamics »*
MEAM	« ***M**odified **E**mbedded **A**tom **M**odel* »
MKL	*« **M**ath **K**ernel **L**ibrary »*
MQMPA	« ***M**odified **Q**uasichemical **M**odel in the **P**air **A**pproximation* »
NIM	« ***N**atural **I**teration **M**ethod* »
NPT	Ensemble isobare-isotherme
NVT	Ensemble canonique
PRDF	*« **P**artial **R**adial **D**istribution **F**unction »*
RDF	*« **R**adial **D**istribution **F**unction »*
SQP	*« **S**equential **Q**uadratic **P**rogramming »*
SRO	« ***S**hort **R**ange **O**rder* »
TB-FMA	*« **T**ight-**B**inding in the **F**ourth-**M**oment **A**pproximation »*
TI	*« **T**hermodynamic **I**ntegration »*
ZPF	*« **Z**ero **P**hase **F**raction »*

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET MÉCANIQUES OBTENUES PAR CALCULS AB INITIO ET DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE 382

ANNEXE 2 – PARAMÈTRES SEMI-EMPIRIQUES ET FONCTIONS UTILISÉES POUR DÉCRIRE LA FONCTION D'ÉTAT DU POTENTIEL LENNARD-JONES 386

ANNEXE 3 – FONCTION DE PARTITION D'UN GAZ IDÉAL 392

ANNEXE 4 – DÉFINITION DES VARIABLES ET PARAMÈTRES DU CVM EN APPROXIMATION DE QUADRUPLET POUR UN RÉSEAU 2D CARRÉ..... 394

INTRODUCTION

La thermodynamique des solutions est un domaine d'étude de grande importance dans le vaste monde du génie. En utilisant des lois fondamentales de la physique statistique pour décrire la fonction de partition d'un système donné, des lois thermodynamiques simples ont été obtenues et permettent de reproduire le comportement énergétique d'une multitude de matériaux allant des substances pures aux solutions solides et liquides complexes. En étudiant l'effet de variables intensives (telles la température, la pression, la composition chimique, etc.) ou extensives (telles le volume d'un système) sur le comportement énergétique et physique d'un matériau, il est alors possible de développer des équations d'état. Un exemple simple d'équation d'état bien connue est celle des gaz parfaits qui lie la pression *P*, le volume *V*, la température *T* ainsi que le nombre de moles *N* d'un gaz donné à la constante des gaz parfaits *R*, selon la relation suivante: $\left[\left(P \cdot V\right)/\left(N \cdot T\right) = R\right]$.

Ces équations d'état peuvent ensuite être utilisées dans les calculs numériques permettant de déterminer l'état d'équilibre d'un système thermodynamique pour des conditions d'équilibre imposées. Bien que l'équilibre thermodynamique ne soit pas toujours observable dans la nature dû aux nombreuses contraintes cinétiques, ces calculs théoriques permettent de tirer plusieurs conclusions importantes quant aux évolutions chimiques envisageables dans divers systèmes complexes.

Les modèles thermodynamiques sont d'une grande importance technologique puisqu'ils permettent de réaliser des calculs d'équilibres complexes multiphasiques en des temps rapides sur des ordinateurs conventionnels comparativement aux approches théoriques de la physique quantique qui nécessitent l'utilisation de super ordinateurs pour la résolution d'Hamiltoniens complexes et qui ne peuvent pas facilement, à l'heure actuelle, prévoir des équilibres multiphasiques. L'effet de la température n'ayant été simulé que tout récemment grâce à des thermostats adéquats dans les techniques de calculs premiers principes (Marx & Hutter, 2000), la plupart des calculs *ab initio* rapportés dans la littérature jusqu'à ce jour ont été réalisés pour des structures solides à une température de 0K. Il s'agit donc de conditions d'équilibre qui sont éloignées des conditions opératoires de la majorité des procédés industriels métallurgiques et

chimiques. En thermodynamique classique, les effets de la température sur l'énergie du système sont introduits grâce au concept d'entropie et de capacité calorifique, ce qui permet d'extrapoler/interpoler rapidement, et ce pour une large gamme de températures, le comportement énergétique des matériaux. Il est clair que la validité des résultats obtenus grâce aux calculs d'équilibres thermodynamiques dépend largement des hypothèses sous-jacentes à l'obtention des modèles thermodynamiques ainsi qu'à l'aptitude de ces modèles à être extrapolé au-delà de la gamme de conditions d'équilibre pour laquelle ils ont été paramétrés et validés. Il existe donc une dualité entre l'approche *CALPHAD* expliquée en détails dans l'ouvrage de Lukas *et al.* (Lukas, Fries, & Sundman, 2007) dans laquelle on désire modéliser précisément les équilibres de phases ainsi que toutes les données thermodynamiques jugées pertinentes en ajoutant des termes d'excès empiriques aux fonctions thermodynamiques des différentes solutions du système et une représentation thermodynamique purement physique. Un travail de modélisation thermodynamique efficace et rigoureux nécessite donc :

1) L'utilisation de modèles mathématiques robustes fondés sur des concepts de physique statistique idoines.
2) L'utilisation limitée de paramètres empiriques. Un nombre restreint de paramètres empiriques permet d'appuyer la validité physique des hypothèses liées à l'obtention des modèles thermodynamiques et donne un poids plus important aux prédictions obtenues.
3) Le développement d'un outil mathématique rapide et adapté aux technologies actuelles afin de calculer les équilibres thermodynamiques de systèmes chimiques multicomposants et multiphasiques.
4) La possibilité d'utiliser certaines approches théoriques afin de pallier au manque de données expérimentales.

Comme il le sera expliqué en détails au chapitre 1 de ce travail, l'état d'équilibre d'un système, pour des conditions d'équilibre imposées (T, P, bilans de matière), se calcule grâce à la minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs (ou similairement de l'énergie libre d'Helmholtz) totale de ce dernier, décrite par la somme des contributions énergétiques de chaque phase stable présente à l'équilibre. Cet état d'équilibre représente par ailleurs le minimum global de la fonction d'énergie de Gibbs d'un système pour des conditions données. Il faut donc évaluer

la stabilité relative de chaque phase potentiellement stable d'un système donné pour juger de la validité de l'état d'équilibre ainsi identifié suite à la minimisation de cette fonction.

Plusieurs logiciels commerciaux existent concernant le calcul complexe d'équilibres thermodynamiques; en voici une liste non exhaustive : *FactSage* (Bale et al., 2009), *Thermo-Calc* (Andersson, Helander, Hoglund, Shi, & Sundman, 2002), *Pandat* (Chen et al., 2003) et *MTDATA* (Davies, Dinsdale, Gisby, Robinson, & Martin, 2002). Pour réaliser un calcul complexe d'équilibre thermodynamique grâce à l'un des logiciels mentionnés précédemment, il incombe que toutes les phases que l'utilisateur désire considérer dans ses calculs aient été modélisées mathématiquement à partir d'un modèle thermodynamique adéquat. Ces modèles thermodynamiques sont des fonctions mathématiques permettant de reproduire le comportement énergétique de la phase en fonction de différentes variables qui sont typiquement la température, la pression et la composition chimique de la phase. Les modèles thermodynamiques utilisés pour reproduire le comportement d'une phase sont des modèles mathématiques flexibles pour lesquels une possibilité quasi infinie de paramètres semi ou purement empiriques peuvent être ajoutés et s'appellent communément les paramètres d'excès. Ces termes d'excès relatifs à l'énergie de Gibbs, dénotés g^{XS} dans le présent texte, permettent d'améliorer la précision de la fonction thermodynamique décrivant le comportement énergétique d'une phase donnée de manière à reproduire les propriétés thermodynamiques obtenues au moyen d'expériences (ex. : calorimétrie, analyse thermique différentielle, spectromètre de masse et cellule d'effusion de Knudsen, mesures de force électromotrice par utilisation de cellules électrochimiques, traitements thermiques d'équilibre, mesures de résistivité, etc.) ou de calculs théoriques (ex. : calculs *ab initio*, dynamique moléculaire quantique ou classique, simulations Monte Carlo, etc.).

Il est à noter qu'un équilibre de phases peut être potentiellement modifié de façon considérable par un écart de quelques centaines de joules seulement sur une fonction d'énergie de Gibbs molaire d'une phase donnée. Un exemple frappant est certes celui des températures de transition ordre/désordre prédites à partir de modèles thermodynamiques comme le « *cluster variation method* » qui sont modifiées de manière importante (centaines de degrés) en fonction d'une petite variation des paramètres du modèle. La précision des mesures expérimentales et des calculs théoriques utilisés pour paramétrer la fonction d'énergie de Gibbs d'une phase est donc d'une importance majeure et est souvent ignorée lors de la présentation d'études liées au

paramétrage de modèles thermodynamiques, études communément appelées : optimisations thermodynamiques par approche *CALPHAD*.

Dans un contexte idéal, l'ensemble des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature seraient totalement cohérentes et permettraient de définir précisément les différentes fonctions d'énergie de Gibbs de chacune des phases potentiellement stables d'un système donné. Or, la difficulté liée à l'exécution de diverses manipulations permettant d'obtenir des propriétés thermodynamiques (ex. : difficulté de contenir des échantillons de métaux corrosifs à haute température, problèmes d'oxydation des échantillons lors des mesures, présence non souhaitée d'impuretés dans les échantillons, etc.) combinée aux limites des modèles physiques utilisés, limites n'étant généralement pas clairement identifiées et quantifiées, pour prévoir le comportement de la matière en fonction de la température (ex. : calculs de dynamique moléculaire *ab initio*) font en sorte qu'il existe un grand degré d'incertitude associé au paramétrage des modèles thermodynamiques décrivant le comportement des matériaux.

Les modèles thermodynamiques étant des fonctions flexibles de par la possibilité d'ajouter des termes d'excès, il devient alors facile de dissimuler les incohérences des mesures et/ou de mal distribuer le poids des erreurs lors de l'évaluation des divers paramètres de chacune des phases d'un système donné. À titre d'exemple, mentionnons le cas typique d'un système métallique pour lequel seule la phase liquide a été étudiée expérimentalement de manière complète. Bien que l'enthalpie de formation des composés intermétalliques solides soit généralement connue, il arrive très souvent qu'aucune donnée concernant l'entropie de formation ou la capacité calorifique ne soit disponible. Ces propriétés thermodynamiques deviennent alors des paramètres tampons permettant de concilier l'accord entre les prédictions faites à partir des calculs thermodynamiques et les mesures expérimentales.

L'ingénieur cherche également à décrire d'autres propriétés physico-chimiques des phases tels la viscosité, la tension de surface, la conductivité thermique, les coefficients de diffusion, les propriétés élastiques et bien d'autres au moyen de modèles idoines. Les propriétés de structure interne d'une solution (ex. : ordre chimique local) ou encore les potentiels chimiques des diverses espèces constituant une solution sont des exemples de données thermodynamiques calculées à partir des modèles discutés précédemment pouvant servir à la construction d'un modèle d'une propriété physique donnée.

En ce qui concerne les propriétés de structure interne, le Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) travaille depuis plus de 30 ans à l'élaboration de modèles et de bases de données de solutions liquides décrites à partir de paires (« *modified quasichemical model in the pair approximation* » ou MQMPA (Pelton, Degterov, Eriksson, Robelin, & Dessureault, 2000)) et de quadruplets (« *modified quasichemical model in the quadruplet approximation* » ou MQMQA (Pelton, Chartrand, & Eriksson, 2001)). Le CRCT se distingue mondialement dans le domaine de la thermodynamique classique grâce notamment aux vastes bases de données originales de paramètres thermodynamiques des modèles mentionnés ci-haut pour les liquides métalliques, les sels fondus et les oxydes. Cependant, bien qu'il existe diverses méthodes expérimentales et théoriques afin de quantifier l'ordre chimique à courte distance (ou « *short range order* ») et longue distance (ou « *long range order* »), les propriétés de structure calculées à partir des modèles développés au CRCT n'ont pratiquement jamais été comparées à celles obtenues théoriquement et expérimentalement dans la littérature. Ces données auraient aussi permis d'améliorer la procédure de paramétrage. En plus, il existe un lien étroit dans ces modèles entre la structure interne et l'énergie de Gibbs. Cette limite dans la procédure d'optimisation est d'autant plus importante étant donné que l'on cherche maintenant à exploiter ces propriétés de structure dans divers modèles de propriétés physiques.

Comme il a été mentionné précédemment, le CRCT détient une vaste expertise dans le domaine de la modélisation thermodynamique des solutions liquides. Les solutions solides sont quant à elles modélisées à l'heure actuelle dans *FactSage* (le logiciel de minimisation développé au CRCT) par le « *compound energy formalism* » ou CEF présenté en détails par Hillert (Hillert, 2001). Ce formalisme simple est utilisé abondamment dans la littérature. Son implémentation à l'intérieur d'une routine de minimisation de l'énergie de Gibbs d'un système est également facile à réaliser et est disponible dans tous les logiciels dédiés aux calculs d'équilibres thermodynamiques mentionnés précédemment. Pour une solution solide dont le comportement thermodynamique s'écarte peu de celui d'une solution idéale (ex. : solution solide désordonnée cubique à faces centrées (CFC) d'aluminium contenant 10% molaire de magnésium à 673K), le CEF décrit suffisamment bien l'entropie de mélange configurationnelle, et par conséquent le comportement thermodynamique de la solution, pour justifier pleinement son utilisation. De petits termes d'excès peuvent aussi être ajoutés de manière à lisser les données thermodynamiques disponibles.

À l'opposé, il existe des solutions solides d'une importance technologique majeure qui ne peuvent pas être adéquatement modélisées à partir du CEF. Les alliages aéronautiques d'aluminium alliés avec du zirconium, du cuivre et du lithium sont des exemples probants d'alliages traités thermiquement afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. La matrice des ces alliages consiste en une solution solide riche en aluminium de type CFC désordonnée à l'intérieur de laquelle des intermétalliques métastables et cohérents avec la matrice CFC de structure $L1_2$ (structure ordonnée) précipitent originalement et ce bien que la phase $L1_2$ ne soit pas la phase d'équilibre. En fonction de la nature du traitement thermique, la proportion et la structure de ces intermétalliques va évoluer et moduler les propriétés physiques de l'alliage. Les interactions interatomiques métalliques fortes entre l'aluminium et le nickel, l'aluminium et le zirconium, et à moindre échelle entre l'aluminium et le lithium dont la signature distincte est présente sur les mesures d'enthalpie de mélange des solutions liquides et d'enthalpie de formation des composés intermétalliques induisent inévitablement un arrangement préférentiel des atomes, et ce même à l'intérieur des solutions dites désordonnées. Or, la présence de SRO n'est pas prise en compte dans le CEF. Sundman *et al.* (Sundman, Fries, & Oates, 1998) ont clairement mis en évidence cette limitation majeure du CEF dans leur étude du comportement thermodynamique des phases du système Au-Cu. Pasturel *et al.* (Pasturel, Colinet, Paxton, & Van Schilfgaarde, 1992) ont par ailleurs prouvé l'importance de considérer le SRO non seulement dans la description énergétique des solutions solides, mais également dans celle des phases liquides.

Dans ce contexte, il serait donc essentiel de pouvoir implémenter un modèle de solution solide décrivant explicitement les phénomènes d'ordonnancement chimique à courte et longue distance présents dans des alliages technologiquement importants à l'intérieur d'un logiciel tel *FactSage*, permettant ainsi de calculer des équilibres pour des systèmes multicomposants et multiphasiques complexes. Il serait aussi souhaitable d'élaborer une stratégie basée sur des principes physiques idoines afin de générer des propriétés thermodynamiques, physiques et structurales complètement cohérentes permettant de paramétrer de tels modèles. Ces données physiques permettraient par ailleurs d'apporter de nouvelles observations permettant ultimement d'améliorer la procédure de paramétrage ainsi que les modèles eux-mêmes par la définition de nouveaux termes d'excès.

Le travail présenté dans cette thèse a donc été bâti dans l'optique de réaliser une étude rigoureuse basée sur les points mentionnés ci-haut. Dans cette perspective, **le chapitre 1** du

présent travail permettra de jeter les bases théoriques fondamentales nécessaires à la compréhension initiale de l'état actuel des connaissances relativement aux techniques théoriques utilisées tant à l'échelle atomique qu'à l'échelle macroscopique pour décrire et prédire le comportement énergétique des matériaux. La présentation des concepts de base des calculs premiers principes et des techniques atomistiques classiques basées sur la définition de potentiels interatomiques ainsi que celle, plus détaillée, des modèles thermodynamiques d'intérêt pour les systèmes métalliques seront des thèmes abordés dans ce chapitre. Les techniques numériques nécessaires à la réalisation des calculs d'équilibres de phases obtenus suite à la minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs d'un système donné seront également présentées dans ce chapitre.

Le chapitre 2, conçu entièrement suite à l'analyse de l'état des connaissances théoriques relativement aux différents sujets mentionnés précédemment, définira l'ensemble des objectifs qui ont été fixés pour baliser et ultimement mener à bien le présent projet d'études doctorales. L'auteur expliquera également la démarche scientifique qu'il a utilisée afin de répondre à ces objectifs de la manière la plus efficace possible. La présente thèse étant rédigée dans un format d'articles scientifiques, il incombe d'expliquer clairement le lien et la cohérence entre les divers articles scientifiques présentés dans celle-ci. La pertinence des articles scientifiques sera donc justifiée en énonçant clairement les différents objectifs que ces articles vont permettre d'atteindre. **Les chapitres 3 à 8** présenteront pour leur part tous les articles scientifiques qui ont été écrits au cours de cette thèse d'études doctorales et qui ont permis de réussir ce projet. **Le chapitre 9** mettra quant à lui en évidence toutes les contributions scientifiques originales découlant du travail et des articles scientifiques qui ont été écrits pendant cette thèse. Il s'agira d'un excellent moyen pour le lecteur d'apprécier l'originalité et l'étendue du présent travail. Des conclusions générales et certaines perspectives quant à la suite des travaux entamés durant ce projet seront présentées à la fin de cette thèse.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Le chapitre qui suit permet de regrouper l'ensemble des connaissances actuelles qui ont été rapportées et trouvées dans la littérature relativement à la description énergétique de la matière condensée à partir de l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique en passant par les techniques numériques pour calculer des équilibres de phases complexes à partir de la minimisation de la fonction d'énergie de Gibbs totale d'un système pour des conditions données. La première partie de ce chapitre traitera donc de la modélisation à l'échelle atomique de la matière. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à la présentation des modèles thermodynamiques utilisés pour décrire le comportement énergétique des solutions solides et de leur ordonnancement chimique à courte et longue distance ainsi que du modèle thermodynamique utilisé au Centre de recherche en calcul thermochimique (CRCT) pour décrire le comportement des phases liquides métalliques. Finalement, les techniques numériques utilisées pour identifier l'état d'équilibre d'un système pour des conditions imposées seront présentées dans la troisième section de ce chapitre. Le lecteur notera l'effort important qui a été fait pour présenter une revue de la littérature précise et détaillée. En plus de servir de référence et de guide, cette revue détaillée de la littérature a été écrite dans le but de stimuler une première discussion scientifique et de permettre la compréhension totale des articles présentés dans les chapitres subséquents, justifiant ainsi son importance.

1.1 Modélisation à l'échelle atomique de la matière

1.1.1 Description de l'énergie potentielle d'un système constitué de noyaux et d'électrons

Comme il est clairement indiqué dans le livre de Grimvall (Grimvall, 1986), les propriétés de la matière sont calculables à partir d'un traitement de mécanique quantique de la structure électronique de cette dernière. Le chapitre qui suit se veut une brève introduction aux notions de mécanique quantique permettant de définir certaines équations d'état ayant été utilisées dans le cadre de ce travail.

En physique, à chaque particule est associée une fonction d'onde $\psi\left(\vec{x},t\right)$ décrivant son amplitude de probabilité pour un temps *t* et une position dans l'espace $\vec{x}$ donnés. On ne cherche donc pas à définir et déterminer exactement la position de la particule à tout moment, mais bien à évaluer, à un temps donné, la probabilité de présence de cette particule dans une certaine région de l'espace. À cette amplitude de probabilité d'une particule est évidemment liée une énergie moyenne *E* caractérisant le système étudié. Pour calculer l'énergie E d'un système, il faut être en mesure de résoudre l'une des deux équations de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial\psi\left(\vec{x},t\right)}{\partial t}=\hat{H}\psi\left(\vec{x},t\right) \tag{1.1a}$$

Ou

$$E\psi\left(\vec{x}\right)_t=\hat{H}\psi\left(\vec{x}\right)_t \tag{1.1b}$$

L'équation (1.1a) est l'équation de Schrödinger dépendante du temps alors que l'équation (1.1b) représente l'équation de Schrödinger d'un état stationnaire, c'est-à-dire pour un temps *t* donné. L'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$ dans ces deux équations est défini comme :

$$\hat{H}=-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V\left(\vec{x},t\right) \tag{1.2}$$

Le premier terme de l'équation (1.2) est la contribution d'énergie cinétique faisant intervenir l'opérateur de Laplace ∇^2, alors que le deuxième terme de cette équation est la contribution d'énergie potentielle du système. Pour un matériau constitué de *I* noyaux et *i* électrons, la contribution cinétique du mouvement de ces deux types d'entités peut être définie par l'équation suivante :

$$\hat{H}_{cinétique}=-\sum_I\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 \tag{1.3}$$

La contribution d'énergie potentielle $V\left(\vec{x},t\right)$ de l'équation (1.2) peut quant à elle être exprimée comme suit :

$$V\left(\vec{x},t\right)=V\left(\vec{r_i},\vec{R_I},t\right)=\sum_{i<j}\frac{e^2}{\left|r_i-r_j\right|}-\sum_{I,i}\frac{e^2Z_I}{\left|R_I-r_i\right|}+\sum_{I<J}\frac{e^2Z_IZ_J}{\left|R_I-R_J\right|} \tag{1.4}$$

Le vecteur général de position $\vec{x}$ est remplacé dans l'équation (1.4) par les vecteurs de position des électrons $\vec{r_i}$ et ceux des noyaux, soient les vecteurs $\vec{R_I}$. L'équation (1.4) est par ailleurs constituée de trois termes d'interactions coulombiennes soient les interactions répulsives électrons-électrons (1er terme) et noyaux-noyaux (3e terme) ainsi que les termes d'interactions attractives électrons-noyaux (2e terme). Pour un système dynamique constitué de plusieurs noyaux et électrons se déplaçant simultanément, il en résulte un problème difficilement résoluble (la position des électrons et des noyaux étant couplée). L'approximation de Born et Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927) permet de découpler le vecteur d'amplitude de probabilité $\psi\left(\vec{x},t\right)$ en une contribution nucléaire et une contribution électronique comme suit :

$$\psi\left(\vec{x},t\right)=\psi^{totale}_{Born-Oppenheimer}\left(\vec{r_i},\vec{R_I},t\right)=\sum_{k=0}^{\infty}\psi_k^{électrons}\left(\vec{r_i},\vec{R_I}\right)\cdot\psi_k^{noyaux}\left(\vec{R_I},t\right) \tag{1.5}$$

Le découplage de la fonction d'onde selon l'approximation de Born et Oppenheimer permet donc de définir la fonction d'onde totale $\psi^{totale}_{Born-Oppenheimer}\left(\vec{r_i},\vec{R_I},t\right)$ pour une configuration donnée des noyaux dans l'espace au temps *t*. L'équation (1.5) nous indique que tous les états électroniques *k* possibles doivent être considérés. Comme mentionné par Kohn (Kohn, 1999; Kohn & Sham, 1965), il en résulte suite à l'approximation de Born et Oppenheimer l'équation non relativiste de Schrödinger pour décrire l'état fondamental de la structure électronique de la matière pour une configuration des noyaux donnée au temps *t*, soit :

$$\left\{-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2+\sum_{i<j}\frac{e^2}{\left|r_i-r_j\right|}-\sum_{I,i}\frac{e^2Z_I}{\left|R_I-r_i\right|}\right\}\psi^{électrons}=E\psi^{électrons} \tag{1.6}$$

Pour obtenir l'équation (1.6), on suppose un champ électrostatique pur. En supposant que la différence d'énergie entre l'état fondamental ψ_0 des électrons et leur état excité ψ_1 est beaucoup plus grande que l'énergie thermique $k_B T$ du système comme indiqué par Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000), on peut dès lors écrire l'équation (1.6) comme suit:

$$\left\{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}\frac{e^2}{\left|r_i - r_j\right|} - \sum_{I,i}\frac{e^2 Z_I}{\left|R_I - r_i\right|}\right\}\psi_0^{électrons} = E_0\psi_0^{électrons} \tag{1.7}$$

La description de l'état stationnaire du système ne dépend alors que de l'état fondamental de ce dernier. À noter que E_0 représente l'énergie totale du système pour l'état fondamental du système au temps *t*. Selon l'hypothèse mentionnée précédemment, on peut définir une surface d'énergie potentielle fonction de la position des noyaux comme étant la moyenne :

$$V_e^E\left(\vec{R_I}\right) = \int dr\ \psi_0^{électrons,*}\cdot \hat{H}_{électrons}\cdot \psi_0^{électrons} \equiv E_0\left(\vec{R_I}\right) \tag{1.8}$$

Avec

$$\hat{H}_{électrons} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}\frac{e^2}{\left|r_i - r_j\right|} - \sum_{I,i}\frac{e^2 Z_I}{\left|R_I - r_i\right|} \tag{1.9}$$

Une fois l'équation de Schrödinger indépendante du temps résolue, le vecteur d'amplitude de probabilité $\psi_0^{électrons}$ solution au temps *t* de cette équation permet de déterminer par exemple la probabilité d'occupation $P(V)$ d'un volume V par un électron *i* grâce à l'équation ci-dessous :

$$P(V) = \int_V \frac{\psi_0^{électrons,*}\psi_0^{électrons}}{k}\, dr_i \tag{1.10}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger ne peut malheureusement se faire de manière analytique que pour un système à deux corps comme l'hydrogène pour la simple et bonne raison qu'il n'existe pas de façon de décrire adéquatement les interactions d'un système à « n » corps. Pour des éléments contenant plusieurs électrons, il n'est alors possible que d'approximer la solution. Il en va de même pour les solides et autres phases constituées de plusieurs atomes. Il faut aussi se rendre compte de la tâche colossale qui serait nécessaire afin de définir la surface d'énergie potentielle d'un système par l'équation (1.8). À titre d'exemple Marx et Hutter (Marx

& Hutter, 2000) présente le cas simple de la modélisation d'un système d'argon gazeux constitué de 500 atomes où 10^{500*3} dimensions devraient être considérées pour définir cette surface. Une hypothèse qui est souvent utilisée en dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo pour s'affranchir de cette contrainte est que la surface d'énergie potentielle peut s'écrire comme une somme tronquée de potentiels d'interactions υ_n :

$$V_e^E\left(\vec{R_I}\right) = V_e^{approx}\left(\vec{R_I}\right) = \sum_{I=1}^{N}\upsilon_1\left(R_I\right) + \sum_{I<J}^{N}\upsilon_2\left(\vec{R_I},\vec{R_J}\right) + \sum_{I<J<K}^{N}\upsilon_3\left(\vec{R_I},\vec{R_J},\vec{R_K}\right) + \ldots \qquad (1.11)$$

Typiquement, les deux premiers termes de la somme tronquée de l'équation (1.11) sont utilisés pour décrire l'énergie potentielle d'un système constitué de plusieurs atomes; le 3e terme de l'équation (1.11) n'apparaissant que très rarement dans les potentiels d'interactions atomiques développés dans la littérature. À noter que les potentiels d'interactions les plus couramment utilisés dans la littérature seront présentés à la Section 1.1.6. À noter finalement que l'historique des différentes formes d'ondes $\psi^{électrons}$ utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger peut être trouvé dans l'article de Kohn (Kohn, 1999).

1.1.2 Considérations de base de la DFT ou « *Density-functional theory* »

Kohn (Kohn, 1999) détaille les raisons qui ont poussé les scientifiques à délaisser les techniques basées sur les fonctions d'ondes de plusieurs électrons afin de calculer l'état fondamental d'un système constitué de plusieurs atomes et électrons. Tout comme dans le papier de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000), il est présenté la quasi impossibilité, avec les moyens informatiques actuels, de minimiser une quantité (dans le présent cas l'énergie du système) dans un espace nanométrique contenant une centaine d'électrons pour laquelle la dimensionnalité du problème excède 3^{3*100}.

Selon la 2e loi de la thermodynamique classique, la nature cherche toujours à maximiser l'entropie d'un système isolé (c'est-à-dire un système où la quantité d'énergie est fixe) de manière à atteindre un état d'équilibre. Cette loi, transposable aux systèmes fermés (système pouvant échanger de l'énergie avec l'environnement) multiconstituants où des contributions énergétiques liées aux potentiels chimiques des espèces présentes dans le système doivent être considérées, définit le principe d'énergie minimale selon laquelle un système cherche toujours à minimiser son énergie pour atteindre un état d'équilibre. Pour une position des noyaux dans

l'espace fixée, l'énergie de l'état fondamental est obtenue en cherchant une fonction d'onde $\psi_0^{électrons}$ minimisant l'énergie du système soit :

$$E_0\left(\vec{R}_I\right) = \min_{\psi_0^{électrons}} \left\{ \left\langle \psi_0^{électrons} \mid \hat{H}_{électrons} \mid \psi_0^{électrons} \right\rangle \right\} = \min_{\vec{\phi}_i(r)} E^{Kohn\text{–}Sham}\left[\vec{\phi}_i(r)\right] \qquad (1.12a)$$

Dans l'équation précédente, on remarque que l'énergie fondamentale du système est également obtenue en minimisant l'énergie $E^{Kohn\text{-}Sham}$ de la fonctionnelle construite originalement par Hohenberg et Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964). Dans l'équation (1.12a), $\vec{\phi}_i(r)$ représente le vecteur de fonction auxiliaire de l'orbitale *i*. Le problème de minimisation (équation 1.12a) est contraint par la nécessité d'ortho-normalité entre les fonctions d'ondes associées aux différentes orbitales, soit la contrainte générale :

$$\left\langle \vec{\phi}_i(r) \mid \vec{\phi}_j(r) \right\rangle = \delta_{ij} \qquad (1.12b)$$

Pour s'assurer du principe d'exclusion de Pauli, on définit généralement la fonction d'onde d'une orbitale comme la somme d'une combinaison linéaire de fonctions analytiques f_ν pour une position des noyaux R_I donnée, c'est-à-dire que :

$$\vec{\phi}_i(r) = \sum_\nu c_{i\nu} \cdot f_\nu(r; R_I) \qquad (1.13)$$

Les paramètres $c_{i\nu}$ de l'équation (1.13) **sont des paramètres empiriques devant être optimisés**. Il existe plusieurs formes de fonctions analytiques pour f_ν. Il est évident cependant que **l'onde plane** est une fonction analytique extrêmement intéressante pour plusieurs raisons mentionnées dans l'article de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000). Ces auteurs mentionnent entre autres la facilité à calculer la transformée de Fourier utilisée dans la procédure de minimisation pour passer rapidement de l'espace réciproque à l'espace réel. Une onde plane s'écrit généralement dans l'espace réciproque de la façon suivante :

$$f_\nu^{Onde\ plane}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} exp\left(i \cdot \vec{G} \cdot r\right) \qquad (1.14)$$

La somme de l'équation (1.13) se fait alors sur tous les vecteurs d'ondes $\vec{G}$ de l'espace réciproque utilisés. On peut définir par ailleurs, la densité de charge *n(r)* à partir des fonctions d'ondes des orbitales comme suit :

$$n(r) = \sum_{i}^{occ.} f_i \left| \vec{\phi}_i(r) \right|^2 \tag{1.15}$$

Dans l'équation (1.15), f_i est un entier représentant l'occupation de l'orbitale *i*. Le postulat de Kohn et Sham (Kohn & Sham, 1965) est donc basé sur le fait que l'énergie de l'état fondamental du système est fonction uniquement de la densité électronique. À noter que Fermi (Fermi, 1927) et Thomas (Thomas, 1927) ont été les premiers auteurs à considérer la densité électronique pour expliquer l'énergie de cohésion d'un système. Hohenberg et Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) se sont donc inspirés de leurs travaux, en particulier de la représentation physique du système comme étant un nuage d'électrons interagissant entre eux (forces coulombiennes) et se déplaçant à l'intérieur d'un volume donné où un potentiel externe influence le déplacement de ces électrons. À la base, Fermi (Fermi, 1927) et Thomas (Thomas, 1927) ont supposé que les électrons d'un atome étaient distribués uniformément en paire par unité de volume dans un espace donné de manière à ce que le moment de Fermi p_f soit atteint pour tout volume donné. La densité électronique est alors définie comme suit :

$$n(r) = \frac{4\pi}{3}\left(p_f(r)\right)^3 \cdot \frac{2}{h^3} \tag{1.16}$$

Avec :

$$p_f = \sqrt{2m_e E} \tag{1.17}$$

En définissant l'énergie du système à partir du potentiel chimique μ de l'atome, d'un potentiel externe $\upsilon(r)$ et des interactions coulombiennes entre les électrons, on parvient finalement à la description de la densité électronique suivante :

$$n(r) = \frac{4\pi}{3}\left[2m_e \cdot \left[\mu - \left(\upsilon(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'\right)\right]\right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{h^3} \tag{1.18}$$

Dans l'équation (1.18), *r'* représente la distance associée aux autres atomes de la structure. En utilisant le moment de Fermi (fonction de la densité électronique) à l'intérieur de l'expression de mécanique classique définissant l'énergie cinétique, on peut alors déterminer l'état fondamental du système considéré à partir de l'opérateur cinétique ainsi établi. À la lumière des résultats obtenus par Fermi (Fermi, 1927) et Thomas (Thomas, 1927), Kohn en est venu à la conclusion que l'influence des gradients du potentiel externe n'était pas tenu en compte dans leur modèle et que ce dernier ne pouvait donc être utilisé que pour des systèmes où la densité électronique ne variait pas trop en fonction de la position dans l'espace étudiée. En plus, toutes les contributions d'échange et de corrélation ne sont pas considérées dans l'approche de Fermi (Fermi, 1927) et Thomas (Thomas, 1927).

Kohn a également émis l'hypothèse qu'il ne pouvait exister plusieurs potentiels externes menant à la même densité électronique (unicité de la solution). Il a par ailleurs fait la preuve de ce postulat dans le cas d'un état fondamental non dégénératif (Kohn, 1999). L'énergie de la fonctionnelle apparaissant dans l'équation (1.12a) est exprimée comme suit :

$$E^{Kohn-Sham}\left[\vec{\phi}_i(r)\right] = T_s\left[\vec{\phi}_i(r)\right] + \int dr \cdot V_{ext}(r) \cdot n(r) + \frac{1}{2}\int dr \cdot V_H(r) \cdot n(r) + E_{xc}\left[n(r)\right] \qquad (1.19)$$

Le premier terme de l'équation (1.19) représente l'énergie cinétique des électrons **n'interagissant pas entre eux** et est défini par l'équation suivante :

$$T_s\left[\vec{\phi}_i(r)\right] = \sum_i^{occ} f_i \left\langle \vec{\phi}_i(r) \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 \middle| \vec{\phi}_i(r) \right\rangle \qquad (1.20)$$

Le 2e terme de l'équation (1.19) représente la contribution du potentiel externe causé par les interactions coulombiennes électrons-noyaux et noyaux-noyaux influençant le nuage électronique :

$$V_{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|R_I - r|} + \sum_I \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \qquad (1.21)$$

Comme il est indiqué par Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000), la définition du potentiel externe est différente lorsqu'un pseudo-potentiel est utilisé pour remplacer la présence et l'influence des électrons de cœur d'un atome sur l'énergie de cohésion de ce dernier. Le 3e terme de l'équation (1.19) est appelé contribution de Hartree et est lié à l'énergie électrostatique

classique entre deux nuages électroniques distincts. Le potentiel de Hartree V_H est défini par l'équation suivante :

$$V_H(r) = \int dr' \cdot \frac{n(r')}{|r - r'|} \tag{1.22}$$

Il est important d'indiquer que le potentiel de Hartree est également lié à la densité électronique par l'équation de Poisson, soit :

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi \cdot n(r) \tag{1.23}$$

Le dernier terme énergétique de l'équation (1.19) est le terme d'échange et corrélation et contient toutes les contributions qui n'ont pas été adéquatement décrites par les trois premiers termes de la fonctionnelle de Kohn et Sham (Kohn & Sham, 1965). L'impact des interactions inter-électroniques sur l'énergie cinétique totale des électrons est un exemple de contribution n'ayant pas été prise en compte. Les fonctions d'ondes $\vec{\phi}_i(r)$ basées sur le déterminant de Slater qui sont souvent utilisées afin d'assurer que le principe d'exclusion de Pauli soit respecté ne tiennent pas compte des interactions coulombiennes entre les électrons, ce qui fait en sorte que la probabilité résultante de trouver un électron à la position *r* n'est pas exacte. Il faut alors utiliser une correction énergétique pour décrire le phénomène de **corrélation** entre les électrons. Le deuxième effet énergétique qui doit être pris en compte est celui lié au recouvrement des orbitales électroniques. En effet, le principe d'exclusion de Pauli stipule qu'il ne peut y avoir deux électrons (fermions) ayant le même état quantique. Le recouvrement d'orbitales électroniques est alors modulé par une contribution énergétique d'**échange**. Les façons de traiter mathématiquement ces phénomènes sont multiples. Le lecteur est invité à lire l'article de Kohn (Kohn, 1999) pour comprendre en détails les formes que peut prendre le terme d'échange-corrélation $E_{xc}\left[n(r)\right]$.

Le dernier point important à souligner est l'utilisation des pseudo-potentiels dans la description de l'énergie de la fonctionnelle de Kohn-Sham. Il a été vu précédemment comment sont construites les différentes fonctions d'ondes des orbitales électroniques pour un noyau donné. Or, il est bien connu que les électrons de cœur ne participent généralement pas aux différents phénomènes d'interactions chimiques entre les atomes. Plusieurs scientifiques ont donc

réussi à modéliser avec succès le potentiel induit par les électrons de cœur grâce à une fonction lisse modélisant l'effet des électrons de cœur jusqu'à une distance critique R_C au-delà de laquelle le pseudo-potentiel et le potentiel complet (*full potential*) ont un comportement exactement similaire.

La construction de ces pseudo-potentiels peut se faire grâce aux résultats obtenus suite à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger décrite au moyen de fonctions d'ondes pour tous les électrons. On tente alors de paramétrer les pseudo-potentiels de chacun des éléments du tableau périodique à partir des énergies d'excitation nécessaires pour faire passer un électron de la couche de cœur la plus externe à la couche de valence (Bachelet, Hamann, & Schlüter, 1982). D'autres propriétés physiques (généralement des propriétés électrostatiques et de diffraction du cœur ionique selon Kerker (Kerker, 1980)) peuvent être utilisées pour améliorer la précision du lissage. Il est aussi important de s'assurer de la transférabilité du pseudo-potentiel, c'est-à-dire de la possibilité d'utiliser le pseudo-potentiel pour le calcul de n'importe quelle phase (solide, liquide, gaz) pure ou multiconstituée.

1.1.3 Propriétés physiques fondamentales obtenues par calculs *ab initio*

L'idée à la base des calculs *ab initio* basés sur la théorie *DFT* présentée à la section précédente est qu'il est maintenant possible de calculer les propriétés physiques de l'état fondamental de n'importe quelle structure simple ou complexe, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse, pure ou multiconstituée. L'état fondamental est alors déterminé à partir de la problématique de minimisation sous contraintes de l'énergie de la fonctionnelle de Kohn-Sham, soit le système d'équations (1.12). Différentes techniques de minimisation utilisées pour obtenir l'état fondamental peuvent être trouvées dans l'article de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000). La section qui suit permet d'identifier les propriétés physiques qui peuvent être calculées *ab initio* à partir de la théorie *DFT*.

À l'origine, les calculs basés sur la théorie *DFT* ne tiennent pas compte de l'effet de la température puisque les noyaux sont figés dans l'espace. Ces noyaux ne présentent pas de vecteur vitesse et leur énergie cinétique est donc nulle. La minimisation sous contraintes de l'énergie de la fonctionnelle devrait donc permettre de calculer l'énergie de la structure stable pour un système figé, soit une température de 0K. Les noyaux peuvent être déplacés dans l'espace (relaxation de la structure) qui est modélisé par une boîte de simulation fictive aux dimensions

finies pouvant également être modifiées pour permettre une relaxation encore plus importante du système. Ceci permet par exemple d'assurer une pression nulle sur la structure étudiée lors de la réalisation de simulations dans l'ensemble isobare-isotherme. L'imposition de la taille de la boîte permet donc de fixer la pression induite sur la structure.

La section 1.3 liée aux techniques de minimisation d'équations non linéaires sous contraintes permet par ailleurs de définir une limitation importante de ce type de calculs. Les critères permettant d'atteindre un minimum d'une fonction continue et deux fois différentiable ne permettent que d'assurer **l'atteinte d'un minimum local strict**. Il faut donc se rappeler lors de la réalisation de calculs *ab initio* que la configuration atomique initiale influence dramatiquement l'état fondamental atteint. C'est pour cette raison, par exemple, qu'il est nécessaire de tester plusieurs structures cristallographiques afin de déterminer l'énergie de cohésion réelle d'un solide (ex. : voir les travaux de Ghosh et Asta (Ghosh, 2007; Ghosh & Asta, 2005)).

Un résumé des propriétés physiques pouvant être calculées à partir des calculs *ab initio* pour l'état fondamental à 0K est présenté au Tableau A1-1 de l'Annexe 1 de ce travail. À noter que ce tableau a été construit pour le cas spécifique de **structures cristallographiques solides cubiques**. Le lecteur est donc invité à consulter l'ouvrage de Grimvall (Grimvall, 1986) pour obtenir plus d'informations sur les relations mathématiques ainsi que les autres propriétés mécaniques pour les autres types de structures cristallographiques.

Dans le cadre de ce projet, l'intérêt pour les calculs *ab initio* de l'état fondamental d'une structure à 0K est limité. En fait, deux propriétés physiques découlant de l'énergie de cohésion vont permettre d'apporter des informations utiles et nécessaires afin de modéliser le comportement thermodynamique des phases solides : soient l'énergie de cohésion même de certaines structures solides et l'enthalpie de mise en solution d'un élément trace dans un autre. L'auteur de la présente thèse à déjà participé au calcul de ces deux propriétés dans le cadre de la modélisation thermodynamique du système Al-Li-Si (Pisch, Jakse, Pasturel, Harvey, & Chartrand, 2007).

Il est aussi possible d'estimer à partir des grandeurs physiques présentées au Tableau A1-1 en Annexe 1 d'autres propriétés thermodynamiques comme la température de Debye, la capacité calorifique, etc. Des modèles physiques nous permettent alors de calculer plusieurs propriétés thermodynamiques à partir de ces grandeurs physiques. Il faut toutefois rappeler au

lecteur que les optimisations thermodynamiques de type CALPHAD (Lukas, et al., 2007) qui sont faites à partir de logiciels thermodynamiques comme *FactSage* (Bale, et al., 2009) reposent sur certaines hypothèses de travail qui rendent accessoire l'utilisation des propriétés physiques présentées au Tableau A1-1 (Annexe 1) à des fins de paramétrage des modèles thermodynamiques implémentés dans ce dernier.

La première hypothèse de travail est liée à la référence qui a été choisie afin de définir le comportement énergétique de toutes les substances pures. Il a en effet été décidé d'attribuer à toutes les substances pures sous leur état stable à **298K et une pression de 1 atm (conditions standard) une enthalpie absolue de 0 Joule.** Comme les calculs thermodynamiques sont toujours réalisés entre deux états, soit un état initial et un état final, il n'y a pas de désavantage à choisir un tel système de référence. L'énergie de cohésion du cuivre cubique à faces centrées (CFC) peut être obtenue aisément grâce à un calcul thermodynamique en regardant la variation d'enthalpie entre le cuivre solide (CFC) et le cuivre gazeux. Le cuivre gazeux n'étant pas l'état stable du cuivre dans les conditions standard, son enthalpie absolue a donc été fixée en utilisant l'énergie de sublimation expérimentale, ce qui revient à toute fin pratique à utiliser l'énergie de cohésion du cuivre solide. Pour définir complètement la fonction d'état d'une substance pure, il faut de plus fournir l'entropie absolue dans les conditions standard. Cette valeur peut être obtenue grâce à l'équation suivante :

$$s_{298K} - s_{0K} = s_{298K} = \int_{0K}^{298K} \frac{c_p(T)}{T} dT \qquad (1.24)$$

La capacité calorifique molaire c_P peut avoir été mesurée expérimentalement pour ces basses températures ou avoir été modélisée à partir d'un modèle physique tel le modèle de Debye qui dépend de plusieurs propriétés de l'état fondamental (fréquences de résonances optiques, constantes élastiques, volume atomique, etc.).

L'état de référence en thermodynamique permet finalement de simplifier la forme de l'expression mathématique utilisée pour définir le dernier paramètre nécessaire à la description de la fonction d'état de Gibbs, soit la capacité calorifique et son comportement en température. En effet plusieurs substances pures présentent une température de Debye proche de 298K. Au **delà de la température de Debye, tous les modes de vibration des phonons ont été activés**, ce qui

mène à une contribution harmonique des phonons sur la capacité calorifique constante. On modélise généralement ce phénomène grâce à la loi de Dulong-Petit :

$$c_v = 3 \cdot R \tag{1.25}$$

Au delà de la température de Debye, la variation de la capacité calorifique dépend principalement de contributions anharmoniques et électroniques. Certains éléments peuvent présenter également des phénomènes lacunaires et magnétiques. La Figure 1-1 présente l'évolution de la capacité calorifique à pression constante du molybdène en fonction de la température. La courbe en rouge présente la fonction mathématique utilisée dans *FactSage*^{TM} (base de données *FSstel*) alors que les losanges sont les données suggérées par Desai (Desai, 1987) obtenues à partir d'une analyse approfondie des données expérimentales disponibles dans la littérature. Les trois régions caractéristiques de la capacité calorifique du molybdène sont aussi présentées sur la Figure 1-1 à savoir la région d'effets harmoniques (région I), la région d'effets électroniques et anharmoniques (région II) et la région d'effets des lacunes thermiques (région III). La fonction mathématique utilisée dans la base de données *FSstel* et proposée par Dinsdale (Dinsdale, 1991) est la suivante :

$$c_P = \left(\begin{array}{l} 5.63196 + 0.0016459827 \cdot T - \dfrac{31458.891}{T^2} \\ -8.120693 * 10^{-7} \cdot T^2 + 3.755076 * 10^{-10} \cdot T^3 \end{array} \right) \frac{J}{mol \cdot K} \tag{1.26}$$

La philosophie derrière le paramétrage de la capacité calorifique est plutôt une approche de type « ingénierie » qu'une approche physique puisque les paramètres ajustables de l'équation (1.26) sont des paramètres semi-empiriques. L'idée est donc de reproduire les données expérimentales à partir d'une fonction mathématique simple, sans nécessairement justifier et valider de manière physique la présence de chacun de ces termes. Il faut donc se rappeler de ce constat lorsque la règle de Kopp-Neumann est utilisée pour approximer la capacité calorifique d'une phase multiconstituée. Pour une phase binaire A_xB_y constituée des éléments *A* et *B*, la loi de Kopp-Neumann s'écrit comme suit :

$$c_P\left(A_x B_y\right) = \frac{x \cdot c_P(A) + y \cdot c_P(B)}{x + y} [=] \frac{J}{g \cdot atome \cdot K} \tag{1.27}$$

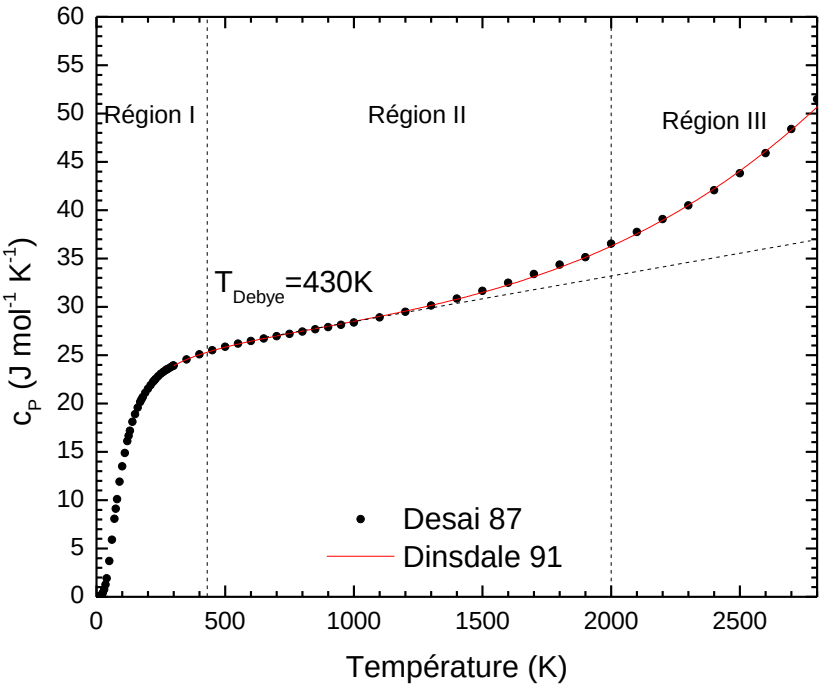


Figure 1-1 : Évolution de la capacité calorifique du molybdène en fonction de la température.

1.1.4 Modèle d'Einstein de capacité calorifique

Bien qu'il ait été mentionné que les conditions standard utilisées en thermodynamique appliquée ne nécessitent pas réellement la modélisation de la capacité calorifique à basse température, il est néanmoins intéressant de voir comment il est possible, grâce à un modèle physique simple, de reproduire de manière quasi-quantitative cette propriété. En plus, il sera expliqué plus loin dans ce travail que l'énergie libre d'Helmholtz d'un état de référence simple comme celui obtenu à partir du modèle d'Einstein permet de déterminer, grâce à la technique du chemin d'intégration thermodynamique présenté à la section 1.1.8, l'énergie libre d'Helmholtz de systèmes modélisés à partir de modèles mathématiques de potentiels interatomiques beaucoup plus complexes.

Le postulat du modèle de capacité calorifique d'Einstein est relativement simple. Il a été supposé que les atomes d'un réseau vibrent comme un ressort autour d'une position d'équilibre

R_i^{ref} . Chaque atome du réseau vibre de manière indépendante et une constante élastique α définit la force associée à la vibration de chacun des atomes. L'énergie interne d'un solide constitué de *N* atomes décrite à partir de ce modèle est donc définie comme suit :

$$U_{Einstein} = \sum_{i=1}^{N} \left(\alpha \left(R_i - R_i^{ref} \right)^2 + u_{0K} \right) \tag{1.28}$$

La constante u_{0K} représente l'énergie interne atomique de la structure solide considérée à 0K alors que R_i représente la position hors équilibre de l'atome *i*.

1.1.5 Équation d'état du modèle d'Einstein

Almarza (Almarza, 2007) présente en détails dans son article comment obtenir l'énergie d'Helmholtz d'un solide modélisé à partir du modèle d'Einstein qui peut s'écrire sous la forme suivante (Los & Pellenq, 2010):

$$\frac{F_{Einstein}(N,V,T)\cdot\beta}{N} = \beta \cdot u_{0K} + 3ln(\Lambda_{dB}) - \frac{3}{2} ln\left(\frac{2\pi}{\beta\alpha}\right) - \frac{1}{N}\left[\frac{3}{2} ln\left(N\frac{\beta\alpha}{2\pi}\right) + ln\left(\frac{V}{N}\right)\right] \tag{1.29}$$

Avec

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{1.30}$$

Dans l'équation (1.29), Λ_{dB} représente la longueur d'onde thermique (longueur d'onde de de Broglie) d'un corps de masse *m* à une température *T* :

$$\Lambda_{dB} = \frac{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}}{h} \tag{1.31}$$

1.1.6 Modèles de potentiels interatomiques

À la section 1.1.1, il a été mentionné que l'énergie fondamentale E_0 pour une position des noyaux fixée d'un système peut être modélisée à partir d'une somme tronquée de potentiels d'interactions (équation 1.11) entre les noyaux. Kohn et Sham (Kohn & Sham, 1965) ont par ailleurs développé une fonctionnelle dont l'énergie peut s'exprimer à partir de la densité électronique du système. Il serait donc extrêmement intéressant d'avoir une forme analytique

permettant de décrire la surface d'énergie potentielle d'états fondamentaux d'un système en fonction de quantités mesurables, à savoir la distance entre les noyaux. Cette section présente un bref historique des modèles de potentiels interatomiques utilisés pour décrire l'énergie potentielle d'un système constitué de plusieurs atomes.

1.1.6.1 Potentiel interatomique de Lennard-Jones

Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1931) a été en quelque sorte le pionnier quant à l'établissement d'un modèle de potentiel interatomique permettant de décrire la surface d'énergie potentielle d'un système. Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1931) a supposé qu'un électron oscille de manière élastique comme un ressort autour d'un atome selon un axe principal et que cet ensemble atome-électron est soumis à l'influence d'un dipôle causé, par exemple, par un autre atome situé à une distance *R*. Suite à la résolution de l'équation de Schrödinger de ce système, Lennard-Jones a fait le constat suivant. Peu importe le caractère attractif ou répulsif du dipôle, il existe toujours une contribution négative à l'énergie du système provenant de la polarisation causée par ce dipôle, contribution qui est fonction de $1/R^6$. On peut donc appliquer ce principe à deux atomes et supposer raisonnablement qu'il existe toujours une énergie d'attraction entre ces derniers fonction de $1/R^6$. Lennard-Jones a également considéré le fait qu'il existe des forces répulsives entre les atomes, forces qui deviennent extrêmement importantes à faible distance interatomique. L'auteur suppose que la contribution des forces répulsives peut être exprimée à partir une expression simple du type :

$$E_{répulsion} = \frac{\lambda}{R^n} \tag{1.32}$$

Dans l'équation (1.32), λ *et* n sont des paramètres empiriques. En utilisant des données expérimentales relatives à la chaleur de sublimation ainsi qu'à la distance cristallographique observées entre des atomes de Ne, Ar et N_2 à très basse température, l'auteur en est venu à la conclusion que le potentiel d'interaction entre deux atomes pouvait être décrit simplement par l'expression suivante :

$$U_{Lennard-Jones} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{1.33}$$

avec σ et ε des paramètres empiriques du modèle. On peut finalement généraliser l'expression du potentiel de Lennard-Jones pour déterminer l'énergie d'une structure contenant plusieurs atomes, en se rappelant évidemment des hypothèses sous-jacentes à son raisonnement mathématique et à la nature des systèmes qu'il a étudiés :

$$E_{totale} = 4\varepsilon \sum_{i<j} \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{1.34}$$

Dans l'équation (1.34), la variable R_{ij} représente la distance entre l'atome *i* et l'atome *j*.

1.1.6.2 Équations d'état associées au potentiel Lennard-Jones

Le potentiel interatomique de Lennard-Jones est extrêmement important en thermodynamique. Plusieurs auteurs ont donc mené des simulations numériques (simulations Monte Carlo et dynamique moléculaire classique) pour différentes conditions de température, de volume et de pression en utilisant ce potentiel interatomique pour décrire l'énergie de cohésion de la structure étudiée. En utilisant les divers résultats de ces simulations numériques, il est alors possible de définir une équation d'état permettant de calculer toutes les propriétés thermodynamiques de la phase modélisée à partir de ce potentiel interatomique. À noter que le papier de Johnson *et al.* (Johnson, Zollweg, & Gubbins, 1993) permet de retracer l'ensemble du travail antécédent à 1993 qui a été fait dans la littérature relativement à la simulation numérique de systèmes liquides modélisés à partir de ce potentiel interatomique. Suite à cette revue de la littérature et à la réalisation de nouveaux calculs de simulations Monte Carlo, Johnson *et al.* (Johnson, et al., 1993) ont défini une équation d'état basée sur le modèle de Benedict-Webb-Rubin (Benedict, Webb, & Rubin, 1940) modifiée par Jacobsen et Stewart (Jacobsen & Stewart, 1973), modèle aussi appelé MBWR. L'énergie libre d'Helmholtz $F_{L\text{-}J}$ de la phase modélisée par le potentiel Lennard-Jones est alors exprimée de la façon générale suivante :

$$F_{L-J} = F_{xs} + F_{idéal} \tag{1.35}$$

Dans l'équation (1.35), l'énergie libre d'Helmholtz idéale est celle d'un gaz idéal calculée à partir de l'équation d'état théorique ci-dessous :

$$F_{idéal} = Nk_BT \left[\ln\left(\rho \Lambda_{dB}{}^{3} \right) - 1 + \frac{\ln(2\pi N)}{2N} \right] \tag{1.36}$$

$$\rho = \frac{N}{V} \tag{1.37}$$

Dans les équations (1.35-37), N représente le nombre d'atomes considérés dans la boîte de simulation et V le volume de cette boîte de simulation. La variable ρ représente donc la densité atomique de la phase modélisée. Pour décrire la fonction d'état fournie par Johnson *et al.* (Johnson, et al., 1993), il faut définir quelques grandeurs réduites ou variables adimensionnelles :

$$F_{XS}^{*} = \frac{F_{XS}}{N\varepsilon} \tag{1.38a}$$

$$T^{*} = \frac{k_B T}{\varepsilon} \tag{1.38b}$$

$$\rho^{*} = \rho\sigma^3 \tag{1.38c}$$

$$P^{*} = P\frac{\sigma^3}{\varepsilon} \tag{1.38d}$$

L'équation d'état semi-empirique basée sur le modèle MBWR pour définir l'énergie libre d'Helmholtz réduite en excès d'une phase modélisée grâce au potentiel Lennard-Jones s'écrit finalement comme suit :

$$F_{XS}^{*} = \sum_{i=1}^{8} \frac{a_i \cdot \left(\rho^{*}\right)^i}{i} + \sum_{i=1}^{6} b_i G_i \tag{1.39}$$

Les tableaux de l'Annexe 2 donnent les valeurs numériques des paramètres a_i et b_i ainsi que les fonctions G_i utilisées pour décrire l'énergie libre d'Helmholtz du potentiel interatomique de Lennard-Jones. À noter que les paramètres empiriques a_i et b_i sont fonction de la température réduite alors que les fonctions G_i dépendent de la densité atomique réduite.

Pour tous les potentiels interatomiques, on doit définir une distance limite (appelée *cutoff distance* et généralement dénotée R_c) au-delà de laquelle le potentiel d'interaction entre deux atomes devient négligeable. Ceci permet alors de limiter le coût numérique des simulations contenant des milliers d'atomes. Le potentiel d'interaction de Lennard-Jones est donc légèrement modifié afin de faire tendre ce dernier à une valeur de 0 pour une distance interatomique supérieure à R_c. L'équation (1.33) devient alors :

$$U_{Lennard-Jones} = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] - 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R_C}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_C}\right)^{6}\right]; R \le R_c \\ 0; R > R_c \end{cases} \quad (1.40)$$

Il faut donc ajouter à l'énergie libre d'Helmholtz en excès un terme supplémentaire lié à ce rayon critique R_c. Johnson *et al.* (Johnson, et al., 1993) présente le terme correctif devant être **ajouté** à l'équation (1.33) pour tenir compte de ce constat :

$$F^*_{correctif} = -\frac{32}{9}\pi\rho^*\left[\left(\frac{\sigma}{R_c}\right)^9 - \frac{3}{2}\left(\frac{\sigma}{R_c}\right)^3\right] \quad (1.41)$$

Pour valider l'équation d'état de Johnson *et al.* (Johnson, et al., 1993), on peut finalement calculer l'énergie moyenne interne du système pour des conditions d'équilibre données (simulation Monte Carlo ou dynamique moléculaire) et calculer l'énergie interne de la structure prédite par l'équation d'état suivante :

$$E^*_{config.} = -\left(T^*\right)^2\left(\frac{\partial\left(\frac{F^*_{XS}}{T^*}\right)}{\partial T^*}\right)_{\rho^*,N} = \sum_{i=1}^{8}\frac{c_i\cdot\left(\rho^*\right)^i}{i} + \sum_{i=1}^{6} d_i\cdot G_i \quad (1.42)$$

Les paramètres empiriques c_i et d_i de l'équation (1.42) définissant l'énergie interne d'une structure modélisée par le potentiel Lennard-Jones sont présentés également en Annexe 2 de ce travail.

1.1.6.3 Modèle « *embedded atom model* » ou EAM

Le potentiel de type Lennard-Jones est la représentation la plus simple des interactions énergétiques pouvant survenir dans un système atomique. Applicable pour des solides constitués d'atomes de gaz nobles (avec quelques correctifs possibles), le potentiel de type Lennard-Jones n'est évidemment pas utilisable pour les systèmes compacts présentant de plus grandes forces d'interactions que celles de type Van der Waals rencontrées dans les phases condensées formées d'atomes de gaz nobles. Les systèmes métalliques et moléculaires (formés de plusieurs espèces chimiques) doivent donc être traités différemment.

Pour un système composé d'atomes d'une espèce métallique (bande de valence non remplie), les électrons périphériques des atomes voyagent plus ou moins librement dans l'espace autour des noyaux. Ceci explique par ailleurs le pouvoir de conduction de tels matériaux (les électrons sont facilement délocalisés). Il n'est alors plus approprié de modéliser énergétiquement une structure à partir d'une sommation de potentiel d'interactions simples entre particules. Il faut en effet considérer l'effet de tous les noyaux sur la localisation (ou délocalisation) des électrons d'un atome donné en plus des nombreuses interactions coulombiennes entre les noyaux et les électrons de toute la structure.

La technique appelée « *embedded atom method* » ou EAM (Daw & Baskes, 1984) est probablement la technique la plus simple permettant de décrire l'énergie d'une structure métallique. Il s'agit d'un modèle semi-empirique permettant de modéliser un système constitué de plusieurs atomiques métalliques comme un ensemble d'atomes introduits à l'intérieur d'un nuage d'électrons agissant sur ces derniers. La théorie physique à l'origine de ce modèle est celle où l'on traite un système comme un ensemble électronique pour lequel il existe une certaine densité électronique à une distance R de l'origine du système. Il s'agit en fait de la théorie de la DFT présentée à la section 1.1.2.

Dans l'approche semi-empirique EAM, on modélise l'énergie du système métallique en considérant la densité électronique autour d'un atome et en représentant l'influence de ces électrons sur l'emprisonnement de cet atome dans le système à l'aide d'une fonction d'énergie d'emprisonnement (appelée « *embbeded function* »). Foiles *et al.* (Foiles, Baskes, & Daw, 1986) indiquent qu'il faut considérer que la densité électronique de la structure polyatomique est le résultat d'une superposition linéaire des atomes individuels constituant la structure. Les forces répulsives interatomiques des noyaux sont également considérées dans ce modèle. Il en résulte donc l'expression semi-empirique suivante pour décrire l'énergie de cohésion d'une structure donnée :

$$E_{cohésion} = \sum_i \left[F_i\left(\sum_{j \neq i} \rho_j^{\alpha}\left(R_{ij}\right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}\left(R_{ij}\right) \right] \tag{1.43}$$

F_i = Énergie d'emprisonnement d'un atome causée par le nuage d'électrons

$\rho_j^{\alpha}\left(R_{ij}\right)$ = Densité électronique moyenne d'un atome (en coordonnées sphériques)

$\varphi_{ij}(R_{ij})$ = Énergie de répulsion entre deux atomes

R_{ij} = Distance entre l'atome *i* et l'atome *j*

Dans l'expression (1.43), on remarque que la densité électronique moyenne d'un atome est fonction de la distance entre deux atomes considérés, tout comme l'énergie de répulsion. Certaines propriétés physiques et thermodynamiques telles le paramètre de maille, la chaleur de sublimation, les constantes élastiques ainsi que l'énergie de formation des lacunes sont ensuite utilisées comme propriétés à lisser afin d'obtenir les paramètres des fonctions F_i et φ_{ij} de l'expression (1.43).

Voici donc les paramètres empiriques de ce modèle ainsi que la procédure utilisée pour déterminer leur amplitude numérique. Tout d'abord, des calculs provenant de la méthode Hartree-Fock sont utilisés pour décrire la densité électronique d'un atome. Dans cette méthode, on considère qu'un atome (ou une structure cristalline) peut être décrit à partir d'une combinaison linéaire de fonctions d'onde d'un électron (« one-electron wave functions »). Les fonctions d'onde pour les orbitales « s » et « d » (orbitales représentant les électrons de valence pouvant circuler librement dans la structure cristalline) obtenues par la méthode Hartree-Fock sont ensuite utilisées pour représenter la densité électronique moyenne d'un atome :

$$\rho^{\alpha} = n_s \cdot \rho_s(R) + n_d \cdot \rho_d(R) \tag{1.44}$$

n_s = Nombre d'électrons dans la couche électronique externe « s »

n_d = Nombre d'électrons dans la couche électronique externe « d »

$\rho_s(R)$ = Densité électronique de la couche « s »

$\rho_d(R)$ = Densité électronique de la couche « d »

L'énergie de répulsion entre deux atomes provenant d'une interaction coulombienne est quant à elle exprimée de la façon suivante :

$$\varphi_{ij}(R_{ij}) = \frac{Z_i(R_{ij}) Z_j(R_{ij})}{R_{ij}} \tag{1.45}$$

$Z_i(R_{ij})$ = Charge effective de l'atome *i*

$Z_j(R_{ij})$ = Charge effective de l'atome *j*

On définit alors la charge effective d'un atome comme étant :

$$Z(R) = Z_0\left(1+\beta R^{\upsilon}\right)e^{-\alpha R} \tag{1.46}$$

Dans l'équation (1.46), Z_0 représente la charge initiale de l'atome (nombre d'électrons de valence), alors que les variables β, υ et α sont des paramètres empiriques. En connaissant les fonctions pour les densités électroniques ainsi que pour les énergies de répulsion, il ne reste finalement qu'à trouver une expression pour exprimer l'énergie d'emprisonnement d'un atome causée par le nuage d'électrons. Pour ce faire, on utilise généralement l'énergie de sublimation E_{sub} de la structure à 0K pondérée par un certain facteur pour déterminer l'énergie de cohésion et ainsi déterminer de manière indirecte les fonctions F_i. La variation de l'énergie de cohésion des structures métalliques solides en fonction du volume molaire et donc de la distance interatomique est généralement représentée à l'aide du potentiel de Rose *et al.* (Rose, Ferrante, & Smith, 1981; Rose, Smith, & Ferrante, 1983). Selon ces auteurs, l'énergie de cohésion d'un solide métallique peut être exprimée en fonction d'une longueur caractéristique, dans ce cas le rayon de Wigner-Seitz (la variable r_{WS}) qui est exprimé de la façon suivante :

$$\frac{4\pi\left(r_{WS}\right)^3}{3} = \Omega \rightarrow r_{WS} = \left(\frac{3}{4\pi}\Omega\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.47}$$

Dans l'expression (1.47), la variable Ω représente le volume atomique de la structure considérée. Pour un **réseau cristallin cubique** contenant N atomes dans la maille primitive, on peut relier simplement le volume atomique Ω au paramètre de maille a :

$$\Omega = \frac{a^3}{N} \tag{1.48}$$

La forme générale de l'énergie de cohésion basée sur la théorie de Rose *et al.* (Rose, et al., 1981; Rose, et al., 1983) est par ailleurs définie comme suit :

$$E_{cohésion} = E_{sub}\cdot E^*\left(a^*\right) \tag{1.49a}$$

$$a^* = \frac{\left(r_{WS} - r_{WSE}\right)}{l} \tag{1.49b}$$

Dans l'expression (1.49), r_{WSE} représente le rayon de Wigner-Seitz de la structure stable à 0K. Dans cette équation, une grandeur caractéristique *l* est également introduite. En supposant que la dérivée seconde de l'énergie de cohésion par rapport au paramètre a^* est égale à 1 au volume atomique d'équilibre à 0K (choix purement arbitraire de Ferrante *et al.* (Ferrante, Smith, & Rose, 1983)), on peut dès lors définir cette longueur caractéristique comme étant :

$$l = \left(\frac{E_{sub}}{12\pi B r_{WSE}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.50}$$

Dans l'équation (1.50), la variable *B* représente le module de compression isotherme. En remplaçant l'équation (1.50) dans l'expression (1.49), on obtient :

$$a^* = \left(\frac{12\pi B {r_{WSE}}^3 \cdot \frac{{r_{WS}}^2}{{r_{WSE}}^2}}{E_{sub}} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{12\pi B {r_{WSE}}^3}{E_{sub}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{r_{WS}}{r_{WSE}} - 1 \right) \left(\frac{12\pi B {r_{WSE}}^3}{E_{sub}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.51a}$$

Ou encore :

$$a^* = \left(\frac{a}{a_0} - 1 \right) \left(\frac{9B\Omega}{E_{sub}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.51b}$$

À noter que l'expression (1.51b) est celle utilisée dans l'article de Foiles *et al.* (Foiles, et al., 1986). Rose *et al.* (Rose, et al., 1981; Rose, et al., 1983) ont par la suite supposé que l'énergie de cohésion devait varier de manière exponentielle avec le volume atomique de la structure considérée. La fonction $E^*(a^*)$ a donc été définie de la manière suivante :

$$E^*\left(a^*\right) = f^*\left(a^*\right) e^{-a^*} \tag{1.52}$$

Où :

$$f^*\left(a^*\right) \approx f_0^* + f_1^* a^* + f_2^* a^{*2} + f_3^* a^{*3} \tag{1.53}$$

En imposant quelques contraintes sur cette fonction :

$$E^*\left(0\right) = -1 \tag{1.54a}$$

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial a^*}\right)_{a^*=0} = 0 \tag{1.54b}$$

$$\left(\frac{\partial^2 E^*}{\partial a^{*2}}\right)_{a^*=0} = 1 \tag{1.54c}$$

on peut déterminer la valeur des coefficients f_0^*, f_1^* et f_2^* qui valent respectivement -1, -1 et 0. Le dernier coefficient f_3^* est généralement fixé à -0.05 de manière à reproduire, dans le cas du cuivre, l'expansivité thermique de cet élément (voir l'article de Rose *et al.* (Rose, Smith, Guinea, & Ferrante, 1984)). Dans l'article original de Foiles *et al.* (Foiles, et al., 1986), les auteurs ont utilisé une fonction $E^*(a^*)$ simplifiée ne contenant pas le paramètre f_3^*. L'expression de l'énergie de cohésion utilisée dans l'article de Foiles *et al.* (Foiles, et al., 1986) est donc :

$$E_{cohésion} = -E_{sub} \cdot \left(1 + \left[\left(\frac{a}{a_0} - 1\right)\left(\frac{9B\Omega}{E_{sub}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right) e^{-\left[\left(\frac{a}{a_0}-1\right)\left(\frac{9B\Omega}{E_{sub}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]} \tag{1.55}$$

Avec a et a_0 représentant respectivement le paramètre de maille de la structure CFC stable pour des conditions d'équilibre données et le paramètre de maille de la structure d'équilibre à l'état fondamental à 0K. En utilisant l'expression (1.55) pour exprimer l'énergie de cohésion de la structure, on obtient finalement les fonctions F_i de l'équation (1.43). On peut dès lors déterminer l'énergie d'une structure avec la méthode EAM. Les résultats présentés par Foiles *et al.* (Foiles, et al., 1986) permettent finalement de comparer les résultats obtenus avec cette méthode à certaines valeurs expérimentales (constantes élastiques, énergies de migration des lacunes, etc.) trouvées dans la littérature.

1.1.6.4 Modèle « *modified embedded atom model* » ou MEAM

Bien que le modèle original *EAM* permette de faire une bonne représentation de plusieurs propriétés physiques des métaux cubiques à faces centrées, Baskes (Baskes, 1987) a démontré l'importance de considérer la dépendance angulaire de la densité électronique d'un atome donné afin de mieux décrire les forces de flexion des liaisons chimiques ou « *bond-bending forces* » dans les structures cristallographiques de type diamant. Baskes *et al.* (Baskes, Nelson, & Wright, 1989) ont par la suite présenté l'importance de considérer les effets énergétiques des atomes plus

loin que les premiers voisins ou « *first nearest neighbour* » sur la fonction d'énergie d'emprisonnement. Baskes (Baskes, 1992) a alors appliqué ce formalisme à différentes structures solides afin d'étudier 10 structures CFC, 10 structures cubiques centrées (CC) ou « *body-centered cubic* » et trois structures de type diamant. Lee et Baskes (Lee & Baskes, 2000) ont par la suite analysé les résultats obtenus suite à cette étude pour se rendre compte de l'instabilité des structures CC par rapport aux structures CFC de certains éléments lors des diverses simulations de dynamique moléculaire réalisées à partir de ce potentiel interatomique. Pour expliquer cette instabilité des structures CC, les auteurs ont mis en évidence que les distances seconds-voisins ne dépassent généralement pas les distances premiers-voisins de plus de 15%. Lee et Baskes (Lee & Baskes, 2000) ont alors proposé d'introduire l'effet énergétique des seconds voisins (2NN) ou « *second nearest neighbours* » grâce à un paramètre d'écrantage applicable à la fois aux interactions coulombiennes des noyaux et au calcul des densités électroniques. Finalement, Lee *et al.* (Lee, Baskes, Kim, & Koo Cho, 2001) ont présenté une étude exhaustive des métaux de transition de structure cristalline CC (Fe, Cr, Mo, W, V, Nb et Ta) en utilisant le modèle MEAM-2NN considérant l'effet des seconds voisins. Ils ont également proposé un formalisme permettant d'appliquer le modèle MEAM-2NN aux alliages métalliques.

Comme les simulations Monte Carlo qui ont été réalisées dans le cadre de ce projet ont été menées à partir de potentiels interatomiques de type MEAM-2NN avec effet d'écrantage des seconds voisins, il est important d'expliquer en détails les équations permettant de calculer l'énergie de cohésion d'une structure condensée grâce à ce modèle. Pour assurer une plus grande conformité avec la littérature, toutes les équations liées au modèle MEAM-2NN seront présentées dans cette section selon la notation de Lee *et al.* (Lee, et al., 2001). L'énergie totale E d'une structure donnée contenant N atomes peut être exprimée à partir de l'équation suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{N}\left[F\left(\overline{\rho_i}\right) + \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)=1}^{N} \varphi_{ij}\left(R_{ij}\right)\cdot S_{ij} \right] \tag{1.56}$$

La fonction d'emprisonnement $F\left(\overline{\rho}\right)$ agissant sur un atome donné de la structure est définie comme suit :

$$F\left(\overline{\rho}\right) = AE_{sub}\left(\frac{\overline{\rho}}{\overline{\rho}_0}\right) * \ln\left(\frac{\overline{\rho}}{\overline{\rho}_0}\right) \tag{1.57}$$

La fonction d'emprisonnement dépend donc de l'énergie de sublimation de la structure de référence considérée, de la densité électronique $\overline{\rho}$ de la structure à un instant donné, de la densité électronique de la structure de référence stable à 0K, soit la variable $\overline{\rho_0}$, et finalement d'un paramètre ajustable *A*. La densité électronique $\overline{\rho}$ est fonction de contributions symétriques sphériques $\rho_i^{(0)}$ et de contributions angulaires $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$ et $\rho_i^{(3)}$. Pour des structures cubiques parfaitement symétriques (structures de référence stables à 0K), les contributions angulaires sont nulles et seules les contributions symétriques sphériques contribuent à la densité électronique d'un atome donné. Pour les structures diamant et hexagonale compacte, les contributions angulaires doivent être considérées même pour les structures parfaites à 0K. Voici comment s'expriment les différentes contributions électroniques :

$$\left(\rho_i^{(0)}\right)^2 = \left[\sum_{j\neq i} \rho_j^{a(0)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 \tag{1.58a}$$

$$\left(\rho_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha}\left[\sum_{j\neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(1)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 \tag{1.58b}$$

$$\left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\left[\sum_{j\neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta}}{R_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 - \frac{1}{3}\left[\sum_{j\neq i} \rho_j^{a(2)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 \tag{1.58c}$$

$$\left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{\gamma}\left[\sum_{j\neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma}}{R_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 - \frac{3}{5}\sum_{\alpha}\left[\sum_{j\neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(3)}\left(R_{ij}\right)\right]^2 \tag{1.58d}$$

Dans les équations précédentes, R_{ij} représente la distance entre l'atome *i* et l'atome *j*. R_{ij}^{α} représente pour sa part la composante spatiale α (avec α=x, y, z) de distance entre l'atome *i* et l'atome *j*. Il en va de même pour les variables β et γ. À noter qu'il faut tenir compte de la directionalité spatiale des liaisons et que par conséquent :

$$R_{ij}^{\alpha} = -R_{ji}^{\alpha} \tag{1.59}$$

Les composantes de densité électronique $\rho_j^{a(h)}$ autour de l'atome *i* s'expriment sous la forme générale suivante :

$$\rho_j^{a(h)} = e^{-\beta^{(h)}\left(\frac{R_{ij}}{r_e}-1\right)} \cdot S_{ij} \tag{1.60}$$

Pour chacune des 4 composantes de densité électronique (h = 0, 1, 2, 3), il existe un paramètre ajustable $\beta^{(h)}$. La distance d'équilibre r_e des premiers voisins dans la structure de référence stable à 0K apparaît dans l'expression (1.60). Le paramètre S_{ij} est calculé à partir de la fonction d'écrantage qui sera présentée plus loin dans cette section. La somme des contributions électroniques est alors définie à partir de la fonction Γ_i :

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^{3} t^{(h)} \left[\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}}\right]^2 \tag{1.61}$$

Cette fonction dépend de 4 paramètres ajustables $t^{(h)}$. Il est alors possible de calculer la densité électronique $\overline{\rho_i}$ vue par l'atome i dans la structure considérée :

$$\overline{\rho_i} = \rho_i^{(0)} \cdot \frac{2}{\left(1+e^{-\Gamma_i}\right)} \tag{1.62}$$

On doit maintenant définir le potentiel d'interactions coulombiennes entre les atomes $\varphi(R)$ de manière à ce que l'on retombe sur le potentiel universel de Rose *et al.* (Rose, et al., 1981; Rose, et al., 1983; Rose, et al., 1984) dénoté ici $E^u(R)$ pour les structures d'équilibre à 0K dont l'énergie varie en fonction de la distance d'équilibre R entre les atomes. Pour un nombre de coordination premiers-voisins égal à Z_1, on obtient la relation suivante :

$$E^u(R) = F\left(\overline{\rho}\right) + \frac{Z_1}{2}\varphi(R) \tag{1.63}$$

En isolant simplement le potentiel d'interactions coulombiennes $\varphi(R)$, on peut dès lors construire une table du potentiel d'interactions coulombiennes en fonction de la distance interatomique de la structure parfaite à 0K :

$$\varphi(R) = \frac{2}{Z_1}\left(E^u(R) - F\left(\overline{\rho}(R)\right)\right) \tag{1.64}$$

L'équation (1.64) est la forme la plus simple de $\varphi(R)$ ne contenant que l'effet des premiers voisins. Pour tenir compte des seconds voisins, on calcule plutôt la fonction $\psi(R)$ de telle sorte que :

$$E^u(R) = F\left(\overline{\rho}\right) + \frac{Z_1}{2}\psi(R) \tag{1.65}$$

Avec :

$$\psi(R) = \varphi(R) + \frac{Z_2}{Z_1} S_{structure} \cdot \varphi(aR) \tag{1.66}$$

On cherche donc à modifier le potentiel d'interactions coulombiennes $\varphi(R)$ de manière à ce que l'énergie potentielle interne calculée à partir de l'équation (1.56) vérifie l'équation universelle de Rose *et al.* (Rose, et al., 1981; Rose, et al., 1983; Rose, et al., 1984). Il en résulte donc l'équation suivante :

$$\varphi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1}^{11}(-1)^n \left(\frac{Z_2}{Z_1} S_{structure}\right)^n \psi\left(a^n R\right) \tag{1.67}$$

Dans l'équation (1.67), le potentiel $\psi(R)$ est calculé grâce à l'équation (1.66). Le paramètre $S_{structure}$ est lié à la fonction d'écrantage et est égal à une constante pour une structure d'équilibre à 0K.

Avant de présenter comment est calculé le paramètre d'écrantage, il est essentiel d'expliquer comment on peut appliquer cette technique pour les systèmes multicomposants. Pour chaque interaction binaire du système multicomposant, on cherche à reproduire l'énergie potentielle de la structure solide la plus stable à 0K selon l'équation universelle de Rose *et al.* (Rose, et al., 1981; Rose, et al., 1983; Rose, et al., 1984). Lee *et al.* (Lee et al., 2005) présentent l'exemple du système binaire Fe-Cu pour lequel la structure Fe_3Cu de type $L1_2$ satisferait l'équation universelle de Rose *et al.* ci-dessous :

$$E^{u}_{Fe_3Cu}(R) = \frac{3}{4}F_{Fe}\left(\overline{\rho_{Fe}}\right) + \frac{1}{4}F_{Cu}\left(\overline{\rho_{Cu}}\right) + \frac{Z_1}{2}\left[\frac{1}{2}\varphi_{FeFe}(R) + \frac{1}{2}\varphi_{FeCu}(R)\right] + \frac{Z_2}{2}\left[\frac{3}{4}S_{Fe}\varphi_{FeFe}(aR) + \frac{1}{4}S_{Cu}\varphi_{CuCu}(aR)\right] \quad (1.68)$$

En isolant le potentiel d'interactions coulombiennes $\varphi_{FeCu}(R)$ dans l'équation (1.68), on peut finalement calculer l'énergie potentielle de tout type de structure faisant intervenir des atomes de cuivre et de fer. Il faut évidemment obtenir les paramètres physiques pour la structure Fe_3Cu-$L1_2$ à savoir *B, E_C, Ω et d* intervenant dans l'équation universelle de Rose (équation 1.55). Pour des systèmes où il n'existe pas d'information expérimentale sur les systèmes binaires, ces paramètres peuvent être obtenus à partir de calculs *ab initio* principalement ou de données thermodynamiques de solutions solides ou liquides et de lois physiques de mélanges simples (voir Lee *et al.* (Lee, et al., 2005)).

Le paramètre d'écrantage S_{ij} entre l'atome *i* et l'atome *j* est quant à lui défini comme suit (Baskes, 1997; Baskes & Johnson, 1994) :

$$S_{ij} = \left(\prod_{k\neq i,j} S_{ijk}\right) \cdot f_{ij}^{cutoff} \quad (1.69)$$

À noter que pour limiter la quantité de calculs à réaliser pour déterminer l'énergie potentielle d'une structure donnée, la fonction f_{ij}^{cutoff} est introduite dans l'équation (1.69). En imposant une distance R_{cutoff} au-delà de laquelle les atomes n'interagissent plus entre eux, on peut utiliser une fonction f_{ij}^{cutoff} limitant le calcul des paramètres d'écrantage. La fonction f_{ij}^{cutoff} est définie comme suit :

$$f_{ij}^{cutoff} = \begin{cases} 0; \dfrac{R_{cutoff} - R}{\Delta R} \leq 0 \\ 1; \dfrac{R_{cutoff} - R}{\Delta R} \geq 1 \\ \left[1 - \left(1 - \dfrac{R_{cutoff} - R}{\Delta R}\right)^4\right]^2; 0 < \dfrac{R_{cutoff} - R}{\Delta R} < 1 \end{cases} \quad (1.70)$$

L'expression (1.70) permet de réaliser qu'il n'est pas utile de calculer les paramètres d'écrantage au-delà de R_{cutoff} puisque la fonction f_{ij}^{cutoff} vaut 0. La valeur de ΔR dans l'expression (1.70) a été fixée à 0.1Å selon (Baskes, 1997).

Lee et Baskes (Lee & Baskes, 2000) expliquent finalement comment est calculée la valeur des coefficients S_{ijk} à partir d'une relation géométrique simple. On obtient donc le résultat suivant :

$$S_{ijk} = \begin{cases} 0; x \le 0 \\ 1; x \ge 1 \\ \left[1-\left(1-x\right)^4\right]^2; 0 < x < 1 \end{cases} \tag{1.71}$$

Avec

$$x = \frac{C_{ijk} - C_{\min}\left(i-j-k\right)}{C_{\max}\left(i-j-k\right) - C_{\min}\left(i-j-k\right)} \tag{1.72}$$

$$C_{ijk} = \frac{\left[2\cdot\left(\left(\frac{R_{ik}}{R_{ij}}\right)^2 + \left(\frac{R_{jk}}{R_{ij}}\right)^2\right) - 1 - \left[\left(\frac{R_{ik}}{R_{ij}}\right)^2 - \left(\frac{R_{jk}}{R_{ij}}\right)^2\right]^2\right]}{1-\left[\left(\frac{R_{ik}}{R_{ij}}\right)^2 - \left(\frac{R_{jk}}{R_{ij}}\right)^2\right]^2} \tag{1.73}$$

La valeur des paramètres $C_{\min}\left(i-j-k\right)$ et $C_{\max}\left(i-j-k\right)$ sont obtenus lors de la procédure d'optimisation. À noter que des paramètres binaires et même ternaires doivent être estimés pour des systèmes multicomposants.

Dans cette section, nous avons vu différents potentiels interatomiques d'intérêt pouvant être utilisés pour décrire l'énergie interne de phases condensées. Les prochaines sections permettront d'expliquer comment il est possible d'utiliser ces potentiels pour décrire l'énergie interne de phases condensées à des températures autres que 0K, notamment à l'intérieur de simulations de dynamique moléculaire et de simulations de type Monte Carlo.

1.1.7 Les nécessités de la dynamique moléculaire

En thermodynamique, la majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'intérêt sont des propriétés dites dynamiques, donc qui dépendent fortement du déplacement des entités constituant la matière dû à l'effet de la température. Les entités considérées peuvent être des atomes, des anions, des cations, des agrégats ou « clusters » d'atomes, etc. Ces entités se déplacent très lentement par rapport aux électrons qui les constituent, ce qui permet d'appliquer les principes et hypothèses présentés dans la section précédente.

Dans le cas précis de la thermodynamique, il s'agit évidemment de comprendre l'effet de l'énergie thermique (k_BT) sur le déplacement des atomes dans l'espace et ainsi de définir les propriétés physiques et chimiques qui permettront de comprendre une foule de phénomènes physiques allant de la diffusion au transfert de chaleur observable lors de la fusion d'un matériau. L'industrie métallurgique regorge d'exemples intéressants nécessitant l'usage de la thermodynamique. La production de plusieurs métaux comme l'aluminium, le magnésium et le fer dépend de procédés ayant atteint jusqu'à un certain niveau un régime permanent permettant de présumer l'atteinte d'un pseudo état d'équilibre thermodynamique. Il est donc impératif de connaître plusieurs propriétés thermodynamiques des substances pures intervenant dans les procédés de production de ces métaux comme la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie de fusion, etc. Les catégories de substances pures qu'un métallurgiste doit connaître sont nombreuses et variées et comprennent les métaux (Al, Mg, Fe, etc.), les sels (NaCl, KCl, LiF), les verres, les semi-conducteurs (Si, Ge), les céramiques (MgO, SiO_2, Al_2O_3) et bien d'autres. D'autres propriétés physiques importantes fonction de la température comme le volume molaire, la conductivité thermique, la conductivité électrique, la viscosité et la tension de surface interviennent dans plusieurs phénomènes cruciaux devant être compris par les ingénieurs optimisant ces procédés.

Deux possibilités s'offrent actuellement aux scientifiques et ingénieurs afin d'obtenir les propriétés thermodynamiques des substances pures. La première approche consiste évidemment à mesurer expérimentalement les propriétés thermodynamiques d'intérêt. L'autre possibilité consiste à conduire une étude théorique basée sur la physique quantique et classique. En général la plupart des propriétés thermodynamiques des substances pures ont été mesurées par les scientifiques. La capacité calorifique mesurée à partir de mesures calorimétriques, le volume

molaire mesuré par dilatométrie, la viscosité, la conductivité thermique et électrique sont des exemples de propriétés bien connues et mesurées pour la plupart des substances pures. Il en va de même pour la plupart des propriétés de transition de phase de ces substances pures, soient les variations d'enthalpie liées à ces transitions, les variations de volume, etc.

En faisant l'analyse des propriétés thermochimiques qui ont été largement étudiées pour plusieurs substances pures, il est très intéressant de s'apercevoir qu'il existe une bande d'erreur expérimentale entre les différentes études rapportées dans la littérature pouvant être moyennement large comme pour l'évaluation de la capacité calorifique du cuivre liquide (voir White et Collocott (White & Collocott, 1984)) à extrêmement large comme dans le cas de la mesure de la tension de surface de l'aluminium liquide (Gemme, 2004). Mis à part les diverses complexités associées aux montages expérimentaux pouvant limiter la précision des mesures expérimentales, trois facteurs limitant peuvent rendre quasi impossible la mesure précise de propriétés thermodynamiques soient : **les hautes températures, la présence d'impuretés et l'interdépendance de certaines propriétés thermochimiques**.

Plusieurs phénomènes cinétiques sont activés thermiquement et peuvent influencer la mesure d'une propriété thermodynamique. Par exemple, il est extrêmement difficile de concevoir une expérience permettant de mesurer les propriétés thermochimiques du zirconium liquide qui fond autour de 2130°C. Il faut dès lors trouver un creuset inerte chimiquement avec ce métal liquide et stable à ces hautes températures. Les composantes de mesure exposées à ces hautes températures doivent également être chimiquement et mécaniquement stables à ces températures.

Les impuretés peuvent quant à elles influencer les propriétés thermochimiques comme la tension de surface et la viscosité. L'enrichissement en surface d'un liquide comme l'aluminium par l'oxygène induit un effet extrême sur la tension superficielle (voir par exemple l'étude expérimentale de tension de surface de Pamies *et al.* (Pamies, Garcia, & Louis, 1984)). Il en va de même pour le fer liquide pollué par le soufre et/ou l'oxygène (voir l'évolution de la tension de surface du fer liquide en présence de S et O présenté par Elliott (Elliott, 1958)). L'oxygène peut également mener à la formation d'oxyde (Al_2O_3) pouvant par la suite être entraîné dans l'aluminium liquide ou demeurer à sa surface, ce qui peut modifier potentiellement de manière drastique la viscosité (voir les travaux de mesure expérimentale de la viscosité de l'aluminium liquide réalisés par Lihl *et al.* (Lihl, Nachtigall, & Pointner, 1964)). Or il peut être difficile de

concevoir une expérience permettant d'éliminer complètement la présence de ces impuretés. Dans l'exemple précédent, l'oxygène est très affin avec l'aluminium liquide et son élimination complète est quasi impossible.

Finalement, certaines propriétés thermodynamiques sont interdépendantes ou sont mesurées grâce à d'autres propriétés physiques fonction de la température. La viscosité est généralement mesurée à partir de techniques expérimentales utilisant des formules mathématiques nécessitant la connaissance de la densité. L'évaluation de la température lorsque cette dernière est élevée se fait généralement au moyen d'une technique indirecte nécessitant la connaissance de l'émissivité de la substance étudiée. L'article de Dokko et Bautista (Dokko & Bautista, 1980) sur la mesure de la capacité calorifique du cuivre liquide permet d'apprécier l'erreur potentielle causée par l'émissivité utilisée pour déterminer la température du cuivre liquide.

Il se peut également que la propriété thermochimique à mesurer ne soit pas physiquement accessible ou du moins difficilement mesurable. Le coefficient d'inter-diffusion d'un élément métallique, tel le Mg à basse température, peut potentiellement être très faible, menant à des expériences très longues et difficiles à réaliser. La structure interne d'une substance est une autre propriété thermochimique importante pouvant être difficile à mesurer expérimentalement. Le travail de Waseda (Waseda, 1981) permet de comprendre comment il est possible de mesurer expérimentalement la coordinance des atomes d'une phase liquide ou vitreuse à partir de la diffraction de neutrons. La coordinance partielle et totale d'un liquide (soit sa structure interne) est par ailleurs une information vitale qui est maintenant utilisée pour modéliser certaines propriétés thermodynamiques comme la viscosité et la conductivité électrique. Cette information est également utilisée dans les modèles énergétiques de solution qui seront présentés plus loin dans ce travail.

Un autre aspect important qui est difficilement mesurable expérimentalement est la quantification des propriétés physiques et thermodynamiques des phases métastables. À titre d'exemple, il serait souhaitable pour la communauté scientifique de définir le comportement énergétique et physique du composé ordonné Al_3Zr-$L1_2$ de structure CFC précipitant dans les alliages d'aluminium à durcissement structural dans des conditions hors équilibre (Clouet, Sanchez, & Sigli, 2004).

Pour toutes les raisons mentionnées ci-haut, il pourrait être intéressant de conduire une étude théorique basée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps afin de déterminer le comportement dynamique des substances pures et évidemment des solutions multiconstituées. Il est important de mentionner que les propriétés thermochimiques énoncées précédemment ne sont souvent pas bien connues pour les solutions multiconstituées. Le comportement énergétique des solutions basé sur différents modèles mathématiques peut être toutefois estimé (jusqu'à une certaine limite) par diverses techniques d'interpolations. Il sera présenté plus loin dans ce travail les hypothèses qui mènent à ces modèles thermodynamiques de solution. Il est évident que des études théoriques basées sur des modèles physiques robustes permettraient alors de valider les modèles thermodynamiques qui nécessitent souvent l'usage de paramètres en excès qui n'ont pas toujours de sens physique.

1.1.7.1 Dynamique moléculaire *ab initio* ou « Ab Initio Molecular Dynamics » (AIMD)

La technique mathématique la plus complexe et la plus prédictive permettant de déterminer le comportement thermodynamique des phases condensées est celle où la théorie DFT présentée à la section 1.1.2 est utilisée pour déterminer l'énergie de cohésion du système. Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000) ont présenté un travail complet sur ce sujet qui ne sera expliqué que sommairement dans la présente section.

De manière extrêmement simplifiée, il est mentionné dans le travail de Marx et Hutter que les calculs *ab initio* classiques, en assumant que l'hypothèse d'ergodicité du système est valide (c'est-à-dire que l'évolution dans le temps de l'énergie de cohésion ou de toute autre propriété est caractéristique au cours de la simulation considérée), appartiennent à l'ensemble micro-canonique NVE où le nombre d'atomes, le volume ainsi que l'énergie sont conservés et sont appelées les variables thermodynamiques. À la suite de transformées de Laplace adéquates, il serait possible de travailler dans un autre espace thermodynamique comme par exemple l'ensemble isobare-isotherme (N, P, T) ou l'ensemble canonique (N, V, T). Il existe par contre d'autres moyens pour arriver à cette fin.

La simulation de l'effet de la température sur un système donné se fait en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover (Hoover, 1985; Nose, 1984). Ce thermostat peut s'écrire, pour **les noyaux du système,** de la façon suivante en appliquant l'équation de mouvement de Laplace à la théorie DFT (Tuckerman & Parrinello, 1994). La première équation différentielle concerne la

conservation des forces du système (aucune force nette appliquée ou imposée par le système), soit :

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I E^{Kohn-Sham} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{R}_I \tag{1.74a}$$

Avec

$$\ddot{R}_I = \frac{\partial^2 R_I}{\partial t^2},\ \dot{R}_I = \frac{\partial R_I}{\partial t},\ \dot{\xi}_1 = \frac{\partial \xi_1}{\partial t} \tag{1.74b}$$

Dans l'équation (1.74a), M_I représente la masse du noyau considéré, alors que la variable ξ_1 représente un terme de frottement. L'équation (1.74a) indique simplement que la force due à l'accélération des noyaux est contrée par l'effet combiné du frottement des noyaux survenant dans le réseau et des forces de Kohn-Sham (expliquées en détails dans le travail de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000)) associées aux diverses orbitales électroniques du noyau considéré, soit le terme $\nabla_I E^{Kohn-Sham}$. On impose également une contrainte relative à la conservation de l'énergie totale du système :

$$Q_1^n \ddot{\xi}_1 = \left[\sum_I M_I \left(\dot{R}_I \right)^2 - g k_B T \right] \tag{1.74c}$$

Dans l'équation (1.74c), le paramètre Q_1^n est un paramètre d'inertie thermique permettant de moduler la rapidité du système à répondre au thermostat imposé (Becquart & Perez, 2010). Ce paramètre est défini comme suit :

$$Q_1^n = \frac{g k_B T}{\omega_n^2} \tag{1.75}$$

Dans l'équation (1.75), ω_n représente la fréquence de vibration des phonons, T la température imposée et g le nombre de degrés de liberté dynamique liés au déplacement des noyaux. Les équations différentielles d'ordre deux présentées précédemment (équations 1.74a et 1.74c) sont des fonctions d'un paramètre de friction ξ_1 qui permet de moduler les pertes d'énergie du système afin de maintenir artificiellement une température donnée. Les noyaux sont donc accélérés ou décélérés artificiellement à l'aide de ce paramètre de friction afin de maintenir une température T donnée. Un thermostat doit également être appliqué aux électrons du système.

L'hypothèse de Car et Parrinello (Car & Parrinello, 1985) permet finalement d'obtenir une équation différentielle à résoudre afin d'appliquer adéquatement un thermostat aux électrons du système. Le lecteur est invité à se référer au papier de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000) pour plus de détails mathématiques sur cette technique.

La technique de thermostat présentée précédemment permet de travailler dans l'ensemble canonique (NVT). Il s'agit de l'ensemble le plus fréquemment utilisé lors des simulations *ab initio* en dynamique moléculaire. En lisant le travail de Marx et Hutter (Marx & Hutter, 2000), on se rend compte de la complexité liée à l'imposition d'une pression au système. Aucune étude complexe AIMD n'a été trouvée dans la littérature dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT).

En faisant une première revue de la littérature sur la technique AIMD, on se rend compte que ce domaine d'études est relativement nouveau et que peu de confrontations entre les résultats théoriques et les données expérimentales ont été effectuées. Une étude importante et extrêmement pertinente permettant de juger de la précision de la technique AIMD provient du travail de Kresse (Kresse, 2002). L'auteur a déterminé la structure interne moyenne de différents métaux liquides au moyen de calculs AIMD. Les facteurs de structure *S(q)* calculés en AIMD de plusieurs métaux ont donc été comparés aux valeurs expérimentales obtenues par diffraction de neutrons. Ces facteurs de structure *S(q)* ont également été transformés en fonctions de corrélation de paires *g(r)*. L'auteur propose différentes hypothèses afin d'expliquer les résultats problématiques pour l'arsenic, le tellure et le sélénium. En comparant les résultats AIMD avec les résultats expérimentaux, on peut également se questionner sur la valeur quantitative des résultats AIMD obtenus pour la plupart des éléments de l'étude sauf l'aluminium, l'indium et le thallium. L'étude du germanium liquide par Hugouvieux *et al.* (Hugouvieux et al., 2007) présente pour sa part un excellent accord entre leurs résultats expérimentaux et les calculs AIMD. D'excellents résultats AIMD ont également été obtenus dans le cas du cuivre liquide (Fang, Hui, Chen, & Liu, 2008), du nickel liquide (Jakse & Pasturel, 2004) et du zirconium liquide (Fang et al., 2008).

Gonzalez *et al.* (Gonzalez, Gonzalez, Lopez, & Stott, 2003) ont étudié le système $Li_{0.61}Na_{0.39}$ par technique AIMD. La solution liquide modélisée à une température de 590K présente des facteurs de structures dynamiques $S(q,\omega)$ plus ou moins en accord avec les expériences réalisées par *Scopigno et al.* (Scopigno et al., 2000; Scopigno, Balucani, Ruocco, & Sette, 2002a, 2002b). Shimojo et Hoshino (Shimojo & Hoshino, 2006) ont réalisé des calculs

AIMD pour le système Rb_x-Se_{1-x} à une température de 800K. Les facteurs de structure pour Se-liquide pur et $Rb_{0.2}Se_{0.8}$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus à des températures légèrement inférieures (200K de différence). Les dépendances en température et en composition du système Tl-Se ont été étudiées théoriquement par Koura et Shimojo (Koura & Shimojo, 2008). Un constat important peut être fait suite à l'analyse de leur travail. Les différentes fonctions de distributions de paires ainsi que les facteurs de structure totaux calculés reproduisent très bien les expériences rapportées par ces auteurs. On remarque toutefois qu'un écart jugé relativement important entre les fonctions de distribution de paires partielles ainsi que les facteurs de structure partiels calculés et expérimentaux est présent dans l'étude. On parle alors dans ce cas d'une description plutôt qualitative que quantitative de la structure interne de la solution liquide. L'étude théorique par simulation AIMD de Zhu et Chen (Zhu & Chen, 2009) sur le système As_xTe_{1-x} à une température de 800K présente un excellent accord entre les facteurs de structures totaux théoriques et expérimentaux. L'étude par simulation AIMD du système liquide $Al_{60}Cu_{40}$ entre 973K et 1323K par Wang *et al.* (Wang et al., 2009) est aussi très concluante quant à la reproduction des résultats expérimentaux des fonctions de distribution de paires totales pour ce système. Wang *et al.* (Wang, Wang, Zheng, & Ho, 2009) ont présenté quant à eux une étude strictement théorique basée encore une fois principalement sur l'étude de la structure interne de solutions liquides Al_{1-x}-Si_x à 1573K.

On remarque donc suite à cette revue de la littérature des systèmes binaires liquides que les principales confrontations des simulations AIMD sont faites par rapport à la détermination de la structure interne de phases liquides. Or, cette information est utile mais non fondamentale lorsque l'on tente de décrire le comportement thermodynamique d'une solution. **Il sera expliqué plus loin dans cet ouvrage comment il est possible de valoriser la détermination de la structure interne d'une solution lors de l'usage de certains modèles thermodynamiques**. Il est surprenant également de s'apercevoir que les nombreuses données d'enthalpie de mélange expérimentales ne sont pas comparées aux valeurs d'énergie calculées à partir des simulations AIMD. Cette information serait essentielle pour juger de la validité des simulations AIMD. Il est donc fortement conseillé dans ce travail de présenter de telles courbes lorsque des simulations AIMD sont réalisées.

Des études plus récentes permettent de voir l'intérêt de cette technique de simulation numérique pour le calcul d'autres propriétés physiques, notamment la densité. Woodward *et al.*

(Woodward, Asta, Trinkle, Lill, & Angioletti-Uberti, 2010) ont mené une série d'études sur les super alliages de nickel (Ni-X, Ni-Al-X avec X=W, Re, Ta) à l'état liquide afin de déterminer leur densité. De nombreuses simulations dans l'ensemble canonique NVT ont donc été réalisées pour une même composition et une même température à différents volumes de boîte de simulation. Les divers volumes de la boîte de simulation n'ont pas été relaxés. Les auteurs ont donc calculé la pression interne résultante pour chaque volume imposé. En lissant les couples (P,V) calculés à partir des simulations AIMD, ces auteurs ont déterminé le volume d'équilibre pour des conditions données en supposant que ce dernier est obtenu pour une pression nulle. Une autre technique, celle-ci plutôt questionnable, a été utilisée par Diaz-Celaya *et al.* (Díaz-Celaya, Valladares, & Valladares, 2010) afin de déterminer la densité de l'eutectique Al_{88}-Si_{12} entre 856K et 1270K. Les auteurs calculent l'énergie totale de leur système en fonction du volume de la boîte de simulation et prétendent que le volume d'équilibre de la boîte de simulation est obtenu au minimum d'énergie totale. Il faut cependant se rappeler qu'un volume non relaxé présente des contraintes internes. Or ces contraintes mécaniques internes devraient être nulles à l'équilibre thermodynamique. Il n'est donc pas évident que cette technique puisse permettre de déterminer la densité d'équilibre de la phase liquide de composition eutectique de manière certaine.

Liu (Liu, 2009) présente finalement l'approche à partir de laquelle les calculs AIMD peuvent être valorisés dans des modélisations thermodynamiques de type CALPHAD. Le lecteur est invité à consulter ce travail pour voir la revue de la littérature des solutions solides qui ont été modélisées par calculs *ab initio* afin de déterminer, par exemple, l'enthalpie de mise en solution des systèmes pour lesquels aucune information thermodynamique expérimentale n'existe dans la littérature.

1.1.7.2 Dynamique moléculaire classique

Comme il a été mentionné à la section 1.1.2, les calculs *ab initio* nécessitent des puissances de calcul importantes afin de modéliser le comportement énergétique de systèmes relativement petits, soit des systèmes contenant typiquement une centaine d'atomes. Pour réduire l'effet des conditions frontières imposées au système et pour modéliser certaines propriétés physiques associées à des défauts, il faut généralement introduire 10 à 100 fois plus d'atomes. Il est actuellement difficile de réaliser des études AIMD pour plus de 100 à 200 atomes (nécessité de plusieurs centaines d'heures de calcul sur des supercalculateurs).

D'autre part, il existe des informations expérimentales physiques pertinentes pour plusieurs systèmes binaires. Ces données expérimentales peuvent être utilisées dans les modèles interatomiques présentés à la section 1.1.6 de manière à évaluer rapidement l'énergie interne d'une structure. Ces potentiels interatomiques sont également des fonctions analytiques qui peuvent être facilement dérivées. On peut alors résoudre assez simplement les systèmes d'équations différentielles liées aux équations de mouvement et à la conservation de l'énergie du système et ainsi réaliser des calculs de dynamique moléculaire de manière rapide et efficace. Le livre d'Allen et Tildesley (Allen & Tildesley, 1987) présente les diverses techniques numériques utilisées pour résoudre les équations différentielles associées à cette problématique mathématique.

Il est évident que le degré de prédiction d'une telle procédure est moindre puisque certaines propriétés physiques binaires sont nécessaires à la définition de ces potentiels interatomiques. Il faut toutefois indiquer que de telles simulations mènent à des ensembles de propriétés thermodynamiques cohérentes qui peuvent être d'une grande utilité lors de l'optimisation des paramètres thermodynamiques utilisés dans l'approche CALPHAD. La quantité de publications liée à la dynamique moléculaire classique étant immense, il ne sera pas présenté dans ce travail une revue de la littérature exhaustive.

1.1.8 Simulations Monte Carlo

L'idée originale de la simulation Monte Carlo appliquée à l'étude des solutions basée sur la probabilité d'occurrence d'une modification de configuration des atomes d'une solution d'un état original à un état final selon une loi statistique de distribution (ensemble statistique) a été proposée originalement et indépendamment, selon Metropolis *et al*. (Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, & Teller, 1953; Metropolis & Ulam, 1949), par Mayer et Ulam. Metropolis *et al*. (Metropolis, et al., 1953) ont toutefois été les premiers auteurs à s'intéresser à la détermination d'équations d'état grâce à l'utilisation de potentiels interatomiques faisant intervenir des interactions de plusieurs corps ou « *many body interactions* ». Pour expliquer la technique de simulation Monte Carlo, il faut tout d'abord choisir un ensemble thermodynamique. La section qui suit présente donc l'approche de Metropolis *et al.* (Metropolis, et al., 1953) développée pour l'ensemble canonique NVT.

Il est bien connu que la fonction de partition Z_{NVT} de l'ensemble canonique est définie par l'équation suivante :

$$Z_{NVT} = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{1.76}$$

Avec :

$$E_i = K_i + U_i \tag{1.77}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{1.78}$$

Dans l'équation (1.77), on remarque que l'énergie totale d'une structure dépend d'une contribution d'énergie cinétique K_i et d'une contribution d'énergie potentielle U_i. Lors de la réalisation d'une simulation Monte Carlo, on ne considère généralement que le terme d'énergie potentielle U_i; l'effet du terme d'énergie cinétique idéal étant ajouté aux propriétés thermodynamiques obtenues suite à la modélisation Monte Carlo comme mentionné par Allen et Tildesley (Allen & Tildesley, 1987). La fonction de partition peut donc se réécrire de la façon suivante :

$$Z_{NVT} = Z_{NVT}^{Idéal} \cdot Z_{NVT}^{Excès} \tag{1.79}$$

La probabilité d'occurrence d'une configuration *i* est donnée par :

$$p_i = \frac{e^{-\beta U_i}}{\sum_j e^{-\beta U_j}} = \frac{e^{-\beta U_i}}{Z_{NVT}^{Excès}} \tag{1.80}$$

Par ailleurs, toute grandeur thermodynamique moyenne $\langle A \rangle$ peut être définie à partir de la relation mathématique suivante faisant intervenir la probabilité d'occurrence d'une configuration *i* donnée :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i \tag{1.81}$$

Pour une température *T* suffisamment élevée de manière à éviter la présence d'effets quantiques, il est possible de regrouper toutes les configurations possibles permettant d'atteindre le niveau

d'énergie U_i. On appelle alors g_i le nombre d'états du niveau d'énergie U_i ou dégénérescence. Il en résulte que :

$$Z_{NVT}^{Excès} = \sum_i g_i \cdot e^{-\beta U_i} \tag{1.82}$$

Il est également possible de réécrire la fonction de partition $Z_{NVT}^{Excès}$ dans le cas spécifique où les différents niveaux d'énergie du système peuvent être approximés par une fonction continue. Ceci est généralement l'hypothèse qui est faite lorsque l'on modélise l'énergie interne d'une structure à partir d'un potentiel interatomique fonction de la distance entre les atomes. La somme de l'équation (1.82) devient alors une intégrale :

$$Z_{NVT}^{Excès} = \int_U g(U) \cdot e^{-\beta U} dU \tag{1.83}$$

Dans l'équation (1.83), *g(U)* représente la densité d'états, soit le nombre d'états par unité de volume et unité d'énergie. Si l'énergie potentielle dépend de la position R=(R_x,R_y,R_z) de *N* atomes, on peut alors faire un changement de variable et exprimer $Z_{NVT}^{Excès}$ comme étant :

$$Z_{NVT}^{Excès} = \frac{1}{V^N} \int_{R^N} e^{-\beta U(R)} dR^N \tag{1.84}$$

On se rend compte qu'il devient extrêmement complexe de calculer l'intégrale dans l'équation (1.84) puisque le vecteur *R* spécifiant la position cartésienne de tous les atomes du système est de dimension *3N*. Une règle simple de Simpson pour estimer l'intégrale de l'équation (1.84) nécessite l'évaluation de 10 fonctions par variable, ce qui mène à la nécessité d'évaluer 10^{3N} fonctions pour déterminer l'intégrale de l'équation (1.84). Pour un système de 100 atomes, il faudrait donc évaluer 10^{300} fonctions! On utilise donc la technique d'intégration de la moyenne de l'échantillonnage ou « *sample mean integration* » pour estimer l'intégrale de l'équation (1.84). Selon cette technique, l'intégrale de l'équation (1.84) peut être réécrite de la façon suivante :

$$\int_{R^N} e^{-\beta U(R)} dR^N \approx \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \frac{e^{-\beta U(\tau)}}{p_\tau} \tag{1.85}$$

Si toutes les configurations atomiques sont équiprobables (loi de distribution uniforme), la probabilité p_τ d'une configuration τ donnée est définie par l'équation suivante :

$$p_\tau = \frac{1}{V^N} \tag{1.86}$$

En utilisant l'équation (1.86) dans l'équation (1.85), on trouve :

$$\int_{R^N} e^{-\beta U(R)} dR^N \approx \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \frac{e^{-\beta U(\tau)}}{\frac{1}{V^N}} \approx \frac{V^N}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} e^{-\beta U(\tau)} \tag{1.87}$$

La variable τ représente la configuration spatiale des atomes qui a été utilisée pour évaluer l'énergie potentielle du système. On utilise τ_{max} configurations différentes dans cette technique pour converger vers une précision adéquate de la valeur de l'intégrale. La fonction de partition en excès s'écrit alors comme suit :

$$Z_{NVT}^{Excès} \approx \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} e^{-\beta U(\tau)} \tag{1.88}$$

Allen et Tildesley (Allen & Tildesley, 1987) expliquent alors les raisons pour lesquelles l'évaluation de la fonction de partition d'une solution modélisée à partir d'un certain potentiel interatomique nécessite l'exploration d'un nombre beaucoup trop grand de configurations si l'on utilise l'approche de distribution uniforme des configurations atomiques dans l'espace. Pour pallier à cette problématique, on utilise une chaîne statistique de Markov irréductible. Cette chaîne permet de relier la probabilité d'une nouvelle configuration *n* à l'ancienne configuration *m* de manière à générer une population de configurations respectant une loi de distribution donnée. Si la variation d'énergie potentielle totale $\Delta U_{m\to n}$ associée à ce changement de configuration est égale à :

$$\Delta U_{m\to n} = U_n - U_m \tag{1.89}$$

alors deux cas de figures peuvent survenir. Si la variation d'énergie potentielle est négative, le changement de configuration est accepté. Si la variation d'énergie potentielle est positive, la probabilité de passer de la configuration *m* à *n*, soit la probabilité $p_{m\to n}$, est proportionnelle à l'expression suivante :

$$p_{m\to n} \propto e^{-\beta \Delta U_{m\to n}} \tag{1.90}$$

Pour respecter les conditions de la chaîne de Markov, on choisit un nombre ξ au hasard provenant d'une distribution uniforme (générateur de nombres aléatoires). Si ce nombre ξ est plus petit que l'expression de droite de l'équation (1.90), alors la modification de configuration est acceptée. Selon cette technique d'échantillonnage, la probabilité p_τ d'une configuration τ donnée est alors environ égale à :

$$p_\tau \approx e^{-\beta U(\tau)} \tag{1.91}$$

Grâce à cette technique, on peut finalement calculer l'énergie potentielle moyenne du système $\langle U \rangle_{NVT}$:

$$\langle U \rangle_{NVT} = \frac{\int U \cdot e^{-\beta U} dR^N}{\int e^{-\beta U} dR^N} \approx \frac{\frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \frac{U(\tau) \cdot e^{-\beta U(\tau)}}{p_\tau}}{\frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \frac{e^{-\beta U(\tau)}}{p_\tau}} \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} U_\tau}{\tau_{\max}} \tag{1.92}$$

Le nombre τ_{max} de configurations à explorer afin d'évaluer avec précision la fonction de partition en excès devient alors dramatiquement plus petit que dans le cas d'une sélection aléatoire de configurations.

Il est également possible de travailler dans l'ensemble thermodynamique isobare-isotherme (ensemble NPT). On doit cependant redéfinir l'énergie totale du système d'une configuration *i* :

$$E_i = K_i + U_i + PV \tag{1.93}$$

Dans cet ensemble, la fonction de partition s'écrit sous la forme suivante selon Wood (Wood, 1970):

$$Z_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty e^{-\beta PV} dV \int e^{-\beta U} dR^N \tag{1.94}$$

En faisant un changement de variable où les coordonnées *R* de tous les atomes sont divisées par la dimension de la boîte de simulation *L*, soit :

$$\begin{cases} S_x = \dfrac{R_x}{L} \\ S_y = \dfrac{R_y}{L} \\ S_z = \dfrac{R_z}{L} \end{cases} \tag{1.95}$$

On obtient la nouvelle fonction de partition suivante:

$$Z_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^{\infty} e^{-\beta PV} V^N dV \int e^{-\beta U} dS^N \tag{1.96}$$

La probabilité de passer d'une configuration *m* de volume V_m à une configuration *n* de volume V_n devient alors proportionnelle à la fonction suivante :

$$p_{m \to n} \propto e^{-\beta \left(\Delta U_{m \to n} + P(V_n - V_m) - \frac{N \ln\left(\frac{V_n}{V_m}\right)}{\beta} \right)} \tag{1.97}$$

Le volume moyen $\langle V \rangle_{NPT}$ peut être exprimé simplement suite à cet échantillonnage de la façon suivante :

$$\langle V \rangle_{NPT} = \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} V_\tau}{\tau_{\max}} \tag{1.98}$$

Wood (Wood, 1970) explique également dans son article que le volume moyen d'équilibre $\langle V \rangle_{NPT}$ calculé dans ces conditions diffère du volume théorique $V_{théorique}$ défini en thermodynamique classique. Wood (Wood, 1970) donne donc l'expression du volume théorique en fonction du volume moyen calculé par simulation Monte Carlo :

$$V_{théorique} = \langle V \rangle_{NPT} \left[1 - \frac{1}{N \cdot \left(\dfrac{\beta \cdot p \langle V \rangle_{NPT}}{N} \right)} \right] \tag{1.99}$$

À la limite thermodynamique, le nombre d'atomes du système tend vers l'infini et les deux volumes sont égaux. Pour des simulations où le nombre d'atomes est plus ou moins grand, une

correction doit être apportée au volume moyen pour déterminer le volume thermodynamique théorique obtenu selon le potentiel interatomique utilisé.

1.1.8.1 Calcul de l'énergie d'Helmholtz ou d'énergie de Gibbs d'une structure donnée

L'un des grands avantages de la technique Monte Carlo est lié au fait qu'aucun système d'équations différentielles ne doit être résolu ou qu'aucune minimisation sous contraintes ne doit être faite afin d'obtenir les propriétés thermodynamiques recherchées. Il s'agit donc d'une technique numérique relativement simple et extrêmement rapide lorsque comparée aux simulations de dynamique moléculaire présentées dans des sections précédentes de ce travail.

En plus de permettre la détermination de propriétés thermodynamiques similaires aux techniques de dynamique moléculaire, les simulations Monte Carlo présentent l'avantage de pouvoir permettre le calcul de l'énergie libre d'Helmholtz ou de l'énergie de Gibbs. On peut donc définir complètement une équation d'état pour une solution donnée à partir de simulations Monte Carlo. La section qui suit présente la technique permettant de déterminer l'énergie libre d'Helmholtz à partir de simulations Monte Carlo. L'énergie libre d'Helmholtz F d'un système est définie à partir de la fonction de partition de l'ensemble canonique :

$$F = -k_B T \ln\left(Z_{NVT}^{idéal} Z_{NVT}^{Excès}\right) = -k_B T \ln\left(Z_{NVT}^{idéal}\right) - k_B T \ln\left(Z_{NVT}^{Excès}\right) \tag{1.100}$$

Il a été vu à la section précédente comment la fonction de partition d'excès peut être évaluée à partir d'une moyenne faite sur plusieurs configurations :

$$Z_{NVT}^{Excès} \approx \left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_{NVT} \tag{1.101}$$

Un problème majeur survient lorsque l'on souhaite évaluer l'énergie libre d'Helmholtz d'une solution suite à un échantillonnage suivant une loi de distribution de Boltzmann. En effet, l'algorithme est construit de manière à favoriser les configurations présentant une énergie potentielle négative ou faiblement positive selon Allen et Tildesley (Allen & Tildesley, 1987). Or, on remarque que le poids des configurations présentant une énergie interne fortement positive contribue de manière significative à la valeur moyenne apparaissant dans l'équation (1.101). Pour pallier en partie à ce problème, on peut tenter d'évaluer la variation d'énergie libre d'Helmholtz ΔF permettant de faire passer un système de référence d'énergie F_0 à un système réel d'énergie F. On obtient alors l'expression suivante :

$$\Delta F = F - F_0 = -k_B T \ln\left(\frac{Z_{NVT}^{Excès}}{Z_{NVT}^{Excès,0}}\right) = -k_B T \ln\left(\frac{\int_{U=-\infty}^{\infty} g(U)\cdot e^{-\beta U} dU}{\int_{U_0=-\infty}^{\infty} g(U_0)\cdot e^{-\beta U_0} dU_0}\right) \quad (1.102)$$

Si

$$\Delta U = U - U_0 \quad (1.103)$$

Alors :

$$\Delta F = -k_B T \ln\left(\int_{u=-\infty}^{\infty} g(\Delta U)\cdot e^{-\beta \Delta U} d\Delta U\right) \quad (1.104)$$

On remarque encore une fois que si l'on utilise une loi de distribution de Boltzmann pour réaliser la simulation Monte Carlo, alors les configurations pour lesquelles la variation d'énergie ΔU est très négative ne sont pas bien échantillonnées. Greeff (Greeff, 2008) présente le résultat d'une simulation Monte Carlo *NVT* pour le cuivre liquide à une température de 3600K et un volume molaire similaire au cuivre solide CFC à température ambiante. Bien que les conditions d'équilibre thermodynamique soient douteuses (les conditions NVT imposées mènent à une contrainte d'environ 20 GPa pour maintenir la structure stable), Greeff (Greeff, 2008) présente un graphe où l'on peut clairement voir la densité d'états (appelée dans son article *P(ΔU)* contrairement à *g(ΔU)* dans le présent travail) n'étant pas bien définie pour des valeurs très négatives de *ΔU*. Il en résulte une mauvaise évaluation du terme à l'intérieur de l'intégrale de l'équation (1.104). La Figure 1-2 tirée de l'article de Greeff (Greeff, 2008) permet de voir clairement la problématique liée au calcul de la variation d'énergie libre d'Helmholtz.

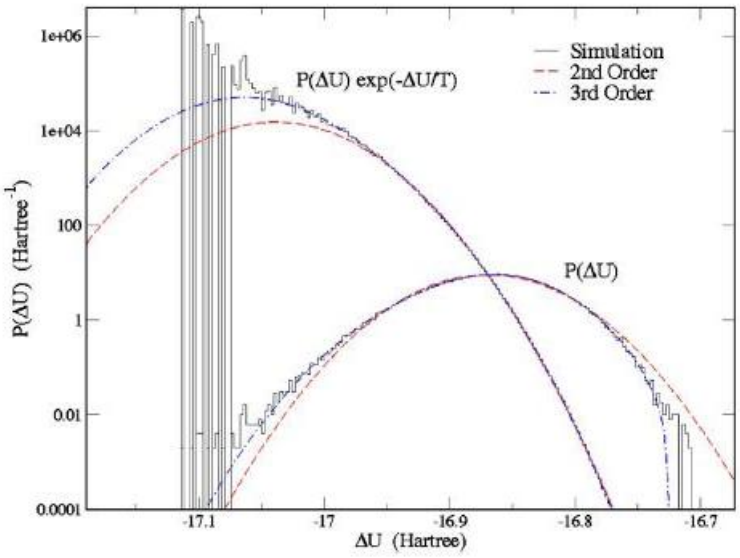


Figure 1-2: Problématique liée au calcul de la variation d'énergie libre d'Helmholtz[1]

1.1.8.2 Chemin d'intégration thermodynamique

La meilleure façon de pallier à ce problème d'échantillonnage pour calculer l'énergie d'Helmholtz ou de manière équivalente l'énergie de Gibbs est d'utiliser la technique du chemin d'intégration thermodynamique proposée originalement par Frenkel et Ladd (Frenkel & Ladd, 1984) et reprise par Straatsma *et al.* (Straatsma, Berendsen, & Postma, 1986). Ces auteurs indiquent comment on peut arriver à calculer la variation d'énergie de Gibbs ΔG d'un système de référence vers un système réel à partir de la modification de l'Hamiltonien utilisé pour décrire l'énergie du système. À noter que l'énergie de Gibbs est définie par la fonction de partition de l'ensemble isobare-isotherme :

$$G = -k_B T \ln\left(Z_{NPT}\right) \tag{1.105}$$

Il a été vu précédemment que des équations d'état analytiques et semi-empiriques ont été obtenues pour des Hamiltoniens simples comme celui d'Einstein (oscillateur harmonique) pour les solides et celui de Lennard-Jones pour les liquides. En dénotant ces hamiltoniens simples par

[1] Figure tirée de l'article de Greef (Greeff, 2008).

H_0, on peut définir un nouvel Hamiltonien hybride s'exprimant, par exemple, de la façon suivante :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda(H - H_0) \tag{1.106}$$

L'Hamiltonien hybride $H(\lambda)$ est, dans l'exemple de l'équation (1.106), une combinaison linéaire d'un Hamiltonien de référence H_0 et d'un Hamiltonien H dont l'équation d'état n'est pas connue (ex. : potentiel interatomique de type MEAM). L'énergie de Gibbs du système considéré dépend maintenant du paramètre λ variant entre 0 à 1. En dérivant l'énergie de Gibbs par rapport à cette nouvelle variable, on obtient :

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \left\langle (H - H_0) \right\rangle_\lambda \tag{1.107}$$

On obtient finalement la variation d'énergie de Gibbs en intégrant l'équation (1.107) :

$$\int_{G_0}^{G} dG = \Delta G = \int_0^1 \left\langle (H - H_0) \right\rangle_\lambda d\lambda \tag{1.108}$$

La valeur moyenne de l'Hamiltonien hybride à une valeur de λ donnée est obtenue suite à une simulation Monte Carlo. Cette technique a été utilisée abondamment dans la littérature pour évaluer les équations d'états de solides et de liquides (de Koning & Antonelli, 1996; Frenkel & Ladd, 1984; Los & Pellenq, 2010; Michelon & Antonelli, 2010; Ravelo & Baskes, 1997). Cette technique a également été utilisée par quelques auteurs (de Koning & Antonelli, 1997; Foiles, 1994) afin de déterminer l'énergie de Gibbs de formation de lacunes dans les solides.

1.1.8.3 Technique de mise à l'échelle réversible ou « *reversible scaling simulation* »

Pour limiter le nombre de simulations à faire par la technique d'intégration thermodynamique, certains auteurs utilisent les propriétés des fonctions thermodynamiques. En effet, on connaît la relation suivante liant l'énergie de Gibbs à l'enthalpie :

$$\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = H \rightarrow \frac{d(\beta G)}{d\beta} = \left\langle U + PV \right\rangle_\beta \tag{1.109}$$

En connaissant l'énergie de Gibbs G_0 à une température inverse $(1/T_0)$ appelée β_0, on peut calculer de manière exacte l'énergie de Gibbs à n'importe quelle température inverse $(1/T)$ appelée β:

$$\int_{\beta_0}^{\beta} d\left(\beta G\right) = \beta G - \beta_0 G_0 = \int_{\beta_0}^{\beta} \left\langle U + PV \right\rangle_{\beta} d\beta \tag{1.110}$$

Cette technique a été expliquée en détails dans le travail de de Koning *et al.* (de Koning, Antonelli, & Yip, 1999). Los et Pellenq (Los & Pellenq, 2010) ainsi que Michelon et Antonelli (Michelon & Antonelli, 2010) ont utilisé cette technique pour évaluer la dépendance en température de la fonction d'énergie de Gibbs du Nickel et du système Ni_3Al respectivement.

1.1.8.4 Propriétés thermodynamiques découlant des simulations Monte Carlo

Mis à part l'énergie interne moyenne $\langle U \rangle$ du système, plusieurs autres propriétés thermodynamiques peuvent être calculées suite à une simulation Monte Carlo. Ces propriétés thermodynamiques découlent des fluctuations de l'énergie interne, dans le cas des simulations *NVT*, et des fluctuations de volume également dans le cas des simulations *NPT*. Il faut aussi se rappeler que l'algorithme Monte Carlo a été développé pour étudier la fonction de partition en excès d'un système. Il faut donc toujours ajouter aux propriétés thermodynamiques calculées celles d'un système idéal.

Dans ce travail, toutes les simulations Monte Carlo qui sont présentées ont été effectuées à une pression externe de 0 Pa. L'énergie interne d'un système constitué de *N* atomes peut donc être directement reliée à l'enthalpie :

$$\langle H \rangle = \langle U \rangle + \frac{3}{2} N \cdot k_B T \tag{1.111}$$

Pour l'ensemble canonique *NVT*, la première propriété thermodynamique pouvant être calculée à partir de la variance $\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NVT}$ de l'énergie potentielle est la capacité calorifique à volume constante, soit le C_V :

$$\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NVT} = k_B T^2 \left(C_V - \frac{3}{2} N k_B \right) \rightarrow C_V = \frac{\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NVT}}{k_B T^2} + \frac{3}{2} N k_B \tag{1.112}$$

Dans l'ensemble isobare-isotherme, on obtient également la capacité calorifique à pression constante à partir de la variance de l'énergie potentielle :

$$\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NPT} = k_B T^2 \left(C_P - \frac{3}{2} N k_B \right) \rightarrow C_P = \frac{\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NPT}}{k_B T^2} + \frac{3}{2} N k_B \tag{1.113}$$

Il est également possible d'obtenir la capacité calorifique en lissant les résultats des simulations d'enthalpie en fonction de la température. On suppose généralement que les valeurs d'enthalpie sont une fonction linéaire de la température (capacité calorifique constante). La capacité calorifique s'exprime alors comme suit :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} \tag{1.114}$$

L'approximation précédente permet d'obtenir une valeur moyenne de la capacité calorifique. Cependant, la technique de calcul utilisant la variance permet d'obtenir la dépendance en température de la capacité calorifique. La précision de cette technique est toutefois fortement dépendante du nombre d'itérations utilisées lors de la simulation.

Le coefficient d'expansivité thermique volumique α_V peut être calculé si quelques volumes d'équilibre ont été déterminés pour différentes températures pour une composition donnée. La relation suivante définie cette propriété physique :

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \int_{T_0}^{T} \alpha_V dT = \int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V} \tag{1.115}$$

Si l'on suppose une expansivité thermique volumique constante en fonction de la température, on obtient :

$$\ln\left(V\right) = \alpha_V \cdot \left(T - T_0\right) + \ln\left(V_0\right) \tag{1.116}$$

Selon cette équation, il suffit de tracer un graphique présentant l'évolution du logarithme naturel du volume en fonction de la température pour déterminer le paramètre α_V. Il est également possible de modéliser la dépendance en température de l'expansivité volumique par une relation de la forme suivante :

$$\alpha_V = \alpha_0 + \alpha_1 T + \frac{\alpha_2}{T^2} + ... \tag{1.117}$$

La variance du volume de la boîte de simulation dans l'ensemble NVT permet quant à elle de déterminer à la compressibilité isotherme B_T de la phase étudiée :

$$\left\langle \delta V^2 \right\rangle_{NPT} = \left\langle V \right\rangle_{NPT} k_B T B_T \rightarrow B_T = \frac{\left\langle \delta V^2 \right\rangle_{NPT}}{\left\langle V \right\rangle_{NPT} \cdot k_B T} \tag{1.118}$$

On obtient de l'équation (1.118) le module de compression isotherme K_T par la simple relation suivante :

$$K_T = \frac{1}{B_T} \tag{1.119}$$

Si toutes les grandeurs thermodynamiques présentées dans cette section ont pu être calculées adéquatement pour un système donné, alors on peut juger de la validité de la simulation numérique Monte Carlo puisque la relation suivante doit être respectée (Grimvall, 1986):

$$C_P - C_V = VT\left(\alpha_V\right)^2 K_T \tag{1.120}$$

1.1.8.5 Propriétés de structure découlant des simulations Monte Carlo

La structure interne de la phase modélisée à partir d'une simulation Monte Carlo peut être aisément caractérisée à partir d'une fonction appelée **fonction de distribution de paires dénotée *g(R)***. Il s'agit en fait d'une mesure permettant de juger de la probabilité d'obtenir une paire entre deux atomes à une distance *R* par rapport à celle d'un système de même densité ρ où la position des atomes dans l'espace serait parfaitement aléatoire. En termes mathématiques, on exprime la fonction *g(R)* de la façon suivante :

$$g\left(R\right) = \frac{N\left(N-1\right)\int e^{-\beta U} dR_3 dR_4 ... dR_N}{\rho^2 \int e^{-\beta U} dR^N} \tag{1.121}$$

Selon la définition ci-dessus de la fonction *g(R)*, on remarque que deux atomes doivent arbitrairement être sélectionnés au hasard pour évaluer la fonction. Ces deux atomes sont séparés par une distance *R*. Si les atomes sont distribués aléatoirement dans l'espace, alors l'intégrale au numérateur sera égale à :

$$\left(\int e^{-\beta U} dR_3 dR_4 ... dR_N\right)_{aléatoire} = V^{N-2} \left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_{R^{N-2}} \tag{1.122}$$

La valeur de l'intégrale au dénominateur est définie dans ce cas par l'expression suivante :

$$\left(\int e^{-\beta U} dR_N\right)_{aléatoire} = V^N \left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_{R^N} \tag{1.123}$$

Si les atomes du système sont distribués de manière complètement aléatoire, alors :

$$\left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_{R^N} = \left\langle e^{-\beta U} \right\rangle_{R^{N-2}} \tag{1.124}$$

On voit selon l'équation (1.121) que la fonction *g(R)* vaut dans ce cas 1.

Prenons maintenant l'exemple d'un solide ayant une structure cristallographique donnée à très basse température menant à une distance de premiers voisins égale à R_e. Dans cette situation, la valeur de fonction de distribution de paires $g(R_e)$ sera très grande puisqu'en fixant la distance entre deux atomes égale à R_e, on permet un maximum de liberté de mouvement des autres atomes de la structure. La valeur de l'intégrale au numérateur sera beaucoup plus grande que celle au dénominateur. À l'inverse, une valeur différente de R_e (et des autres distances de voisins) imposée entre deux atomes fera en sorte que les autres atomes du système ne peuvent pratiquement pas bouger. La valeur de l'intégrale au numérateur sera, dans ce cas, proche de 0. Dans une simulation Monte Carlo classique, on préfère construire un histogramme afin de calculer la fonction de distribution de paires. On divise alors la variable de distance en différents intervalles $(R, R+\Delta R)$. La valeur instantanée de la fonction de distribution de paire totale à une distance de $R + \frac{\Delta R}{2}$ d'un système de N atomes est égale à :

$$g\left(R + \frac{\Delta R}{2}\right) = \frac{N_{i-j}}{\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3 - R^3\right)\frac{N}{V}} \cdot \frac{1}{N} \tag{1.125}$$

Dans l'expression (1.125), N_{i-j} représente le nombre de paires *i-j* présentes dans le volume différentiel $\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3 - R^3\right)$. En explorant τ_{max} configurations différentes selon l'algorithme

Monte Carlo, on arrive à calculer la fonction de distribution moyenne :

$$\overline{g\left(R+\frac{\Delta R}{2}\right)}=\frac{\overline{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} N_{i-j}(\tau)}}{\tau_{\max}}\cdot\frac{1}{\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3-R^3\right)\frac{N}{V}}\cdot\frac{1}{N} \tag{1.126}$$

Pour un système multicomposant, on peut différentier les paires étudiées. Pour un système binaire constitué de N_A atomes de A et N_B atomes de B, on peut définir les **fonctions de distributions de paires partielles** suivantes :

$$\overline{g_{A-A}\left(R+\frac{\Delta R}{2}\right)}=\frac{\overline{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} N_{A-A}(\tau)}}{\tau_{\max}}\cdot\frac{1}{\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3-R^3\right)\frac{N_A}{V}}\cdot\frac{1}{N_A} \tag{1.127}$$

$$\overline{g_{B-B}\left(R+\frac{\Delta R}{2}\right)}=\frac{\overline{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} N_{B-B}(\tau)}}{\tau_{\max}}\cdot\frac{1}{\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3-R^3\right)\frac{N_B}{V}}\cdot\frac{1}{N_B} \tag{1.128}$$

$$\overline{g_{A-B}\left(R+\frac{\Delta R}{2}\right)}=\frac{\frac{1}{2}\cdot\overline{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} N_{A-B}(\tau)}}{\tau_{\max}}\cdot\frac{1}{\frac{4\pi}{3}\left(\left(R+\Delta R\right)^3-R^3\right)\frac{N_A}{V}}\cdot\frac{1}{N_B} \tag{1.129}$$

Après avoir obtenu les fonctions de distributions de paires, il est possible de calculer le nombre de voisins (ou nombre de coordinance) qu'un atome présente à une distance R de son centre de masse :

$$z_{tot.}(R)=\int_0^R \overline{g(R)}\cdot 4\pi R^2\cdot\frac{N}{V}\,dR \tag{1.130}$$

$$z_{A-A}(R)=\int_0^R \overline{g_{A-A}(R)}\cdot 4\pi R^2\cdot\frac{N_A}{V}\,dR \tag{1.131}$$

$$z_{B-B}(R) = \int_0^R \overline{g_{B-B}(R)} \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{N_B}{V} dR \tag{1.132}$$

$$z_{A-B}(R) = \int_0^R \overline{g_{A-B}(R)} \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{N_B}{V} dR \tag{1.333}$$

$$z_{B-A}(R) = \int_0^R \overline{g_{A-B}(R)} \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{N_A}{V} dR \tag{1.134}$$

On remarque que le nombre de coordinance z_{A-B} n'est pas égal au nombre de coordinance z_{B-A}. En ayant les nombres de coordinance ainsi évalués, on peut finalement calculer les fractions de paires à l'intérieur du système. Si on ne considère que la première sphère de coordinance R_{1NN}, on peut par exemple calculer les différentes fractions de paires X_{i-j} premiers voisins du système :

$$X_{A-A} = \frac{z_{A-A}(R_{1NN}) \cdot N_A}{z_{tot.}(R_{1NN}) \cdot (N_A + N_B)} \tag{1.135}$$

$$X_{B-B} = \frac{z_{B-B}(R_{1NN}) \cdot N_B}{z_{tot.}(R_{1NN}) \cdot (N_A + N_B)} \tag{1.136}$$

$$X_{A-B} = \frac{z_{A-B}(R_{1NN}) \cdot N_A + z_{B-A}(R_{1NN}) \cdot N_B}{z_{tot.}(R_{1NN}) \cdot (N_A + N_B)} \tag{1.137}$$

Il est intéressant de préciser dans cette section du travail que l'un des modèles thermodynamiques de solution employé par le groupe de recherche du CRCT permet d'obtenir ces fractions de paires d'atomes premiers voisins à partir d'une optimisation des données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Comme il le sera expliqué dans une section subséquente de ce travail, la fonction mathématique du modèle quasichimique de base décrivant le comportement thermodynamique d'une solution est une fonction implicite des fractions de paires d'atomes premiers voisins. En conduisant des études de type Monte Carlo, il est alors possible d'obtenir des fractions de paires théoriques utilisables comme données thermodynamiques disponibles lors de l'optimisation thermodynamique d'une solution utilisant le modèle quasichimique.

1.1.9 Limites des simulations Monte Carlo et de la dynamique moléculaire classique

Au moins 3 problèmes majeurs peuvent limiter l'applicabilité et la prédictibilité des simulations Monte Carlo et/ou des calculs de dynamique moléculaire classique. Cette section présente les mises en garde qu'un utilisateur doit connaître afin d'optimiser l'exploitation des informations thermodynamiques obtenues suite aux simulations.

Le premier problème concerne la disponibilité de données physiques permettant de paramétrer les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations. Il a été vu dans une section précédente que certaines données physiques sont nécessaires dans l'élaboration des potentiels interatomiques des systèmes unaires et binaires. Or il est probable que des données physiques dans les systèmes binaires ne puissent être trouvées dans la littérature. Il faut alors estimer cette propriété au moyen de lois de mélange simples ou connues. Il est également possible d'utiliser les résultats de simulations *ab initio* classiques de l'état fondamental d'une structure donnée.

La deuxième problématique est associée à la difficulté de former des défauts dans les structures solides étudiées. Par exemple, la capacité calorifique du cuivre solide présentée à la Figure 1-3 permet de voir que des lacunes thermiques et autres défauts sont induits près de la température de fusion selon la description thermodynamique de la base de données thermodynamique proposée par Chase *et al.* (Chase et al., 1985) appelée JANAF. En comparant cette capacité calorifique aux résultats de la simulation Monte Carlo du cuivre solide CFC (potentiel interatomique du Cu de type MEAM-2NN présenté par Kim *et al.* (Kim, Lee, & Baskes, 2006)) faite pour une boîte de simulation de 500 atomes et une distance « *cutoff* » de 5Å, on remarque qu'il n'est pas possible d'induire des lacunes. Cette problématique est traitée en détails dans le papier de Solca *et al.* (Solca, Dyson, Steinebrunner, Kirchner, & Huber, 1998). Ces auteurs mentionnent que les conditions de périodicité imposées au système sont les raisons qui empêchent l'introduction de défauts. La capacité calorifique prédite par la simulation MC est donc une fonction linéaire de la température. Ce problème limite donc grandement la précision des propriétés thermodynamiques des solides qui sont sensibles à ce phénomène. Pour pallier en partie à ce problème, certains auteurs (Gheribi, 2009; Jakse & Pasturel, 2005) induisent volontairement des lacunes dans le système et étudient l'impact de tels défauts sur la stabilité de

la phase étudiée. Cette procédure permet d'estimer avec une meilleure précision le point de fusion réel de la solution étudiée.

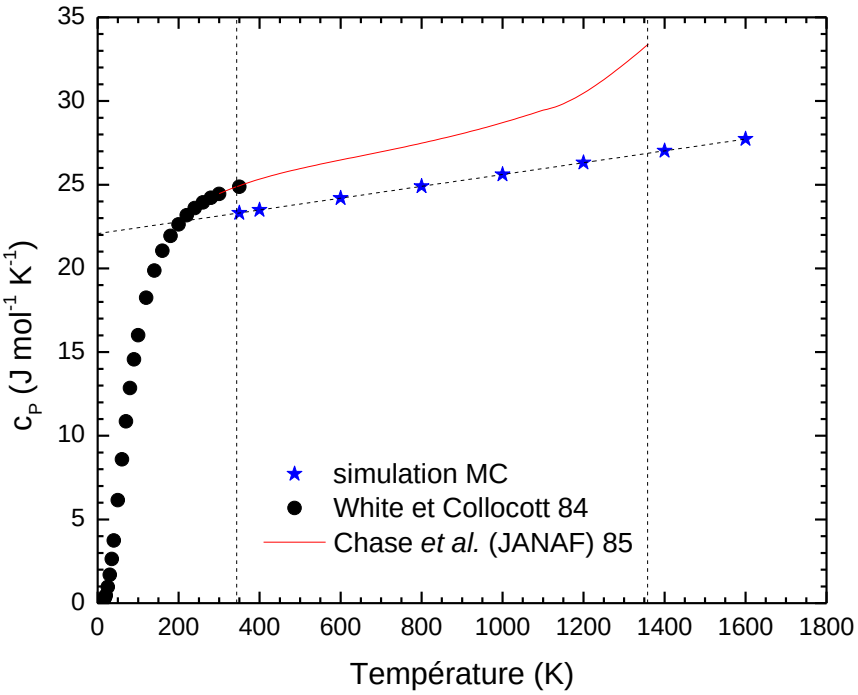


Figure 1-3: Évolution de la capacité calorifique du cuivre CFC en fonction de la température.

La troisième problématique est aussi observable sur la Figure 1-3. Les données thermodynamiques proposées par White et Collocott (White & Collocott, 1984) suite à une analyse des données thermodynamiques disponibles dans la littérature permettent de voir l'évolution réelle de la capacité calorifique du cuivre en fonction de la température. Les hypothèses liées au calcul de l'énergie cinétique du système (tous les modes de vibration des phonons ont été activés) mènent à l'impossibilité de modéliser les effets harmoniques présents à basse température. On ne peut donc pas modéliser de solutions convenablement en dessous de la température de Debye.

En conclusion, le tableau donné à l'Annexe 1 résume les propriétés thermodynamiques, physiques et structurales utilisées dans ce travail que l'on peut obtenir par des simulations atomistiques classiques ou quantiques à 0K ou en fonction de la température.

1.2 Thermodynamique des solutions

Nous avons vu à la section précédente comment il est possible de prédire le comportement thermodynamique et mécanique d'un matériau monophasique à partir de calculs *ab initio* et de techniques de simulations numériques faisant intervenir la définition de potentiels interatomiques. Bien que ces techniques revêtent un fort potentiel prédictif, l'application de ces dernières à la modélisation de matériaux multiphasiques constitués de plusieurs espèces chimiques nécessite l'usage d'une grande puissance de calcul informatique (utilisation de « super-ordinateurs »). De plus, les grandeurs thermodynamiques obtenues à partir de l'étude statistique des simulations numériques sont généralement sujettes à une erreur limitant la précision des prédictions pouvant être réalisées à partir de ces propriétés. De plus, les boîtes de simulation typiques utilisées lors de la réalisation de calculs de dynamique moléculaire ou de simulation Monte Carlo sont souvent d'ordre nanoscopique, ce qui peut potentiellement limiter l'applicabilité de ces calculs à l'échelle macroscopique.

Il est donc d'une importance capitale de pouvoir développer des outils qui permettent aux ingénieurs et aux scientifiques de prévoir et comprendre rapidement, et ce pour une grande variété de conditions de température, de composition et de pression, les phénomènes chimiques complexes survenant dans divers procédés. La thermodynamique classique permet de répondre à ces besoins. En effet, le paramétrage de divers modèles thermodynamiques décrivant le comportement énergétique de différentes phases effectué à partir de la collecte, de l'analyse et du lissage de données expérimentales et de résultats théoriques permet ultimement de réaliser des calculs d'équilibres complexes où des dizaines de phases sont potentiellement présentes simultanément à un coût informatique minime. Ces calculs d'équilibre sont réalisés à partir de la résolution d'un problème mathématique de minimisation sous contraintes (température, pression, composition, activité, etc.) faite grâce à une technique d'identification du minimum global de la fonction thermodynamique considérée. Cette section permettra de présenter les différents modèles thermodynamiques utilisés afin de décrire le comportement énergétique de diverses phases. Une emphase particulière sera évidemment mise sur la présentation des modèles utilisés

pour représenter les solutions métalliques solides présentant des transformations ordre/désordre ainsi que les solutions métalliques liquides.

1.2.1 Modèle de solution solide de type Bragg et Williams

Un phénomène physique important survenant dans les solutions solides présentant de fortes interactions énergétiques entre les espèces chimiques constituant cette dernière est l'établissement d'un ordre chimique à longue distance (appelé en anglais *Long range order* ou LRO). Pour décrire ce phénomène d'un point de vue statistique, il incombe de définir un minimum de deux sous-réseaux sur lesquels les diverses espèces chimiques peuvent potentiellement se substituer. L'utilisation d'un réseau unique pour décrire la structure interne de la solution empêche **forcément** la description du phénomène de LRO puisque la probabilité de retrouver une espèce chimique sur ce réseau est égale à la composition nominale de la solution considérée (aucun LRO). Ce constat est important puisqu'il aura un impact **direct,** principalement sur l'aspect configurationnel de la solution, sur les calculs réalisés avec le modèle quasichimique modifié avec approximation de pairs proposé par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) présenté à la section 1.2.6 pour les solutions métalliques liquides.

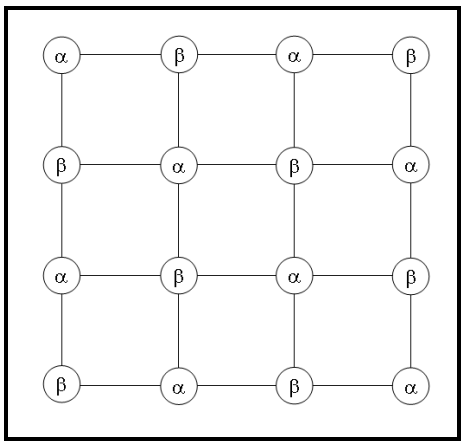


Figure 1-4: Représentation schématique d'un réseau périodique carré simple à deux dimensions

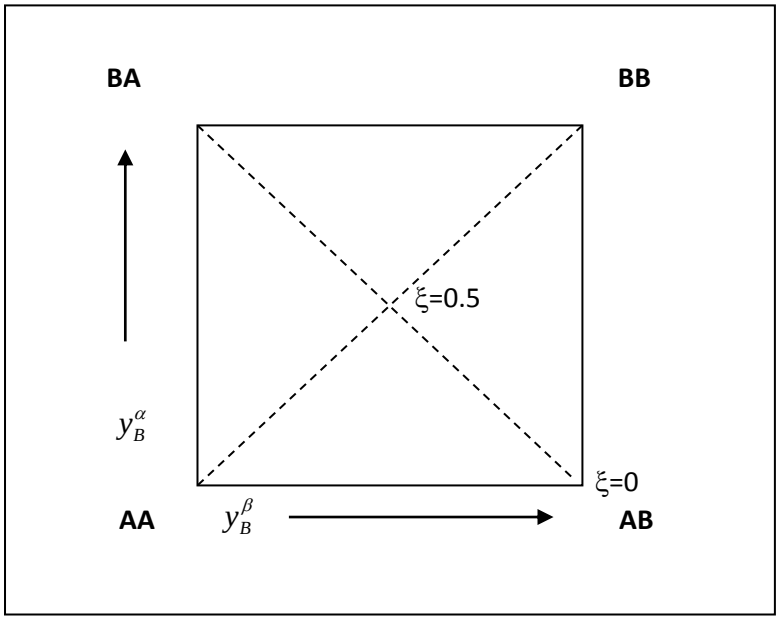


Figure 1-5: Représentation schématique de l'ordre à longue distance d'une solution solide binaire A-B à deux sous-réseaux $(A,B)_{\alpha}(A,B)_{\beta}$.

La présente section permet de construire un modèle simple de solution solide pour un système binaire A-B de composition équimolaire permettant de décrire le phénomène d'ordonnancement à longue distance. Pour ce faire, supposons que la solution soit décrite par un réseau périodique contenant deux sous-réseaux ou sites distincts, à savoir les sites α et les sites β. La structure de référence stable de ce système est la structure AB pour laquelle tous les sites α sont occupés par des atomes de A et tous les sites β sont occupés par des atomes de B. La deuxième hypothèse concerne le voisinage de chaque site. Il est en effet considéré que chaque site α n'est entouré que de sites β et vice versa. En deux dimensions, il s'agit en fait d'un réseau carré simple où la coordinance *z* de chaque site est égale à 4. La représentation de ce réseau bidimensionnel est présentée à la Figure 1-4. La Figure 1-5 montre quant à elle une représentation schématique des ordonnancements potentiels de la solution ainsi modélisée. Quatre cas limites décrivant les ordonnancements chimiques potentiels de cette solution sont présentés sur cette figure. Il s'agit des ordonnancements suivants : AA, AB, BA, BB.

On peut dès lors caractériser le LRO de deux façons, de manière implicite par l'étude de l'évolution de la fraction molaire y_i^j de chaque espèce *i* sur le site *j* (ce cas sera traité à la section 1.2.3 traitant du « *Compound Energy Formalism* ») ou de manière directe grâce à l'introduction d'un paramètre de désordre dénoté ξ. Le paramètre ξ permet de décrire le degré de désordre à longue distance présent dans la solution. Lorsque $\xi = 0$, la solution solide est parfaitement ordonnée (tous les sites α sont occupés par des atomes de A et tous les sites β sont occupés par des atomes de B). À l'opposé, quand $\xi = 0.5$, le désordre à l'intérieur de la solution est maximal et la probabilité de trouver une espèce chimique sur un site donné est égale à la fraction molaire de la solution considérée.

Le paramètre ξ permet dès lors de définir l'entropie molaire configurationnelle de mélange liée à la solution solide de la façon suivante :

$$s = -2R\left[\xi\ln(\xi) + (1-\xi)\ln(1-\xi)\right] \tag{1.138}$$

L'énergie molaire interne de la solution solide u_{int} est quant à elle simplement décrite à partir des énergies internes g_{ij}^0 des paires *ij* de premiers voisins et du paramètre de désordre ξ :

$$u_{\text{int}} = \xi^2 \cdot g_{BA}^0 + (1-\xi)^2 \cdot g_{AB}^0 + (1-\xi)\cdot\xi\cdot g_{BB}^0 + \xi\cdot(1-\xi)\cdot g_{AA}^0 \tag{1.139}$$

L'ordonnancement à courte distance (désigné *short range order* ou SRO) n'étant absolument pas pris en compte dans le présent traitement statistique de la solution solide, on évalue facilement la probabilité d'occurrence d'une paire donnée à partir du paramètre de désordre comme il est possible de le voir à l'équation (1.139). À noter que la constante *z* associée à la coordinance de chaque site est « absorbée » dans les diverses expressions de g_{ij}^0. L'énergie molaire de Gibbs de la solution solide peut alors être définie :

$$\begin{aligned} g = {} & \xi^2 \cdot g_{BA}^0 + (1-\xi)^2 \cdot g_{AB}^0 + (1-\xi)\cdot\xi\cdot g_{BB}^0 + \xi\cdot(1-\xi)\cdot g_{AA}^0 \\ & + 2RT\left[\xi\ln(\xi) + (1-\xi)\ln(1-\xi)\right] \end{aligned} \tag{1.140}$$

Le paramètre de désordre, pour des conditions d'équilibre données, peut être évalué en minimisant l'énergie de Gibbs de la solution solide. La condition nécessaire d'ordre 1 pour identifier un minimum local de ce problème de minimisation s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial g}{\partial \xi} = 0$$
$$2\xi g_{BA}^{0} - 2(1-\xi) g_{AB}^{0} + (1-2\xi) g_{BB}^{0} + (1-2\xi) g_{AA}^{0} + 2RT \ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) = 0 \quad (1.141)$$

Dans le cas particulier où :

$$g_{AA}^{0} = g_{BB}^{0} = 0 \quad (1.142)$$

$$g_{AB}^{0} = g_{BA}^{0} \quad (1.143)$$

on peut alors exprimer le degré de désordre dans la solution solide en résolvant simplement l'expression mathématique suivante:

$$\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) = \exp\left[\frac{-g_{AB}^{0}(2\xi-1)}{RT}\right] \quad (1.144)$$

Le phénomène critique de transformation ordre/désordre induit par le modèle présenté dans cette section apparaît à une température T_{Tr} pour laquelle $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} = 0\right)_{\xi=0.5}$, c'est-à-dire la température à partir de laquelle la solution en $\xi = 0.5$ (solution désordonnée ne présentant pas de LRO) devient le minimum de la fonction (1.140), soit :

$$T_{Tr} = \frac{-g_{AB}^{0}}{2R} \quad (1.145)$$

La Figure 1-6 présente un exemple d'application du modèle de solution solide présenté dans cette section pour une valeur du terme énergétique dans l'équation (1.140) égale à $g_{AB}^{0} = -4000R$. Selon l'équation (1.145), la température de transformation ordre/désordre de cette solution sera égale à 2000K. On remarque sur cette figure que la solution désordonnée, soit la solution à $\xi = 0.5$, est toujours un extremum de la fonction d'énergie de Gibbs définie par ce modèle. En effet, la fonction d'énergie de Gibbs est parfaitement symétrique dû à l'hypothèse de travail (1.143). Au-dessus de la température critique, l'extremum associé à la solution désordonnée devient un minimum de la fonction. Il est important de se rappeler qu'il est toujours possible de calculer l'extremum associé à la solution solide désordonnée ne présentant pas d'ordonnancement à longue distance, bien que cet extremum ne représente pas nécessairement le minimum de la

fonction d'énergie de Gibbs de la solution. Ce constat est important puisque des modèles thermodynamiques développés pour décrire le comportement thermodynamique de solutions liquides peuvent être construits à partir d'hypothèses de travail similaires liées à la périodicité d'un réseau multidimensionnel et pour lequel on suppose l'ordonnancement à longue distance comme nul. Ce cas sera traité dans la section 1.2.2 portant sur le modèle quasichimique général expliqué en détails par Yang (Yang, 1945). À noter que le traitement mathématique présenté dans cette section est similaire et tout à fait équivalent au travail de Bragg et Williams (Bragg & Williams, 1934, 1935).

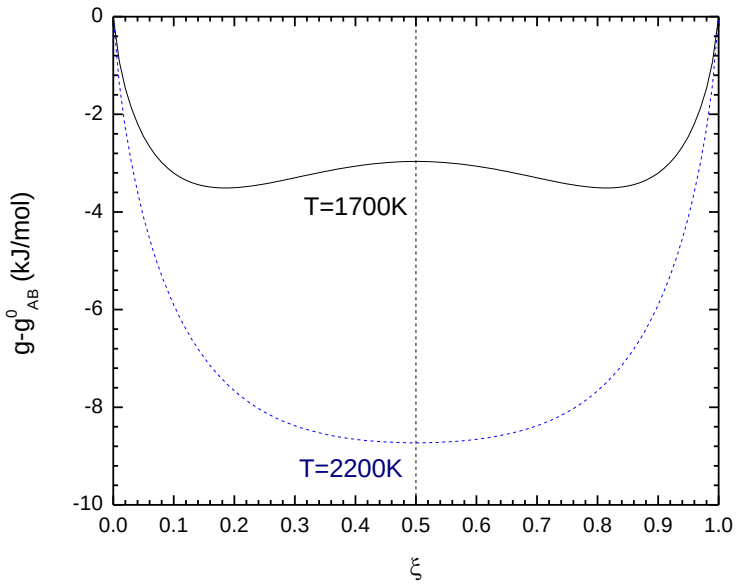


Figure 1-6: Évolution de $g - g_{AB}^{0}$ en fonction du paramètre de désordre à longue distance ξ.

1.2.2 Formalisme original du modèle quasichimique généralisé

Tout comme dans le travail de Bragg et Williams (Bragg & Williams, 1934, 1935), le formalisme du modèle quasichimique généralisé présenté par Yang (Yang, 1945) est construit à partir de la définition d'un réseau multidimensionnel tel que présenté à la Figure 1-4 où deux types de sites sont identifiés : les sites α et les sites β. La probabilité de présence d'un atome B sur un site α, ou similairement la probabilité de présence d'un atome A sur un site β, est égale à

ω. Il incombe par ailleurs de rappeler au lecteur que les travaux originaux d'Ising (Ising, 1925) sur la modélisation du ferromagnétisme par considération d'interactions spin-spin premiers voisins permettent de décrire l'ordonnancement à courte distance uniquement dans le cas d'une représentation en chaîne (réseau périodique unidimensionnel) de la solution étudiée. Pour obtenir un effet collectif des interactions spin-spin premiers voisins sur le comportement magnétique d'un matériau, il faut nécessairement traiter la solution solide comme un réseau périodique à au moins deux dimensions. Supposons encore une fois que la solution solide traitée consiste en un mélange équimolaire A-B présentant N_1 moles de A et N_1 moles de B. La stratégie utilisée derrière la construction du modèle quasichimique général nécessite également l'introduction de la fonction de partition *Z*. L'idée principale derrière le traitement statistique de la méthode quasichimique consiste à exprimer l'énergie interne moyenne totale du système $\overline{E}(\omega,T)$ en utilisant la fonction de partition :

$$\overline{E}(\omega,T) = k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \tag{1.146}$$

La fonction de partition ne pouvant pas être exprimée exactement de manière analytique en fonction de la température, on approxime cette dernière en constatant tout d'abord qu'une expression exacte peut être définie lorsque la température tend vers une valeur infinie :

$$\mathrm{Z}(\mathrm{T}\to\infty) = \left[\frac{\mathrm{N}_1!}{(\mathrm{N}_1\omega)!(\mathrm{N}_1-\mathrm{N}_1\omega)!}\right]^2 \tag{1.147}$$

Le logarithme naturel de la fonction de partition peut alors être exprimé de la façon suivante en incorporant l'équation (1.147) dans l'équation(1.146) :

$$\ln(Z) = \ln\left[\left(\frac{N_1!}{(N_1\omega)!(N_1-N_1\omega)!}\right)^2\right] + \int_{\infty}^{T} \frac{1}{k_B T^2}\overline{E}(\omega,T)dT \tag{1.148}$$

L'idée originalement proposée par Fowler et Guggenheim (Fowler & Guggenheim, 1940) consiste alors à estimer l'intégrale de l'équation (1.148). Pour ce faire, on commence par définir les divers bilans de matière à considérer dans la définition de la solution pour laquelle zN_1 paires premiers voisins sont présentes :

$$\mathrm{n}_{\mathrm{BA}} + \mathrm{n}_{\mathrm{BB}} + \mathrm{n}_{\mathrm{AA}} + \mathrm{n}_{\mathrm{AB}} = \mathrm{zN}_1 \tag{1.149}$$

$$n_{AA} + n_{BA} = zN_1\omega \tag{1.150}$$

$$n_{BB} + n_{BA} = zN_1\omega \tag{1.151}$$

Dans les équations précédentes, n_{ij} représente le nombre de paires formées entre un atome de type *i* sur un site α et un atome de type *j* sur un site β. En ne considérant que l'énergie interne V_{ij} induite par les paires d'atomes premiers voisins *ij* dans la solution ainsi modélisée, on peut alors exprimer la valeur de l'énergie interne *E* d'une configuration donnée de cette solution comme étant :

$$\mathrm{E} = \mathrm{n_{BA}V_{BA}} + \mathrm{n_{BB}V_{BB}} + \mathrm{n_{AA}V_{AA}} + \mathrm{n_{AB}V_{AB}} \tag{1.152}$$

On considère alors l'interaction entre atomes premiers voisins comme étant non directionnelle, c'est-à-dire que l'on suppose que $V_{AB} = V_{BA}$. À une température différente de 0K, plusieurs configurations différentes permettent d'atteindre une même énergie interne de la solution. On peut donc relier la quantité moyenne de paires *ij*, soit la variable $\langle n_{ij} \rangle$, à son énergie interne grâce à l'introduction de paramètres de Legendre (paramètres ξ, μ, ν) :

$$\langle n_{AB} \rangle = \xi \exp\left[\frac{-V_{AB}}{k_B T}\right] \tag{1.153}$$

$$\langle n_{AA} \rangle = \xi\nu \exp\left[\frac{-V_{AA}}{k_B T}\right] \tag{1.154}$$

$$\langle n_{BB} \rangle = \xi\mu \exp\left[\frac{-V_{BB}}{k_B T}\right] \tag{1.155}$$

$$\langle n_{BA} \rangle = \xi\mu\nu \exp\left[\frac{-V_{AB}}{k_B T}\right] \tag{1.156}$$

L'équation maîtresse du modèle de Fowler et Guggenheim (Fowler & Guggenheim, 1940) peut alors être obtenue en combinant les équations (1.153-1.156) :

$$\frac{\langle n_{AB} \rangle \cdot \langle n_{BA} \rangle}{\langle n_{AA} \rangle \cdot \langle n_{BB} \rangle} = \exp\left[\frac{V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}}{k_B T}\right] \tag{1.157}$$

Le logarithme naturel de la fonction de partition peut maintenant être exprimé en fonction du nombre moyen de chaque paire définie précédemment :

$$\begin{aligned}\ln(Z) &= \varphi \\ &= \xi \exp\left[\frac{-V_{AB}}{k_B T}\right] + \xi\nu \exp\left[\frac{-V_{AA}}{k_B T}\right] + \xi\mu \exp\left[\frac{-V_{BB}}{k_B T}\right] + \xi\nu\mu \exp\left[\frac{-V_{AB}}{k_B T}\right]\end{aligned} \tag{1.158}$$

En combinant les expressions (1.149-1.151; 1.153-1.156) dans l'équation (1.158), on peut définir les fonctions de Legendre suivantes :

$$\xi \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = zN_1 \tag{1.159}$$

$$\mu \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} = zN_1\omega \tag{1.160}$$

$$\nu \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = zN_1\omega \tag{1.161}$$

La transformée de Legendre ψ de l'équation (1.158) s'écrit donc comme suit:

$$\psi = \varphi - zN_1 \ln \xi - zN_1\omega \ln \mu - zN_1\omega \ln \nu \tag{1.162}$$

On sait aussi que:

$$\frac{\partial \psi}{\partial T} = \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}\overline{E}(\omega, T) \tag{1.163}$$

L'intégrale de l'expression (1.148) peut finalement être exprimée par la fonction suivante :

$$\begin{aligned}\int_{\infty}^{T} \frac{1}{k_B T^2}\overline{E}(\omega, T)dT &= \psi(T) - \psi(\infty) \\ &= \varphi(T) - \varphi(\infty) - zN_1 \ln\left(\frac{\xi_T}{\xi_{T=\infty}}\right) - zN_1\omega \ln\left(\frac{\mu_T}{\mu_{T=\infty}}\right) - zN_1\omega \ln\left(\frac{\nu_T}{\nu_{T=\infty}}\right)\end{aligned} \tag{1.164}$$

En résolvant le système d'équations (1.149-1.151;1.153-1.156) pour une température infinie, on obtient alors la valeur des différents paramètres de Legendre à T=∞:

$$\xi_{T=\infty} = zN_1(1-\omega)^2 \tag{1.165}$$

$$\mu_{T=\infty} = \nu_{T=\infty} = \frac{\omega}{1-\omega} \tag{1.166}$$

L'énergie de Gibbs totale G de la solution solide du modèle quasichimique considérant les interactions énergétiques entre atomes premiers voisins s'écrit finalement comme suit:

$$G = -k_B T \begin{bmatrix} \ln\left[\left(\frac{N_1!}{(N_1\omega)!(N_1 - N_1\omega)!}\right)^2\right] \\ +zN_1\left[\ln\left(\frac{zN_1(1-\omega)^2}{\xi}\right) + \omega\ln\left(\frac{\omega^2}{(1-\omega)^2\mu\nu}\right)\right] \end{bmatrix} \tag{1.167}$$

ou encore de la façon suivante :

$$G = -k_B T \begin{bmatrix} zN_1\ln[zN_1] + 2(z-1)N_1\left[\omega\ln\omega + (1-\omega)\ln(1-\omega)\right] \\ -zN_1\ln\xi - zN_1\omega\ln(\mu\nu) \end{bmatrix} \tag{1.168}$$

L'équilibre thermodynamique de la solution solide est évalué en minimisant l'expression (1.168) par rapport à la variable ω. La condition nécessaire d'ordre 1 pour identifier un minimum local de ce problème de minimisation est exprimée comme suit :

$$\frac{\partial G}{\partial \omega} = 0 = -k_B T\left[2(z-1)N_1\left(\ln(\omega) - \ln(1-\omega)\right) - zN_1\ln(\mu\nu)\right] \tag{1.169}$$

Ce qui est équivalent à l'expression suivante :

$$\mu\nu = \left(\frac{\omega}{1-\omega}\right)^{\frac{2(z-1)}{z}} \tag{1.170}$$

Yang (Yang, 1945) a finalement montré comment le modèle quasichimique présenté dans cette section peut être étendu pour une solution solide présentant a sites α, b sites β et γ paires d'atomes premiers voisins. L'énergie totale de Gibbs de la solution solide est alors décrite par la fonction ci-dessous :

$$G = -\frac{z}{\gamma}N_1 k_B T \begin{bmatrix} \ln(N_1) + \left(a + b - \frac{2\gamma}{z}\right)\left[\omega\ln\omega + (1-\omega)\ln(1-\omega)\right] \\ -\ln\xi - \omega\sum_i \ln(\mu_i) \end{bmatrix} \tag{1.171}$$

La condition nécessaire d'ordre 1 pour identifier un minimum local de la fonction (1.171) s'écrit comme suit :

$$\prod_i \mu_i = \left(\frac{\omega}{1-\omega} \right)^{a+b-\left(\frac{2\gamma}{z}\right)} \tag{1.172}$$

Un modèle de quadruplet pourrait être construit de manière analogique grâce à la méthode quasichimique généralisée présentée dans cette section. Le nombre moyen de configurations $\langle q_1, q_2, q_3, q_4 \rangle$ d'un quadruplet (q_1, q_2, q_3, q_4) présentant une énergie $\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)$ serait alors exprimé comme suit :

$$\langle q_1, q_2, q_3, q_4 \rangle = \xi \cdot (\mu_1)^{q_1} \cdot (\mu_2)^{q_2} \cdot (\mu_3)^{q_3} \cdot (\mu_4)^{q_4} \cdot \exp\left[\frac{-\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)}{kT} \right] \tag{1.173}$$

Dans l'équation (1.173), q_1 représente la probabilité de trouver un atome incorrect sur le site *1* du quadruplet (q_1, q_2, q_3, q_4) considéré. Cette probabilité est égale à 0 ou 1 uniquement. Dans l'approximation du quadruplet et pour un système binaire, il y a donc 16 quadruplets à définir. L'équation (1.166) est encore utilisée pour définir la valeur des différents μ_i à une température infinie alors que le terme ξ à cette même température vaut maintenant :

$$\xi_{T=\infty} = N_1 (1-\omega)^4 \tag{1.174}$$

La fonction φ du modèle quasichimique en approximation de quadruplet vaut finalement :

$$\varphi = \sum_q \xi (\mu_1)^{q_1} (\mu_2)^{q2} (\mu_3)^{q_3} (\mu_4)^{q_4} \exp\left[\frac{-\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)}{kT} \right] \tag{1.175}$$

La généralisation du modèle quasichimique en approximation de paires (*generalized quasichemical model in pair approximation* ou GQMPA) ou de quadruplet est importante à présenter puisqu'elle permet de comprendre comment le LRO peut être modélisé à partir de cette approche. Le modèle quasichimique modifié en approximation de paires (*modified quasichemical model in pair approximation* ou MQMPA) présenté par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) est strictement équivalent au modèle qui a été présenté dans cette section lorsque les nombres de coordination du modèle sont tous égaux et ne varient pas en fonction de la structure de la solution. La seule différence entre les deux approches, lorsque les nombre de coordination sont

constants, est que Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) ne considèrent que le minimum local ne présentant pas de LRO (solution à $\omega = 0.5$). En dessous de la température critique, cette solution mathématique ne représente pas un minimum local de la solution, mais bien un maximum local. L'impact majeur de l'hypothèse émise dans l'article de Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) selon laquelle les paires A-B ne peuvent pas être distinguées des paires B-A est la possibilité de surestimer de manière considérable le niveau d'ordonnancement à courte distance (SRO). Ce point a été soulevé originalement dans la proposition de recherche du présent auteur (avril 2007). La conséquence néfaste la plus évidente de cette hypothèse est le calcul, à basse température et pour une forte interaction énergétique entre les atomes A et B, d'une entropie configurationnelle de mélange négative. Ce point a d'ailleurs été soulevé par Hillert *et al.* (Hillert, Selleby, & Sundman, 2009).

Pour valider cette affirmation, l'énergie de Gibbs d'une solution hypothétique A-B à une composition équimolaire a été évaluée à partir de l'équation du modèle quasichimique généralisé en approximation de paires (GQMPA) (équation 1.168) et à partir du modèle quasichimique modifié en approximation de paires (MQMPA) avec nombres de coordination constants (*z = 6*) présenté par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) qui sera décrit en détails à la section 1.2.6. Dans l'approche de Yang (Yang, 1945), les paramètres d'interaction énergétique suivants ont été utilisés :

$$V_{AA} = V_{BB} = 0 \tag{1.176}$$

$$V_{AB} = V_{BA} = \left(\frac{-8000}{z \cdot N_{Avogadro}} \right) calories \tag{1.177}$$

Alors que la variation d'énergie de Gibbs Δg_{AB} de la réaction quasichimique présentée dans l'article de Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) a été fixée à :

$$\Delta g_{AB} = \left(\frac{-8000}{z/2} \right) calories \tag{1.178}$$

Pour l'amplitude du paramètre énergétique présenté à l'équation (1.177), une transition ordre/désordre survient, pour un mélange équimolaire binaire, à une température de 1654K. L'énergie de Gibbs totale (base de 2 moles de solution liquide) a donc été évaluée à deux températures, soit au-dessus (T=1800K) et en dessous (T=1300K) de cette température critique.

Les Figures 1-7A et 1-7B présentent l'évolution de la variation d'énergie de Gibbs de la solution solide en fonction du paramètre de désordre ω obtenue à partir de la minimisation sous contraintes de l'équation (1.168). Sur ces figures a aussi été identifiée la valeur d'énergie de Gibbs calculée par le logiciel *FactSage* pour le modèle quasichimique modifié lorsque des nombres de coordination fixes sont utilisés.

À 1800K l'équilibre thermodynamique suivant est obtenu pour les deux modèles décrits précédemment:

$$\begin{aligned} G_{sln} &= -39034 \text{Joules} \\ X_{AA} &= X_{BB} = 0.20394 \\ X_{AB} &= X_{BA} = 0.29606 \end{aligned} \qquad (1.179)$$

À 1300K, le logiciel *FactSage* a identifié le maximum local de la fonction (1.168) comme étant l'état d'équilibre, étant donné l'impossibilité de distinguer les paires A-B des paires B-A induite par la définition même du modèle quasichimique modifié avec approximation de paires présenté par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000). L'état métastable d'équilibre suivant est donc calculé à cette température pour ce modèle :

$$\begin{aligned} G_{sln} &= -33856 \text{Joules} \\ X_{AA} &= X_{BB} = 0.18688 \\ X_{AB} &= X_{BA} = 0.31312 \end{aligned} \qquad (1.180)$$

On comprend maintenant la raison expliquant le calcul potentiel d'une entropie de mélange configurationnelle négative pour certaines conditions d'équilibre lorsque l'on utilise le modèle décrit par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) pour des solutions liquides présentant de fortes interactions énergétiques à basse température.

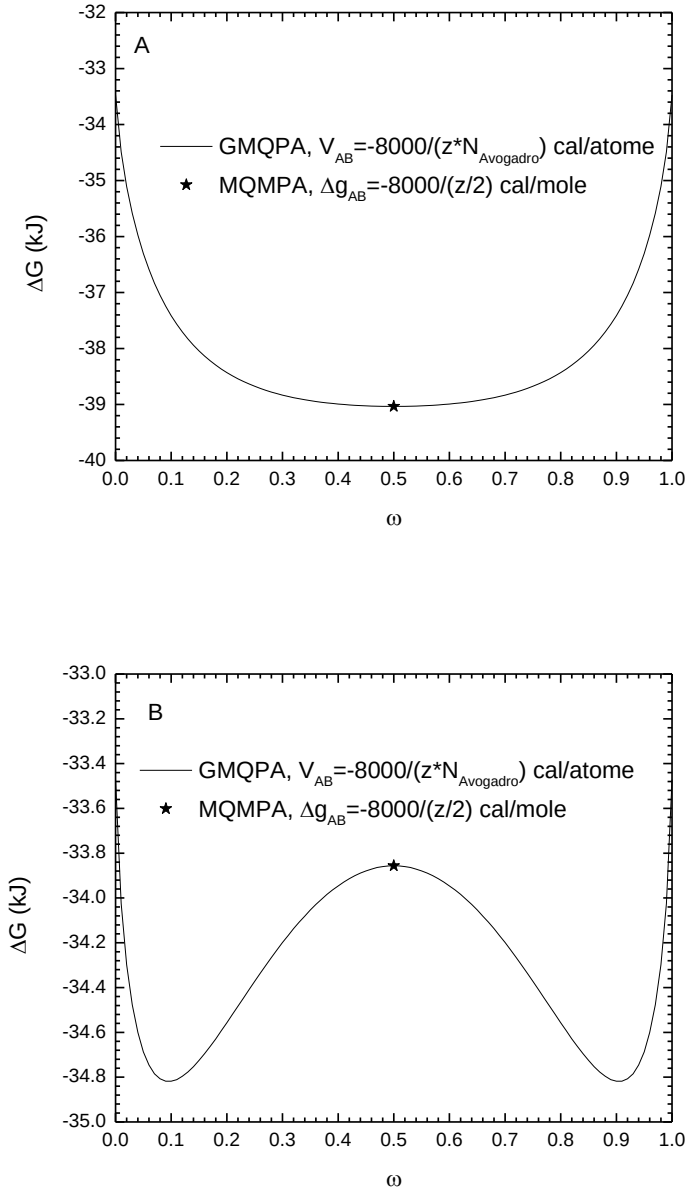


Figure 1-7: Évolution de la variation d'énergie libre de Gibbs d'une solution (réf. : Éléments purs aux températures étudiées) hypothétique A-B en fonction du paramètre ω à A) 1800K B) 1300K.

1.2.3 *« Compound energy formalism »* ou CEF

Dans la majorité des études thermodynamiques de type *CALPHAD* décrivant le comportement thermodynamique de solutions solides est utilisé le « *compound energy formalism*» ou CEF

décrit en détails par Hillert (Hillert, 2001). Comme il a été mentionné à la section 1.2.1, le LRO peut être introduit indirectement dans la fonction mathématique décrivant le comportement thermodynamique d'une solution solide en considérant la fraction molaire y_i^j de chaque espèce *i* sur le sous-réseau *j*. Comme son nom l'indique, le CEF est un formalisme permettant de décrire une solution grâce à la définition potentielle de plusieurs sites ou sous-réseaux et de paramètres d'excès. L'expression générale du CEF est obtenue en supposant premièrement que le mélange des différentes espèces admissibles sur un sous-réseau donné se fait de manière aléatoire. Il n'est donc pas possible de décrire explicitement le SRO avec le CEF conventionnel ce qui constitue, comme nous le verrons plus loin dans cette section, l'une des limitations importantes de ce formalisme.

Décrivons maintenant l'énergie molaire de Gibbs obtenue à partir du CEF pour une solution solide binaire A-B pour laquelle deux sites différents sont considérés (site α et site β) tout comme à la section 1.2.1. Pour ce faire, introduisons également le ratio de sites *P/Q* décrivant le ratio entre le nombre *P* de sites α et le nombre *Q* de sites β. Selon le formalisme utilisé par Hillert (Hillert, 2001), une telle solution est dénotée par l'expression suivante : $(A,B)_P(A,B)_Q$. Il est donc supposé que les deux espèces chimiques *A* et *B* peuvent se substituer sur les deux sites qui ont été définis précédemment. L'expression de l'énergie molaire de Gibbs de cette solution s'écrit donc comme suit :

$$\begin{aligned} g = {} & y_A^\alpha y_A^\beta g_{A:A}^0 + y_A^\alpha y_B^\beta g_{A:B}^0 + y_B^\alpha y_A^\beta g_{B:A}^0 + y_B^\alpha y_B^\beta g_{B:B}^0 \\ & + RT\left(P\sum_i y_i^\alpha \ln\left(y_i^\alpha\right) + Q\sum_i y_i^\beta \ln\left(y_i^\beta\right)\right) + g^E \end{aligned} \tag{1.181}$$

Dans l'équation (1.181), l'expression générale $g_{X:Y}^0$ représente l'énergie molaire standard de Gibbs du composé « *end-member* » X_PY_Q alors que g^E représente la fonction d'énergie molaire d'excès pouvant être potentiellement introduite. On note également dans cette même équation la présence de l'entropie molaire configurationnelle de mélange idéal pour chaque site de la solution pondérée par le nombre de sites respectif. L'état d'équilibre thermodynamique de cette solution est obtenu en minimisant l'équation (1.181) par rapport aux variables décrivant les fractions molaires d'occupation des différents sites. La condition nécessaire d'ordre 1 pour définir son minimum s'écrit alors comme suit :

$$\frac{\partial g}{\partial y_A^\alpha} = \frac{\partial g}{\partial y_A^\beta} = \frac{\partial g}{\partial y_B^\alpha} = \frac{\partial g}{\partial y_B^\beta} = 0 \tag{1.182}$$

Les contraintes suivantes doivent quant à elles être respectées lors de la minimisation si l'on considère que la composition de la solution est constante :

$$Pdy_A^\alpha = -Pdy_B^\alpha = -Qdy_A^\beta = Qdy_B^\beta \tag{1.183}$$

Pour une solution complètement désordonnée, la fraction molaire d'une espèce chimique *i* sur un site donné (probabilité d'occurrence) est égale à la fraction molaire globale de l'espèce du système considéré, soit X_i. Pour une solution désordonnée, les équations suivantes sont alors définies :

$$y_A^\alpha = y_A^\beta = X_A \tag{1.184}$$

$$y_B^\alpha = y_B^\beta = X_B \tag{1.185}$$

En utilisant les expressions (1.182-1.185) pour exprimer la condition nécessaire d'ordre 1 pour la variable y_A^α, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} Q\frac{\partial g}{\partial y_A^\alpha} &= (Q-P)X_A g_{A:A}^0 + \left(QX_B + PX_A\right)g_{A:B}^0 \\ &\quad -\left(QX_A + PX_B\right)g_{B:A}^0 - (Q-P)X_B g_{B:B}^0 = 0 \end{aligned} \tag{1.186}$$

Deux conditions sont donc nécessaires selon l'équation (1.186) pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique d'une solution désordonnée :

$$(Q-P)g_{A:A}^0 + Pg_{A:B}^0 - Qg_{B:A}^0 = 0 \tag{1.187}$$

$$Qg_{A:B}^0 - Pg_{B:A}^0 - \left(Q-P\right)g_{B:B}^0 = 0 \tag{1.188}$$

Il faut donc, selon les équations (1.187) et (1.188), que les énergies molaires standard de Gibbs des composés « *end-members* » A_PB_Q et B_PA_Q soient <u>exactement</u> les moyennes pondérées des énergies des composés purs A_PA_Q et B_PB_Q pour que cette solution désordonnée soit stable. Par contre, pour une solution solide où $P = Q$, une seule condition est alors nécessaire pour que la solution désordonnée soit le minimum de la fonction définie par l'équation (1.181) :

$$g_{A:B}^0 = g_{B:A}^0 \tag{1.189}$$

Si l'équation (1.189) est satisfaite, il est alors possible d'évaluer une température critique de transformation ordre/désordre tout comme pour les modèles précédents. Pour une solution solide A-B équimolaire, on trouve une température critique égale à celle obtenue pour le modèle Bragg-Williams (Bragg & Williams, 1934, 1935) :

$$T_{Tr} = \frac{g^0_{A:A} + g^0_{B:B} - 2g^0_{A:B}}{4R} \qquad (1.190)$$

Comme il est indiqué par Hillert (Hillert, 2001), il est possible d'obtenir une transformation ordre/désordre même si le critère (1.189) n'est pas satisfait dans le cas où $P = Q$ par exemple. Pour ce faire, il est nécessaire d'introduire des paramètres d'excès fonction des différentes fractions molaires d'occupation de sites. Cette idée a été reprise par Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998) dans leur modélisation thermodynamique de la solution solide binaire Au-Cu de type cubique à faces centrées (CFC) réalisée à partir du CEF. Ces auteurs ont modélisé la solution solide CFC à partir d'un modèle à quatre sous-réseaux sur lesquels peuvent se substituer les atomes de Au et de Cu. Un tel formalisme permet de modéliser les trois compositions d'ordonnancement de la solution solide Au-Cu CFC : Au_3Cu-$L1_2$, AuCu-$L1_0$ et $AuCu_3$-$L1_2$. Le diagramme de phase Au-Cu résultant de l'optimisation thermodynamique de ces auteurs est présenté à la Figure 1-8.

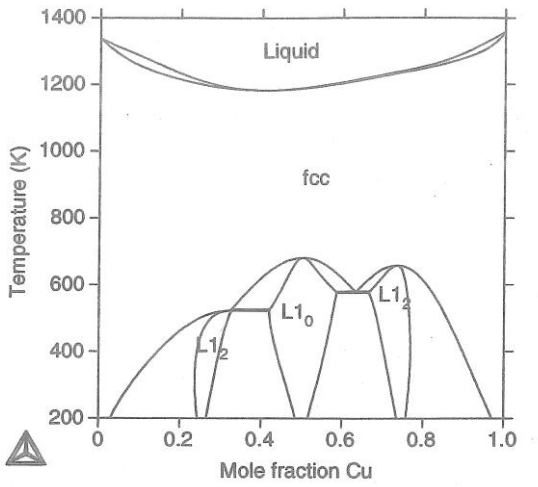


Figure 1-8: Diagramme de phase calculé à partir de l'optimisation thermodynamique du système Au-Cu réalisée par Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998)[2]

L'expression molaire générale d'excès d'énergie de Gibbs utilisée par ces auteurs contient deux types de paramètres comme il est possible de le voir dans l'équation ci-dessous :

$$g^E = \sum_{i_1}\sum_{i_2}\sum_{j}\sum_{k}\sum_{l} y_{i_1}^r y_{i_2}^r y_j^s y_k^t y_l^u L_{i_1,i_2:j:k:l} + ... + \sum_{i_1}\sum_{i_2}\sum_{j_1}\sum_{j_2}\sum_{k}\sum_{l} y_{i_1}^r y_{i_2}^r y_{j_1}^s y_{j_2}^s y_k^t y_l^u L_{i_1,i_2:j_1,j_2:k:l} + ... \quad (1.191)$$

Avec

$$L = A + BT + CT\ln T + ... \quad (1.192)$$

Le premier type de paramètre d'excès de l'équation (1.191) est appelé type régulier puisqu'il fait intervenir une énergie d'interaction entre l'espèce chimique i_1 et l'espèce chimique i_2 qui sont présentes sur le même sous-réseau r. Les auteurs de cette étude ont interprété ce type de paramètre d'excès comme étant l'effet énergétique induit par les espèces chimiques avoisinantes (ces espèces sont présentes sur les sites s, t et u respectivement) sur des paires second voisins. Il s'agit en fait du type de paramètre d'excès permettant d'induire une transformation ordre/désordre dans le CEF. Le deuxième type de paramètre d'excès est appelé type réciproque et

[2] Figure tirée de l'article de Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998).

permet d'approximer le phénomène d'ordonnancement à courte distance comme présenté par Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998) dans l'annexe de leur travail.

Bien que Sundman *et al.* (Sundman, et al., 1998) aient été en mesure de reproduire simultanément plusieurs données thermodynamiques liées au système Au-Cu pour la phase liquide et la phase solide, ces auteurs ont tout de même indiqué clairement les limites importantes de leur approche de modélisation thermodynamique de la phase solide CFC basée sur le CEF. En effet, il a été souligné que le CEF, même après introduction des paramètres d'excès représentés de manière générale par l'expression (1.191), n'est pas en mesure de bien décrire le comportement thermodynamique des solutions solides près des températures critiques où les phénomènes d'ordonnancement à longue et courte distances sont importants. L'incapacité du CEF à bien décrire l'entropie configurationnelle de mélange a donc été identifiée comme une limite importante de modélisation thermodynamique de la solution solide CFC du système Au-Cu. Ces auteurs ont finalement souligné l'importance de tenir compte de manière explicite du phénomène d'ordonnancement à courte distance dans les nouvelles descriptions thermodynamiques de type CALPHAD à venir des solutions solides présentant des transformations ordre/désordre. À noter que ce besoin essentiel de décrire explicitement le SRO dans un modèle thermodynamique de solution solide consiste en un objectif principal du présent travail de recherche qui sera énoncé au chapitre 2.

1.2.4 Introduction à la technique CVM

La notion de nombre de coordination a été introduite à la section 1.2.2 lorsque le formalisme original du modèle quasichimique généralisé a été présenté. Le nombre de coordination z d'un atome ou constituant dans une solution permet d'étendre le modèle d'Ising à plus d'une dimension lorsque $z > 2$. Il est alors possible d'induire des effets d'ordonnancement à longue distance dans la solution à condition que les interactions énergétiques entre les divers constituants de la solution soient suffisamment importantes. Comme il a été prouvé par Yang (Yang, 1945), le formalisme du modèle quasichimique généralisé approxime d'une manière simple les diverses propriétés thermodynamiques de la solution solide représentée par le modèle de Bethe (Bethe, 1935) qui est à l'origine de la technique appelée « *cluster variation method* » ou CVM présentée en détails par Kikuchi (Kikuchi, 1951).

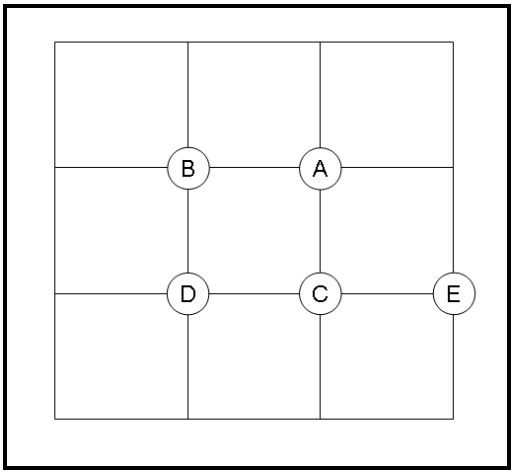


Figure 1-9: Représentation schématique d'un réseau bidimensionnel carré simple

Pour bien comprendre l'approche privilégiée dans la construction de la fonction d'énergie libre d'Helmholtz (ou de manière équivalente l'énergie de Gibbs) de la solution solide à partir de la technique CVM, il a été convenu de rappeler comment ont été obtenus les résultats de Bethe pour un réseau carré simple. Ce réseau carré simple est présenté à la Figure 1-9. Afin d'utiliser la même notation que dans l'article original de Kikuchi (Kikuchi, 1951), on considère dans cette section la présence d'atomes de type *1* et de type *2* dans la solution solide. Kikuchi (Kikuchi, 1951) présente tout d'abord l'approche de Bethe (Bethe, 1935) en introduisant la variable *L* dénotant le nombre total de configurations distinctes respectant toutes les contraintes pouvant être générées à partir du réseau carré simple constitué d'un total de *M* sites. À noter que cinq sites distincts ont été identifiés à la Figure 1-9. Il s'agit des sites *A*, *B*, *C*, *D*, et *E*. Il s'agit ensuite d'évaluer le nombre de façons différentes λ de placer un atome de type *1* sur le site *A* par rapport à l'atome situé sur le site *B* de manière à ce que les paires formées par les sites *B*-*A* aient une bonne distribution, et ce indépendamment des paires formées par les sites *C*-*A* par exemple. Pour évaluer ce nombre, on suppose que tous les sites qui ont été remplis jusqu'au site *B* permettent de respecter complètement les différentes contraintes associées aux probabilités de paires Y_{ij} et aux probabilités d'atomes X_i, soient :

$$X_1 = Y_{1-1} + Y_{1-2} \tag{1.193}$$

$$X_2 = Y_{2-2} + Y_{1-2} \tag{1.194}$$

Pour obtenir les équations (1.193) et (1.194), il a été considéré que l'énergie d'interaction de la paire 1-2 est la même que celle de la paire 2-1. Il en sera de même pour toutes les autres entités considérées dans cette section, c'est-à-dire que les entités symétriques de même composition ont toujours la même énergie de cohésion. Si l'on respecte les contraintes (1.193) et (1.194) au site *B*, il y a donc X_1L sites de *B* occupés par des atomes de type *1* dans l'ensemble de configurations considéré. On peut donc choisir au hasard $Y_{1\text{-}1}L$ sites de A occupés par des atomes de type *1*; le reste des sites de A, soit $Y_{1\text{-}2}L$, devant être nécessairement occupés par des atomes de type *2*. Le nombre de configurations possibles associé à la présence d'atomes de type *1* sur le site *A* est donc égale à :

$$\lambda_1 = \frac{(X_1 L)!}{\left[(Y_{1-1}L)!(Y_{1-2}L)!\right]} \tag{1.195}$$

De manière analogique, le nombre de configurations possibles associé à la présence d'atomes de type *2* sur le site A est égale à :

$$\lambda_2 = \frac{(X_2 L)!}{\left[(Y_{2-2}L)!(Y_{1-2}L)!\right]} \tag{1.196}$$

Le nombre de configurations possibles total λ afin de remplir le site *A* étant égale à :

$$\lambda = \frac{(X_1 L)!(X_2 L)!}{\left[(Y_{1-1}L)!\left((Y_{1-2}L)!\right)^2 (Y_{2-2}L)!\right]} \tag{1.197}$$

Ou de manière simplifiée :

$$\lambda = \frac{X_L}{Y_L} \tag{1.198}$$

Avec

$$X_L \equiv \prod_{i=1}^{2} (X_i L)! \tag{1.199}$$

$$Y_L \equiv \prod_{i=1}^{3} \left[(Y_i L)!\right]^{\beta_i} \tag{1.200a}$$

$$Y_1 \equiv Y_{1-1}, Y_2 \equiv Y_{1-2}, Y_3 \equiv Y_{2-2} \tag{1.200b}$$

Dans l'équation (1.200a), le paramètre β_i représente la multiplicité de l'entité (dans ce cas la paire) *i*. Dans cette approximation de paire, $\beta_{1-2} = 2$ puisque la probabilité d'occurrence de la paire 1-2 est la même que celle de la paire 2-1. En utilisant l'expression (1.198), il est tout à fait improbable que la paire formée par les sites C-A ait une bonne distribution puisqu'aucune condition particulière n'a été prise en compte à cet effet. Takagi (Takagi, 1941) a donc proposé une fonction Γ permettant d'estimer la probabilité que la paire C-A ait la bonne distribution considérant l'équation (1.198) :

$$\Gamma = \frac{\mathrm{X_L}}{\mathrm{Y_L}} \cdot \frac{\mathrm{X_L}}{\mathrm{L!}} = \frac{\left(\mathrm{X_L}\right)^2}{\mathrm{Y_L L!}} \tag{1.201}$$

On approxime finalement le nombre total de façons possibles de remplir le site A pour lesquelles il y a une bonne distribution des paires B-A et C-A simultanément en multipliant l'équation (1.198) et l'équation (1.201) :

$$\Omega_L \approx \lambda\Gamma = \frac{\left(X_L\right)^3}{\left(Y_L\right)^2 L!} \tag{1.202}$$

Le même raisonnement peut donc être fait sur les *M* sites de la structure considérée. Il y a donc un ensemble de $\left(\Omega_L\right)^M$ configurations différentes permettant de remplir adéquatement les sites du réseau carré simple présenté à la Figure 1-9. Le nombre de configurations d'un système donné est donc évalué en prenant la racine $\mathrm{L^{ième}}$ de l'ensemble de configurations $\left(\Omega_L\right)^M$. L'entropie configurationnelle de mélange de la solution est décrite de façon générale par l'équation suivante :

$$S = k_B \ln\left[\left(\Omega_L\right)^{\frac{M}{L}}\right] \tag{1.203}$$

La première approximation de Bethe (approximation de paire) présentée précédemment peut être améliorée considérablement en considérant une entité plus grande que la paire afin de décrire le réseau carré simple de la Figure 1-9. Kramers et Wannier (Kramers & Wannier, 1941) ont donc considéré le quadruplet comme entité constituante permettant de décrire l'entropie configurationnelle de cette solution bidimensionnelle. En plus des paires et des quadruplets, l'approche de Kramers et Wannier (Kramers & Wannier, 1941) considère la présence d'angles.

L'idée de cette approche est donc dans un premier temps de déterminer le nombre de façons possibles de placer un atome donné sur le site A, considérant que l'angle BDC ait une bonne distribution, de manière à ce que le quadruplet ABDC présente lui aussi une bonne distribution (respect des contraintes du système). Ce nombre de configurations est décrit par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{W_L}{Z_L} \tag{1.204}$$

Avec

$$W_L \equiv \prod_{i=1}^{6} (W_i L)!^{\delta_i} \tag{1.205}$$

$$\mathrm{Z_L} = \prod_{\mathrm{i=1}}^{6} (\mathrm{Z_i L})!^{\gamma_i} \tag{1.206}$$

Dans les équations précédentes, la probabilité d'occurrence d'un angle *i* est définie par la variable W_i, alors que la probabilité d'occurrence d'un quadruplet *i* est définie par la variable Z_i. Dans les expressions (1.205) et (1.206) sont également introduites les variables δ_i et γ_i associées respectivement à la multiplicité des divers angles et quadruplets considérés. Dans l'approximation du quadruplet, la fonction corrective Γ permettant d'estimer la probabilité que l'angle ACE ait une bonne distribution considérant l'expression (1.204) est définie comme suit :

$$\Gamma = \frac{\mathrm{Y_L}}{\mathrm{W_L}} \cdot \frac{\mathrm{Y_L}}{\mathrm{X_L}} \tag{1.207}$$

Tout comme pour l'approximation en paires, on peut dès lors estimer le nombre de façons possibles de placer un atome sur le site A de façon à ce que le quadruplet ABDC et l'angle ACE aient simultanément une bonne distribution :

$$\Omega_L = \lambda\Gamma = \frac{(Y_L)^2}{X_L Z_L} \tag{1.208}$$

Il est intéressant de noter que les probabilités d'angles n'interviennent pas dans l'expression (1.208). En utilisant la définition de l'entropie configurationnelle de mélange (équation 1.203), on obtient, en combinant les équations (1.199), (1.200) et (1.206) à l'équation (1.208) et en

utilisant l'approximation de Stirling pour approximer le logarithme naturel de très grands nombres, la fonction suivante :

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln\left[\left(G_L\right)^{\frac{M}{L}}\right] \\ &= k_B M\left[2\sum_i \beta_i \cdot Y_i \cdot \ln\left(Y_i\right) - \sum_i X_i \cdot \ln\left(X_i\right) - \sum_i \gamma_i \cdot Z_i \cdot \ln\left(Z_i\right)\right] \end{aligned} \tag{1.209}$$

Pour compléter la description de l'énergie libre d'Helmholtz du réseau bidimensionnel carré en approximation de quadruplet, on doit définir l'énergie interne des différentes configurations en définissant l'énergie d'interaction des paires d'atomes premiers voisins qui à leur tour définiront l'énergie interne des entités plus larges. Dans le travail de Kramers et Wannier (Kramers & Wannier, 1941), la valeur de cette interaction est égale à $+\varepsilon$ pour une paire constituée d'atomes de même nature et de $-\varepsilon$ pour une paire mixte constituée d'un atome de type 1 et d'un atome de type 2. L'énergie totale interne d'une configuration donnée est donc égale à :

$$U_{\text{int}} = 2M\sum_{i=1}^{3} \varepsilon_i \beta_i Y_i = 2M\varepsilon\left(2Y_2 - Y_1 - Y_3\right) \tag{1.210}$$

À noter que la définition des diverses variables utilisées pour décrire l'énergie libre d'Helmholtz du réseau bidimensionnel carré est présentée au Tableau A4-1 et au Tableau A4-2 en Annexe 4. Après avoir défini l'énergie interne U_{int} du système, on obtient finalement l'expression d'énergie libre d'Helmholtz suivante par site:

$$\begin{aligned} \frac{F}{M} &\equiv \frac{U_{\text{int}} - TS}{M} \\ &= 2\varepsilon\left(4Y_2 - 1\right) - k_B T\left[2\sum_i \beta_i \cdot Y_i \cdot \ln\left(Y_i\right) - \sum_i X_i \cdot \ln\left(X_i\right) - \sum_i \gamma_i \cdot Z_i \cdot \ln\left(Z_i\right)\right] \end{aligned} \tag{1.211}$$

Nous verrons plus loin que l'énergie interne des différentes entités considérées dans le formalisme de type CVM peut être définie différemment.

Terminons cette section en présentant la technique proposée par Kikuchi (Kikuchi, 1951) permettant de calculer l'état d'équilibre de la solution CVM en approximation de quadruplet d'un réseau bidimensionnel carré. L'état d'équilibre thermodynamique se calcule donc en minimisant la fonction (1.211) tout en respectant les diverses contraintes suivantes. Les premières contraintes

concernent les bilans de matière liés aux probabilités de sites, de paires et de quadruplets du système qui s'écrivent simplement comme suit :

$$X_1 + X_2 = 1 \tag{1.212}$$

$$\sum_{i=1}^{3} \beta_i Y_i = 1 \tag{1.213}$$

$$\sum_{i=1}^{6} \gamma_i Z_i = 1 \tag{1.214}$$

On définit par la suite tous les bilans de matière permettant de calculer les diverses probabilités de paires. Dans ce système binaire, il y a 3 bilans de matière supplémentaires :

$$Y_1 = Z_1 + 2Z_2 + Z_3 \tag{1.215}$$

$$Y_2 = Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 \tag{1.216}$$

$$Y_3 = Z_3 + 2Z_5 + Z_6 \tag{1.217}$$

Kikuchi définit alors deux nouvelles variables :

$$\xi_1 \equiv X_1 - X_2 \tag{1.218}$$

$$\xi_2 \equiv Z_2 - Z_5 \tag{1.219}$$

En considérant les équations (1.212-1.219), il y a donc 5 variables indépendantes dans l'expression d'énergie libre d'Helmholtz à considérer lors de la minimisation de cette dernière. Dans son article, Kukuchi a choisi les variables indépendantes suivantes : Y_2, Z_3, Z_4, ξ_1 and ξ_2. À noter que la définition des autres variables en fonction de ces 5 variables indépendantes est présentée au Tableau A4-1 en Annexe 4. La condition nécessaire d'ordre 1 induit donc un système de 5 équations non-linéaires à résoudre :

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{M}\right)}{\partial \xi_1} = 0 : \quad \left(\frac{X_1}{X_2}\right)\left(\frac{Y_3}{Y_1}\right)^2\left(\frac{Z_1}{Z_6}\right) = 1 \tag{1.220}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{M}\right)}{\partial Y_2}=0:\ \left(\frac{\left(Y_2\right)^2}{Y_1Y_3}\right)\left(\frac{Z_1Z_6}{Z_2Z_5}\right)=\left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^4 \tag{1.221}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{M}\right)}{\partial Z_3}=0:\left(Z_3\right)^2=Z_2Z_5 \tag{1.222}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{M}\right)}{\partial Z_4}=0:\ \left(Z_2Z_5\right)^2=\left(Z_4\right)^2Z_1Z_6 \tag{1.223}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{M}\right)}{\partial \xi_2}=0:\left(\frac{Z_2}{Z_5}\right)^2=\frac{Z_1}{Z_6} \tag{1.224}$$

À noter que la résolution numérique du système d'équations non-linéaires (1.220-1.224) ne suffit pas pour affirmer qu'un minimum local de la fonction d'énergie libre d'Helmholtz a été identifié. En effet, la condition d'ordre 1 présentée précédemment est nécessaire, mais non suffisante pour affirmer qu'un minimum local de la fonction a été atteint. Il faut donc être prudent avec cette technique de minimisation. Kikuchi montre finalement que la température de transition ordre/désordre de cette fonction (composition équimolaire) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\right]^2=\frac{\left(5+17^{\frac{1}{2}}\right)}{4} \tag{1.225}$$

En utilisant le paramètre d'interaction suivant :

$$\varepsilon=\left(\frac{8000}{6N_{Avogadro}}\right)calories \tag{1.226}$$

On calcule une température de transition ordre/désordre de 1628K. Cette température de transition ordre/désordre est environ 17K inférieure à celle calculée à partir de la technique quasichimique généralisée en approximation de paires. Il est intéressant également de comparer la distribution des différentes paires à 1800K entre ce modèle et la technique quasichimique

généralisée en approximation de paires. À 1800K et pour une composition équimolaire, on calcule l'état d'équilibre suivant :

$$\begin{aligned} G_{s\ln} &= -38180\,Joules \\ X_{AA} &= X_{BB} = 0.13056 \\ X_{AB} &= X_{BA} = 0.36944 \end{aligned} \qquad (1.227)$$

On remarque donc que l'ordonnancement à courte distance, pour une énergie d'interaction équivalente, est beaucoup plus prononcé dans le modèle CVM en approximation de quadruplet que pour le modèle quasichimique généralisé en approximation de paires.

1.2.4.1 CVM en approximation de tétraèdre régulier pour la solution CFC

Il a été vu à la section précédente comment est construite la fonction d'énergie libre d'Helmholtz d'une solution solide donnée à partir de la technique CVM pour une entité constitutive quelconque (dans la section précédente le quadruplet). Un cheminement similaire peut donc être fait pour obtenir les expressions qui sont présentées dans cette section. L'auteur est donc invité à lire attentivement le rapport de Colinet et Pasturel (Colinet & Pasturel, 2012) pour voir le développement menant à l'équation présentée dans cette section.

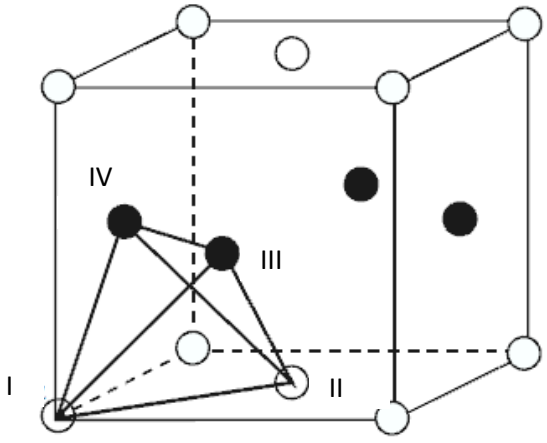


Figure 1-10: Représentation schématique de la structure $L1_0$ en approximation de tétraèdre régulier

Dans ce travail, il a été convenu d'utiliser la technique CVM en approximation de tétraèdre régulier afin de décrire l'entropie configurationnelle de mélange des solutions solides CFC. La Figure 1-10 illustre schématiquement la structure CFC de type $L1_0$ ainsi que l'unité constitutive, soit le tétraèdre, utilisée pour modéliser la solution. Deux types de sites sont présents dans cette structure : les sites α (site I et site II) occupés, pour la structure $L1_0$ parfaitement ordonnée, par des atomes blancs et les sites β (site III et site IV) occupés, pour la structure $L1_0$ parfaitement ordonnée, par des atomes noirs. À noter que toutes les paires considérées dans le tétraèdre présenté à la Figure 1-10 sont des paires d'atomes premiers voisins. Dans cette approximation, 16 tétraèdres doivent être définis pour un système binaire. L'énergie totale de Gibbs $G^{CVM-CFC}$ de cette solution est exprimée de la façon suivante :

$$G^{CVM-CFC} = 4\cdot\left[\sum_i g_i^0\cdot n_i + R\cdot T\cdot n_{tot.}\cdot\left(\begin{array}{l} 2\cdot\sum_{ijkl} L\left(Z_{ijkl}\right) \\ -\sum_{ij}\left(\begin{array}{l} L\left(Y_{ij}^{I-II}\right)+L\left(Y_{ij}^{I-III}\right) \\ +L\left(Y_{ij}^{I-IV}\right)+L\left(Y_{ij}^{II-III}\right) \\ +L\left(Y_{ij}^{II-IV}\right)+L\left(Y_{ij}^{III-IV}\right)\end{array}\right) \\ +\frac{5}{4}\sum_j\left(L\left(y_j^{I}\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right)\end{array}\right)\right] \qquad (1.228)$$

Avec :

$$L\left(Z_{ijkl}\right) = Z_{ijkl}\cdot\ln\left(Z_{ijkl}\right) \qquad (1.229)$$

$$L\left(Y_{ij}^{\alpha-\beta}\right) = Y_{ij}^{\alpha-\beta}\cdot\ln\left(Y_{ij}^{\alpha-\beta}\right) \qquad (1.230)$$

$$L\left(y_i^{\alpha}\right) = y_i^{\alpha}\cdot\ln\left(y_i^{\alpha}\right) \qquad (1.231)$$

Dans l'expression (1.228), la variable Z_{ijkl} représente la probabilité d'occurrence d'un tétraèdre *ijkl* donné, la variable $Y_{ij}^{\alpha-\beta}$ représente la probabilité d'occurrence d'une paire *ij* formée par le site α et le site β et la variable y_i^{α} la fraction molaire d'occupation du site α par l'espèce *i*. La définition de l'énergie de Gibbs standard des divers tétraèdres (les variables g_i^0) se fait selon une approche de type CALPHAD, c'est-à-dire en tentant de reproduire les diverses données thermodynamiques et physiques expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature ou

calculées dans le présent travail. Le nombre de moles de chaque tétraèdre est par ailleurs représenté dans l'équation (1.228) par les variables n_i, alors que la variable n_{tot} représente le nombre de moles total des divers tétraèdres présents dans la solution. À noter que ce modèle permet également de décrire la transformation ordre/désordre de la structure $L1_2$ CFC. L'article présenté au chapitre 6 donne finalement les justifications ayant mené au choix de ce modèle pour la description des solutions solides CFC de ce travail.

1.2.4.2 CVM en approximation de tétraèdre irrégulier pour une solution CC

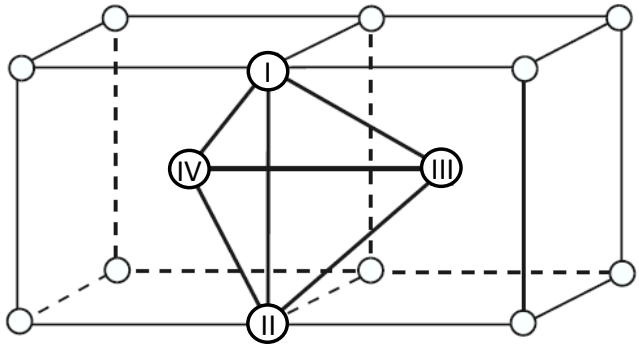


Figure 1-11: Représentation schématique de la structure CC en approximation de tétraèdre irrégulier

Un autre modèle de type CVM a été implémenté dans ce travail de manière à représenter le comportement thermodynamique des solutions solides CC pour lesquelles des transformations ordre/désordre surviennent ou pour caractériser l'ordonnancement à courte distance des solutions solides CC désordonnées. Il s'agit du modèle CVM en approximation de tétraèdre irrégulier. La représentation schématique d'une solution solide CC représentée par cette entité est présentée à la Figure 1-11. Ce modèle a notamment été utilisé pour reproduire les résultats de Chaumat *et al.* (Chaumat, Colinet, & Moret, 1999) pour le système Al-Nb-Ti (voir le chapitre 6). L'énergie de Gibbs de la solution solide modélisée à partir de ce formalisme s'écrit comme suit :

$$G^{CVM-BCC} = 4\cdot\left[\sum_i g_i^0\cdot n_i + R\cdot T\cdot n_{tot.}\cdot\left(\begin{array}{l} 6\cdot\sum_{ijkl} L\left(Z_{ijkl}\right) \\ -3\cdot\sum_{ijk}\left(\begin{array}{l} L\left(W_{ijk}^{I-II-III}\right)+L\left(W_{ijk}^{I-II-IV}\right) \\ +L\left(W_{ijk}^{I-III-IV}\right)+L\left(W_{ijk}^{II-III-IV}\right)\end{array}\right) \\ +\frac{3}{2}\sum_{ij}\left(L\left(Y_{ij,2NN}^{I-II}\right)+L\left(Y_{ij,2NN}^{III-IV}\right)\right) \\ +\sum_{ij}\left(\begin{array}{l} L\left(Y_{ij,1NN}^{I-III}\right)+L\left(Y_{ij,1NN}^{I-IV}\right)+L\left(Y_{ij,1NN}^{II-III}\right) \\ +L\left(Y_{ij,1NN}^{II-IV}\right)\end{array}\right) \\ -\frac{1}{4}\sum_j\left(L\left(y_j^I\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right)\end{array}\right)\right] \quad (1.232)$$

Avec :

$$L\left(Z_{ijkl}\right) = z_{ijkl}\cdot\ln\left(Z_{ijkl}\right) \quad (1.233)$$

$$L\left(W_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\right) = W_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\cdot\ln\left(W_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\right) \quad (1.234)$$

$$L\left(Y_{ij}^{\alpha-\beta}\right) = Y_{ij}^{\alpha-\beta}\cdot\ln\left(Y_{ij}^{\alpha-\beta}\right) \quad (1.235)$$

$$L\left(y_i^{\alpha}\right) = y_i^{\alpha}\cdot\ln\left(y_i^{\alpha}\right) \quad (1.236)$$

Dans l'équation (1.232), les variables ont la même signification qu'à la section 1.2.4.1. À noter que des probabilités de triangles W_{ijk} sont introduites dans cette équation. On note aussi la distinction entre les paires d'atomes premiers voisins (dénotées dans l'expression 1.232 par l'expression 1NN) et les paires d'atomes deuxièmes voisins (dénotées dans l'expression 1.232 par 2NN).

1.2.5 Modèle CSA (solutions solides CFC)

Oates et Wenzl (Oates & Wenzl, 1996) ont mis clairement en évidence dans leur article l'augmentation exponentielle de la complexité mathématique du problème de minimisation sous contraintes à résoudre afin d'obtenir l'énergie de Gibbs d'un modèle CVM donné avec l'augmentation du nombre de constituants présents dans la solution. Ces auteurs ont donc privilégié une approche de type quasichimique permettant de réduire d'une manière importante le

nombre de variables indépendantes à considérer de manière à calculer l'énergie de Gibbs de la solution par l'introduction de variables de Lagrange par site considéré. L'idée derrière la simplification du système d'équations non-linéaires à résoudre afin d'explorer les points stationnaires de la fonction d'énergie de Gibbs dans l'approche quasichimique a été introduite à la section 1.2.2 et ne sera pas présentée dans cette section. Oates et Wenzl (Oates & Wenzl, 1996) ont utilisé le tétraèdre comme entité constitutive afin de décrire la structure interne de solutions solides CFC uniquement.

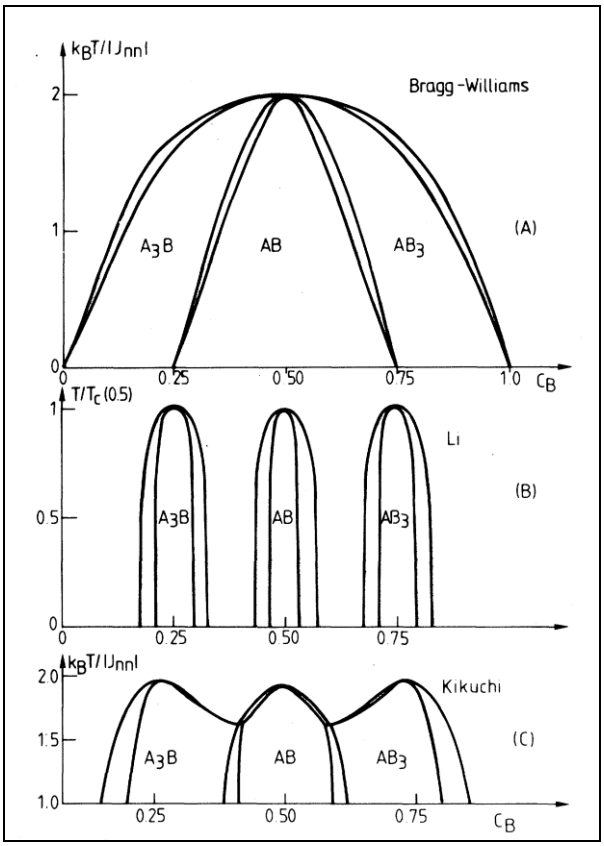


Figure 1-12: Diagramme de phase prototype d'une solution solide à quatre sous-réseaux pour A) modèle Bragg-William, B) modèle quasichimique en approximation de tétraèdre et C) CVM en approximation de tétraèdre[3]

[3] Figure tirée de l'article de Binder (Binder, 1980).

Comme il est possible de le voir à la Figure 1-12, des différences topographiques importantes existent entre la technique quasichimique et la technique CVM en utilisant la même unité constitutive pour représenter la solution, à savoir le tétraèdre. En fait, le modèle quasichimique en approximation de tétraèdre n'est pas en mesure de prédire des équilibres bi-phasiques entre solutions ordonnées. Binder (Binder, 1980) indique également que la technique CVM reproduit beaucoup plus fidèlement la topographie du diagramme de phase prototype généré à partir de simulations Monte Carlo réalisées en utilisant un modèle d'interaction énergétique interatomique de type Ising. Une série de corrections ont donc été apportées à la fonction d'énergie de Gibbs originale du modèle quasichimique par Oates *et al.* (Oates, Zhang, Chen, & Chang, 1999) afin d'améliorer la flexibilité du modèle et non son caractère prédictif. Voyons maintenant dans cette section comment ces auteurs sont parvenus à proposer un nouveau modèle appelé « *cluster site approximation* » ou CSA.

Comme il a été mentionné précédemment, l'objectif principal d'Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) était de modifier la technique quasichimique générale de manière à pouvoir décrire le comportement thermodynamique de systèmes multicomposants technologiquement importants. La première limite de l'approche quasichimique dont on doit s'affranchir est l'impossibilité de modéliser des équilibres bi-phasiques de solutions ordonnées. Pour corriger ce problème, ces auteurs ont modifié la topographie du diagramme de phase ordre/désordre par l'introduction d'un paramètre empirique θ. Ce paramètre permet de corriger l'entropie configurationnelle de la fonction d'énergie de Gibbs du modèle quasichimique généralisé (équation 1.171). On remplace donc un terme configurationnel du modèle quasichimique de l'équation (1.171) de la façon suivante :

$$\left(\frac{z(a+b)}{2\gamma}-1\right)=(a+b)\theta-1 \qquad (1.237)$$

En faisant cette modification, Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) ont pu induire des équilibres de phases bi-phasiques ordre-ordre comme on peut le voir à la Figure 1-13. La deuxième modification apportée au modèle original implique le paramétrage de l'énergie standard de Gibbs des tétraèdres. Au lieu de paramétrer uniquement les interactions de paires afin de décrire l'énergie interne de chaque tétraèdre, Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) ont privilégié une approche de type *CALPHAD* pour laquelle l'énergie de Gibbs standard de chaque tétraèdre peut être fixée

de manière totalement indépendante de façon à reproduire le mieux possible l'ensemble des données thermodynamiques disponibles. Ce choix stratégique dans le paramétrage du modèle permet de générer des diagrammes de phases asymétriques comme celui présenté à la Figure 1-13. La dernière modification proposée dans l'article d'Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) implique l'ajout à l'énergie de Gibbs du modèle quasichimique généralisé d'un terme d'enthalpie en excès de type régulier de la forme suivante :

$$g^E = \vartheta X_A X_B \tag{1.238}$$

Ce paramètre d'excès permet de modéliser le phénomène de déformation élastique des réseaux originaux des substances pures survenant lorsque la solution de composition donnée atteint son volume d'équilibre. Ce phénomène est expliqué en détails par Ferreira *et al.* (Ferreira, Mbaye, & Zunger, 1987). À moins que les volumes molaires des substances pures et de la solution considérée soient les mêmes ou que le module de compressibilité de la solution solide soit nul, ce phénomène physique doit être tenu en compte. L'ajout de ce paramètre d'excès permet, entre autres, de réduire le domaine de stabilité des solutions solides ordonnées et par le fait même d'élargir les zones d'équilibre bi-phasiques ordre-désordre.

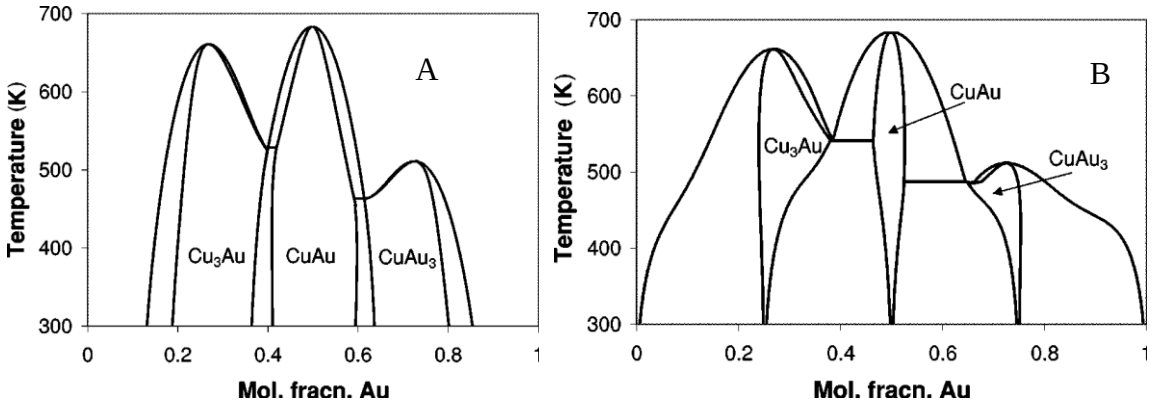


Figure 1-13 : Diagramme de phases Au-Cu calculé par Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) obtenu en utilisant le modèle quasichimique général pour lequel un terme correctif à l'entropie configurationnelle a été ajouté et A) en permettant le paramétrage indépendant des tétraèdres et B) en introduisant un paramètre d'excès de type régulier pour modéliser les phénomènes de déformations élastiques.[4]

[4] Figure tirée de l'article d'Oates *et al.* (Oates, et al., 1999).

Plusieurs solutions solides de systèmes multicomposants ont été optimisées à partir de ce modèle thermodynamique (Cao, Chang, Zhu, Chen, & Oates, 2007; Cao et al., 2005; Zhang, Zhu, Bengtson, Morgan, Zhang, Cao, et al., 2008; Zhang, Zhu, Bengtson, Morgan, Zhang, Yang, et al., 2008; Zhang et al., 2009; Zhang, Chang, Du, Chen, & Oates, 2003; Zhang, Oates, Chen, & Chang, 2001; Zhang et al., 2001; Zhu et al., 2007; Zhu et al., 2009). Dans ces études, des paramètres en excès de type Redlich-Kister sont aussi ajoutés à la fonction d'énergie de Gibbs qui s'écrit finalement comme suit :

$$G^{CSA} = 4 \cdot \left[\begin{array}{l} \sum_i \left(g_i^0 \cdot n_i + R \cdot T \cdot \gamma \cdot n_i \ln\left(\frac{n_i}{n_{tot.}} \right) \right) \\ -(\gamma - 0.25) \cdot R \cdot T \cdot n_{tot.} \cdot \sum_j \left(L\left(y_j^I\right) + L\left(y_j^{II}\right) + L\left(y_j^{III}\right) + L\left(y_j^{IV}\right) \right) \end{array} \right] + n_{tot.} \cdot G_{R-K}^{XS} \quad (1.239)$$

Avec

$$G_{R-K}^{XS} = \sum_i x_p \cdot x_q \cdot L_{p-q}^{(i)} \cdot \left(x_p - x_q\right)^i \quad (1.240)$$

Dans l'équation (1.239), le paramètre γ est un paramètre ajustable. Ce paramètre a une valeur par défaut de 1 selon Oates *et al*. (Oates, et al., 1999).

Il est important de mentionner à ce stade du travail qu'une implémentation du modèle CSA par W.A. Oates, en collaboration G. Eriksson (créateur de l'algorithme SOLGASMIX (Eriksson, 1975)) dans le logiciel *ChemSage* (logiciel précurseur *à FactSage*) a été tentée dans les années 90 sans succès (le CSA n'est actuellement pas disponible dans *FactSage*). Il faut donc se rappeler tout au long de ce travail que l'implémentation de ce modèle dans *FactSage* n'est pas une tâche simple.

1.2.6 Modèle MQMPA

Nous avons vu dans les sections précédentes les modèles de solutions pouvant être utilisés pour décrire le comportement thermodynamique des solutions solides. Pour ce qui est des solutions liquides, nous concentrerons notre discussion sur le modèle quasichimique modifié avec approximation de paires proposé par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) développé au CRCT. Ce modèle origine des travaux de Fowler et Guggenheim (Fowler & Guggenheim, 1940) sur la

description des phénomènes de transformation ordre/désordre dans les solutions solides. La différence majeure entre la description d'une solution solide et liquide est l'absence d'ordonnancement à longue distance pour la phase liquide. Bien qu'il n'existe pas réellement de réseau périodique pour une solution liquide (ordonnancement local ou à courte distance), on considère tout de même une telle représentation d'un point de vue théorique lors de la construction du modèle de manière à pouvoir développer une fonction de partition permettant ultimement de définir son énergie de Gibbs.

Pour comprendre comment ce modèle est appliqué aux solutions liquides, on peut définir une réaction quasichimique pour le système métallique liquide binaire Cu-Zr, par exemple, qui sera étudié en détails dans ce travail :

$$(\text{Cu-Cu})_{\text{paire}} + (\text{Zr-Zr})_{\text{paire}} = 2(\text{Cu-Zr})_{\text{paire}}; \qquad \Delta g_{CuZr} \tag{1.241}$$

La variation d'énergie de Gibbs Δg_{CuZr} de la réaction quasichimique (1.241) permet de moduler l'amplitude de l'ordonnancement à courte distance dans la solution liquide. Une variation d'énergie de Gibbs très négative va favoriser la présence de paires Cu-Zr dans la solution au détriment des paires Cu-Cu et Zr-Zr, alors qu'une variation d'énergie de Gibbs très positive va favoriser l'immiscibilité des atomes de Cu et de Zr à l'intérieur de la solution. Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) ont également proposé une façon flexible pour paramétrer l'amplitude de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction quasichimique :

$$\Delta g_{CuZr} = \Delta g^{(0)}_{CuZr} + \sum_{i\geq 1} g^{(i0)}_{CuZr} X^{i}_{CuCu} + \sum_{j\geq 1} g^{(0j)}_{CuZr} X^{j}_{ZrZr} \tag{1.242}$$

Dans l'équation (1.242), $\Delta g^{(0)}_{CuZr}$, $g^{(i0)}_{CuZr}$ and $g^{(0j)}_{CuZr}$ sont des paramètres empiriques pouvant dépendre de la température. Les diverses fractions de paires X_{CuCu}, X_{ZrZr} et X_{CuZr} sont obtenues suite à la minimisation sous contraintes de la fonction mathématique décrivant l'énergie de Gibbs de la solution (équation 1.247). Une autre modification importante apportée par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) concerne la fluctuation potentielle des nombres de coordinations des différents constituants présents dans la solution en fonction de la configuration de cette dernière. Les contraintes de bilan de matière considérées lors de la minimisation de la fonction d'énergie de Gibbs sont les suivantes :

$$n_{Cu}Z_{Cu} = 2n_{CuCu} + n_{CuZr} \tag{1.243}$$

$$n_{Zr}Z_{Zr} = 2n_{ZrZr} + n_{CuZr} \tag{1.244}$$

Les fonctions arbitraires décrivant l'évolution des nombres de coordination Z_{Cu} et Z_{Zr} proposées par Pelton *et al.* (Pelton, et al., 2000) sont les suivantes :

$$1/Z_{Zr} = 1/Z_{ZrZr}\left[2n_{ZrZr}/\left(2n_{ZrZr} + n_{CuZr}\right)\right] + 1/Z_{ZrCu}\left[n_{CuZr}/\left(2n_{ZrZr} + n_{CuZr}\right)\right] \tag{1.245}$$

$$1/Z_{Cu} = 1/Z_{CuCu}\left[2n_{CuCu}/\left(2n_{CuCu} + n_{CuZr}\right)\right] + 1/Z_{CuZr}\left[n_{CuZr}/\left(2n_{CuCu} + n_{CuZr}\right)\right] \tag{1.246}$$

Ces fonctions permettent donc de moduler la composition chimique à laquelle le maximum d'ordonnancement à courte distance survient. Les nombres de coordination partiels Z_{CuCu}, Z_{ZrZr}, Z_{CuZr} and Z_{ZrCu} sont des paramètres ajustables n'ayant pas de sens physique strict. À noter qu'une technique pour fixer leur valeur à l'aide de simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire sera présentée dans ce travail. L'énergie de Gibbs de la solution liquide s'écrit donc de la façon suivante :

$$G = n_{Cu}g^{0}_{Cu(liq.)} + n_{Zr}g^{0}_{Zr(liq.)} - T\Delta S^{config} + 1/2\, n_{CuZr}\Delta g_{CuZr} \tag{1.247}$$

Avec

$$\begin{aligned}\Delta S^{config} &= -R\left(n_{Cu}\ln X_{Cu} + n_{Zr}\ln X_{Zr}\right) \\ &\quad -R\begin{bmatrix} n_{CuCu}\ln\left(X_{CuCu}/Y_{Cu}^{2}\right) + n_{ZrZr}\ln\left(X_{ZrZr}/Y_{Zr}^{2}\right) \\ +n_{CuZr}\ln\left(X_{CuZr}/\left(2Y_{Cu}Y_{Zr}\right)\right)\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{1.248}$$

Dans l'équation (1.248), les fractions équivalentes Y_{Zr} et Y_{Cu} sont introduites et sont définies comme suit :

$$Y_{Cu} = X_{CuCu} + X_{CuZr}/2 \tag{1.249}$$

$$Y_{Zr} = X_{ZrZr} + X_{CuZr}/2 \tag{1.250}$$

En plus des paramètres d'excès quasichimiques présentés à l'équation (1.242), il est possible d'ajouter à l'équation (1.247) des paramètres réguliers dépendant de la composition globale du système uniquement et non de sa configuration comme il a été récemment proposé par Pelton et

Kang (Pelton & Kang, 2007). Ces auteurs ont donné à l'utilisation de ces paramètres réguliers l'interprétation suivante : il s'agit en fait des interactions énergétiques qui ne sont pas tenues en compte dans la définition énergétique de l'interaction de paire considérée dans ce modèle. En d'autres mots, ces paramètres pourraient pallier à l'absence d'effets énergétiques allant au-delà des paires d'atomes premiers voisins. Il sera présenté plus loin dans ce travail une interprétation différente quant à l'usage potentiel de pareils termes d'excès lors de l'optimisation de type *CALPHAD* d'une solution liquide donnée (voir le chapitre 7).

En utilisant le modèle quasichimique modifié en approximation de paires pour décrire le comportement thermodynamique d'une solution liquide multiconstituée et l'un des modèles de solutions solides présentés précédemment qui tient compte de l'ordonnancement à courte et longue distance (CVM, CSA, modèle quasichimique généralisé), il est raisonnable de croire que la précision des équilibres de phases prédits soit significativement améliorée. La prise en compte de l'ordonnancement à courte distance dans la fonction mathématique décrivant l'énergie de Gibbs de toutes les solutions considérées (solides ou liquides) dans un système donné sera par ailleurs l'un des objectifs de ce projet.

1.3 Minimisation sous contraintes d'une fonction non-linéaire

Le domaine lié à la minimisation sous contraintes d'une fonction mathématique est immense et regorge de subtilités. La forme de l'équation à minimiser ainsi que celle des contraintes peut permettre de simplifier le modèle représentant la problématique à résoudre. Plusieurs techniques et stratégies permettent d'atteindre l'objectif de minimisation d'une fonction. Ce domaine d'études étant extrêmement vaste, il ne sera donc présenté dans cette section que les éléments et concepts essentiels permettant de résoudre ce problème grâce à la technique proposée dans notre travail. L'ouvrage de Nocedal et Wright (Nocedal & Wright, 2006) traitant de l'optimisation numérique a été utilisée comme référence principale pour cette section.

Commençons en rappelant au lecteur que les différents critères présentés dans cette section permettent de localiser un minimum local strict d'une fonction donnée. La fonction mathématique décrivant l'énergie totale de Gibbs d'un système n'étant généralement pas convexe, il n'est donc pas possible d'affirmer qu'un minimum local strict localisé par la stratégie

générale présentée dans cette section soit le minimum global de cette fonction. Il sera discuté à la section 1.3.2 comment un modèle supplémentaire de minimisation sous contraintes permet d'analyser plus en détails le minimum localisé et même de localiser l'état d'équilibre du système multicomposant étudié pour des conditions d'équilibre données.

De manière générale, un problème de minimisation sous contraintes d'une fonction objective *f(x)*, avec *x* le vecteur de variables, s'écrit de la façon générale suivante :

$$\min_{x\in\mathbb{R}^n} \quad f(x) \tag{1.251a}$$

$$s.t. \quad c(x) = 0 \tag{1.251b}$$

$$x \geq 0 \tag{1.251c}$$

L'expression (1.251b) représente les contraintes d'égalités *c(x)* (sous forme vectorielle) du système à satisfaire, alors que l'expression (1.251c) présente les contraintes d'inégalités spécifiques au problème de minimisation de l'énergie de Gibbs des diverses variables du système. Lors de la minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs dans l'ensemble NPT, les contraintes d'égalité sont des contraintes linéaires liées aux bilans de matière des différentes espèces chimiques du système. Les contraintes d'inégalité sont quant à elles présentes pour s'assurer que les divers nombres de moles soient tous positifs.

Nocedal et Wright (Nocedal & Wright, 2006) identifient 3 propriétés importantes pour juger de la pertinence de la stratégie numérique proposée afin de résoudre le problème (1.251) : la robustesse, l'efficience et la précision. Dans le cadre de ce projet, les deux premières propriétés n'ont pas été jugées essentielles dans la construction d'une nouvelle stratégie de minimisation de l'énergie de Gibbs pour les raisons suivantes. Tout d'abord, l'algorithme qui a dû être implémenté pour les raisons mentionnées au chapitre 2 ne servira qu'à traiter des problèmes de minimisation de fonctions mathématiques d'énergie de Gibbs. Dans le contexte de ce projet, il n'y a donc aucune raison de tenter de résoudre de manière générale le problème (1.251) pour une fonction non-linéaire quelconque. En plus, certaines subtilités liées à la minimisation de l'énergie de Gibbs et tenues en compte lors de l'élaboration de la stratégie de minimisation permettront d'améliorer la localisation de minimaux spécifiques comme présenté au chapitre 6. L'efficience n'était également pas une propriété recherchée lors du développement d'une nouvelle stratégie de minimisation. En effet, l'implémentation infructueuse du modèle CSA dans le logiciel *FactSage*

n'a pas permis de réaliser tous les calculs d'équilibre souhaités (ex. : difficulté de calculer les équilibres entre une solution solide modélisée par le modèle CSA et une solution liquide modélisée par le modèle MQMPA). Il a donc été décidé dans un premier temps de construire une stratégie stable et complète permettant de réaliser cette tâche avant d'en améliorer son efficience.

La première condition nécessaire d'ordre 1 permettant d'affirmer que *x** défini un minimum local et est exprimée ainsi :

$$\nabla f\left(x^*\right)=0 \tag{1.252}$$

Cette condition est nécessaire mais non suffisante à l'identification d'un minimum local strict. En effet, un maximum et un point de selle de la fonction *f(x)* respectent aussi l'expression (1.252). Ce critère est toutefois à la base de toutes les techniques numériques proposées afin de converger vers un minimum de fonctions lisses *f(x)*. Par ailleurs, la forme d'équation mathématique *f(x)* la plus simple décrivant un minimum (topographie convexe) est la fonction quadratique. L'idée à la base des algorithmes permettant de converger vers un minimum de fonctions lisses et deux fois différentiables de manière continue est donc d'approximer la fonction *f(x)* au voisinage δx_k d'un minimum local situé près de x_k par un développement limité d'ordre 2 :

$$f\left(x_k+\delta x_k\right)\approx f\left(x_k\right)+\delta x_k{}^T\nabla f\left(x_k\right)+\delta x_k{}^T\nabla^2 f\left(x_k\right)\cdot\delta x_k \tag{1.253}$$

L'introduction de l'équation (1.253) dans (1.252), lorsque $\left\|\delta x_k\right\|\to 0$, défini le système d'équations suivant :

$$\nabla^2 f\left(x_k\right)\cdot\delta x_k=-\nabla f\left(x_k\right) \tag{1.254}$$

En résolvant (1.254) (utilisation d'une technique de décomposition LU, de factorisation de Cholesky modifiée ou non, *etc.*, choisit selon la nature de la matrice Hessienne à factoriser) pour déterminer le vecteur δ_k appelé direction de recherche de Newton (Newton a été le premier à introduire cette technique), on trouve alors un meilleur estimé x_{k+1} de l'endroit où se situe x^* :

$$x_{k+1}=x_k+\delta x_k \tag{1.255}$$

Dans le cas précis où la fonction *f(x)* est une fonction polynomiale quadratique, une seule itération sera nécessaire pour localiser le minimum de la fonction. Pour tout autre fonction non-linéaire présentant un minimum local autour de x^*, le taux de convergence sera défini comme

quadratique à condition d'être suffisamment près de ce minimum local, c'est-à-dire lorsque $\|\delta x_k\| \to 0$. Pour des fonctions *f(x)* sinueuses (plusieurs minima et maxima locaux, inflexions, points de selles, etc.), l'approximation quadratique de la fonction utilisée dans cette approche peut s'avérer peu précise et induire un comportement erratique et cyclique de l'algorithme. Pour assurer au moins une décroissance de la fonction objective par cette technique, on peut introduire un coefficient restrictif α_k limitant la grandeur du vecteur direction de recherche de Newton. On parle alors d'une technique par recherche linéaire ou « *line search strategy* ». Il existe un autre type de stratégie appelé région de confiance ou « *trust-region method* » qui ne sera pas présenté dans ce travail. Le lecteur est invité à lire le travail de Nocedal et Wright (Nocedal & Wright, 2006) afin d'obtenir plus d'informations.

La condition suffisante d'ordre 2 permettant d'affirmer que x^* est un minimum local strict est que la matrice hessienne $\nabla^2 f\left(x^*\right)$ est définie positive pour x^* respectant la condition (1.252). Loin d'un minimum local, il n'y a aucune assurance du caractère défini positif de la matrice Hessienne. Pour que la technique de Newton converge convenablement vers un minium local, il faut donc s'assurer que la matrice Hessienne présente les bonnes caractéristiques pour toute itération *k*. À noter qu'il ne s'agit pas d'un critère contraignant pour la minimisation de l'énergie de Gibbs d'une phase décrite par un modèle de solution idéale puisque cette fonction est convexe. En approximant la matrice Hessienne à partir d'un modèle de solution idéale pour une phase modélisée par un modèle thermodynamique plus complexe et généralement non-convexe tenant compte de l'ordonnancement à courte et longue distance (modification de l'entropie configurationnelle de mélange), on s'assure du caractère défini positif de la matrice Hessienne. Cette stratégie est utilisée dans la technique proposée par Eriksson (Eriksson, 1975) présentée à la section 1.3.1. On appelle ce genre de technique où la matrice Hessienne est approximée une méthode de type Quasi-Newton.

La résolution du système d'équations (1.254) n'assure à aucun moment, pour une fonction non-convexe, la convergence vers un minimum local. On peut par contre s'assurer que la direction explorée à une itération donnée est une direction de descente, c'est-à-dire une direction pour laquelle la fonction objective décroît suffisamment. Pour ce faire, on utilise un critère d'Armijo (Armijo, 1966):

$$f\left(x_k+\alpha_K\cdot\delta x_k\right)\le c_1\cdot\alpha_k\cdot\nabla f_k^T\delta x_k \tag{1.256}$$

Dans l'expression (1.256), c_1 est un paramètre empirique à fixer avant l'utilisation du critère et est généralement de faible amplitude de manière à maximiser l'exploitation de la direction de recherche de Newton (typiquement, $c_1=10^{-4}$) obtenue en résolvant (1.254). Le paramètre α_k vaut initialement 1 est divisé par 2 à chaque essai du critère (1.256). On itère donc de cette façon jusqu'à ce que le critère d'Armijo soit respecté. On s'assure ainsi d'avoir une direction de descente suffisante à chaque itération.

Le respect des contraintes du problème de minimisation (1.251) n'a pas encore été tenu en compte dans cette section. Les critères présentés précédemment doivent donc être adaptés de manière à permettre l'atteinte d'une solution mathématique respectant toutes les contraintes. Pour ce faire, on définit la fonction de Lagrange $L\left(x,\lambda\right)$ du problème de minimisation (1.251) :

$$L\left(x,\lambda\right)=f\left(x\right)-\lambda^T\cdot c\left(x\right)-\upsilon^T x \tag{1.257}$$

En utilisant la fonction de Lagrange ainsi définie, on peut alors définir les conditions nécessaires d'ordre 1 aussi appelées les conditions de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), soient les équations suivantes :

$$\nabla_x L\left(x^*,\lambda^*\right)=0 \tag{1.258a}$$

$$c\left(x^*\right)=0 \tag{1.258b}$$

$$\upsilon^{*T}\cdot x^*=0,\upsilon^*\ge 0 \tag{1.258c}$$

$$x^*\ge 0 \tag{1.258d}$$

À noter que dans le cas spécifique des algorithmes de minimisation d'énergie de Gibbs, on s'assure toujours d'éliminer de l'ensemble de variables considérées les composés stoechiométriques et les solutions qui présentent un nombre total de moles nul. Il en résulte donc que $x^*>0$ et $\upsilon^*=0$. Une stratégie simple est également implémentée de manière à réduire la direction de recherche pour éviter le calcul de nombres de moles négatifs à toute itération (voir la section 1.3.1). Les équations (1.258c) et (1.258d) sont donc implicitement considérées lors de l'implémentation typique d'algorithmes de minimisation de l'énergie de Gibbs. Ces deux

équations n'apparaitront donc plus dans le développement mathématique présenté dans cette section. Tout comme il a été fait précédemment, on peut approximer la fonction de Lagrange autour d'un minimum local $\left(x^*, \lambda^*\right)$ situé près de $\left(x_k, \lambda_k\right)$ par un développement limité d'ordre 2 et ainsi définir l'ensemble d'équations linéaires suivant à partir des conditions KKT :

$$\begin{bmatrix} W_k & -A_k^T \\ -A_k & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta x_k \\ \delta \lambda_k \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \nabla_x f\left(x_k\right) - A_k^T \lambda_k \\ -c_k \end{pmatrix} \tag{1.259a}$$

Avec:

$$W_k = \nabla^2_{xx} L\left(x_k, \lambda_k\right) \tag{1.259b}$$

$$A_k = \nabla c\left(x_k\right) \tag{1.259c}$$

En résolvant l'expression (1.259), on peut donc calculer un nouvel estimé $\left(x_{k+1}, \lambda_{k+1}\right)$ du minimum local :

$$\left(x_{k+1}, \lambda_{k+1}\right) \leftarrow \left(x_k, \lambda_k\right) + \left(\delta x_k, \delta \lambda_k\right) \tag{1.260}$$

On appelle donc cette approche de minimisation sous contraintes une stratégie séquentielle quadratique de programmation (aussi appelé « *sequential quadratic programming* » ou SQP). La matrice symétrique de l'équation (1.259a), généralement appelée matrice KKT, est par ailleurs toujours indéfinie (Nocedal & Wright, 2006). Dans l'espace réduit, c'est-à-dire l'espace nul des contraintes actives défini à partir d'une matrice *Z* pour laquelle les colonnes forment la base de l'espace nul, la matrice Hessienne réduite $Z^{*T} \cdot \nabla^2_{xx} L\left(x^*, \lambda^*\right) \cdot Z^*$ de la fonction de Lagrange est définie positive à un minimum local $\left(x^*, \lambda^*\right)$ (condition d'ordre 2). La matrice KKT étant toujours indéfinie, on s'assure que la condition d'ordre 2 ainsi énoncée est respectée en calculant l'inertie de cette dernière. À noter que l'inertie d'une matrice caractérise son nombre de valeurs propres positives et négatives. Pour que la condition d'ordre 2 soit satisfaite, il doit donc y avoir *n* valeurs propres positives (avec *n* le nombre de variables contenues dans le vecteur *x*) et *m* valeurs propres négatives (avec *m* le nombre de contraintes d'égalités actives présentes dans le problème). La stratégie utilisée pour vérifier la condition d'ordre 2 est d'utiliser une technique de factorisation de type LDL^T de la matrice KKT donnant directement le nombre de valeurs propres positives et négatives. L'algorithme *PARDISO* (Schenk, Bollhöfer, & Römer, 2008; Schenk,

Wächter, & Hagemann, 2007) est un exemple d'algorithme permettant de réaliser une factorisation de type LDL^T de matrices symétriques indéfinies. En plus de factoriser la matrice KKT permettant de résoudre le système d'équations (1.259), on peut s'assurer que la matrice KKT respecte à toute itération la condition d'ordre 2. Dans l'éventualité où la matrice KKT ne présente pas une inertie adéquate (condition d'ordre 2 non respectée), on peut modifier la matrice Hessienne W_k par l'ajout d'un multiple de la matrice identité qui elle est définie positive :

$$W_k^{'} = W_k + \varepsilon I \tag{1.261}$$

Le paramètre ε est donc choisi de manière euristique de façon à induire une inertie adéquate de la matrice $W_k^{'}$ tout en minimisant la perturbation de la matrice originale W_k. On comprend donc qu'il est possible d'approximer la matrice Hessienne W_k en respectant simplement la condition d'ordre 2 (technique quasi-Newton). Le critère d'Armijo peut lui aussi être adapté pour la fonction de Lagrange. Le lecteur est invité à lire le chapitre 6 pour plus de détails sur la façon d'appliquer le critère d'Armijo à une fonction de Lagrange.

1.3.1 Minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs d'un système multicomposant et multiphasique avec la technique *NASA* ou SOLGAS

Il est essentiel de comprendre et maîtriser la technique de minimisation sous contraintes utilisée dans le logiciel *FactSage* qui sera utilisé comme outil tout au long de la présente thèse. Cette maîtrise de la technique numérique utilisée dans le logiciel permettant de réaliser des calculs d'équilibre complexes était, en plus d'être un objectif personnel du présent auteur, d'une importance capitale pour implémenter avec succès un modèle de solution solide. Cette section permettra donc de comprendre la démarche mathématique proposée par Oliver *et al.* (Oliver, Stephanou, & Baier, 1962) originalement proposée par White *et al.* (White, Johnson, & Dantzig, 1958) afin de calculer l'équilibre thermodynamique d'un système multicomposant où seule une phase gazeuse et divers composés stoechiométriques peuvent être présents à l'équilibre. Il sera par la suite brièvement discuté comment Eriksson (Eriksson, 1975) a étendu cette approche aux calculs d'équilibre de systèmes faisant intervenir plusieurs solutions condensées en plus d'une phase gazeuse et la présence de composés stoechiométriques.

La fonction mathématique à minimiser est l'énergie de Gibbs du système G s'écrivant comme :

$$G = \sum_i n_i g_i \tag{1.262}$$

Avec:

$$g_i = g_i^0 + RT \ln\left(a_i\right) \tag{1.263}$$

Dans l'équation (1.262), n_i représente le nombre de moles de la substance *i* (gaz, liquide, solide, etc.), g_i son potentiel chimique, g_i^0 son énergie de Gibbs standard et a_i son activité. On suppose alors que chaque composé stoechiométrique est pur, c'est-à-dire que son activité est unitaire. Pour ce qui est de la phase gazeuse, l'activité des différents constituants est exprimée ainsi :

$$a_i \equiv \frac{P_i}{P_{tot.}} = \frac{n_i^g}{N_{tot.}^g} \tag{1.264}$$

Dans l'équation (1.264), $P_{tot.}$ représente la pression totale de la phase gazeuse, n_i^g le nombre de moles du constituant *i* et $N_{tot.}^g$ le nombre de moles total de gaz. En utilisant la définition de l'activité des constituants de la phase gazeuse (équation 1.264) à l'intérieur de l'équation de l'énergie de Gibbs du système et en divisant chaque côté de cette équation par RT, on obtient :

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{m} n_i^g \left[\left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^g + \ln\left(P_{tot.}\right) + \ln\left(\frac{n_i^g}{N_{tot.}^g} \right) \right] + \sum_{i=1}^{s} n_i^c \left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^c \tag{1.265}$$

Dans cette équation, n_i^c représente le nombre de moles du composé stoechiométrique *i* et $\left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^c$ son énergie de Gibbs standard adimensionnel. On peut dès lors définir les divers bilans de matière associés à chacune des espèces chimiques indépendantes *j* présentent dans le système :

$$\sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^g n_i^g + \sum_{i=1}^{s} \xi_{ij}^c n_i^c = b_j \qquad \textit{(j=1, 2, .., l)} \tag{1.266}$$

Pour chaque constituant *i* de la phase gazeuse (un total de *m* constituants dans la phase gazeuse considérée), un coefficient stoechiométrique ξ_{ij}^g est défini et indique le nombre d'atomes de l'espèce chimique considérée que ce constituant présente. À titre d'exemple le coefficient stoechiométrique $a_{H_2O-H}^g$ du constituant H_2O de la phase gazeuse est égal à 2. Il en va de même

pour les coefficients stoechiométriques ξ_{ij}^{c} des composés stoechiométriques (un total de *s* composés stoechiométriques sont considérés comme stables à l'équilibre thermodynamique). Dans l'équation (1.266), la variable b_j représente le nombre total de moles de l'espèce chimique *j* considérée. On peut ensuite définir la fonction de Lagrange de l'énergie de Gibbs du système :

$$\frac{G_{Lagrange}}{RT} = \frac{G}{RT} + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \left(b_j - \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^{g} n_i^{g} - \sum_{i=1}^{s} \xi_{ij}^{c} n_i^{c} \right) \tag{1.267}$$

Lorsque les contraintes linéaires du système multicomposant sont respectées, alors la valeur de la fonction de Lagrange est égale à la valeur de la fonction objective que l'on souhaite minimiser. En considérant la condition nécessaire d'ordre 1 appliquée à la fonction de Lagrange (1.267), on obtient le système d'équations suivant :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G_{Lagrange}}{RT} \right)}{\partial n_i^{g}} \right]_{T,P} = \left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^{g} + \ln\left(P_{tot.} \right) + \ln\left(\frac{n_i^{g}}{N_{tot.}^{g}} \right) - \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \xi_{ij}^{g} = 0 \qquad \textit{(i=1, 2,..., m)} \tag{1.268}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G_{Lagrange}}{RT} \right)}{\partial n_i^{c}} \right]_{T,P} = \left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^{c} - \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \xi_{ij}^{c} = 0 \qquad \textit{(i=1, 2,...,s)} \tag{1.269}$$

En utilisant un développement limité d'ordre 1 (linéaire) des équations (1.268) et (1.269) autour d'un estimé de la composition de la phase gazeuse $Y_{gaz} = \left(y_1^{g}, y_2^{g} ..., y_m^{g} \right)$ et d'un estimé du nombre de moles pour chaque composé stoechiométrique $\left(y_1^{c}, y_2^{c} ..., y_s^{c} \right)$, on obtient deux nouvelles équations :

$$\sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^{g} n_i^{g} - \sum_{i=1}^{s} \xi_{ij}^{c} n_i^{c} - b_j + \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^{g} \left(n_i^{g} - y_i^{g} \right) - \sum_{i=1}^{s} \xi_{ij}^{c} \left(n_i^{c} - y_i^{c} \right) = 0 \qquad \textit{(j=1, 2,..., l)} \tag{1.270}$$

$$\left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^{g} + \ln\left(P_{tot.} \right) + \ln\left(\frac{y_i^{g}}{Y_{tot.}^{g}} \right) - \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \xi_{ij}^{g} + \left(\frac{n_i^{g}}{y_i^{g}} \right) - \left(\frac{N_{tot.}^{g}}{Y_{tot.}^{g}} \right) = 0 \qquad \textit{(i=1, 2,..., m)} \tag{1.271}$$

Avec:

$$Y_{tot.}^{g} = \sum_{i=1}^{m} y_i^g \tag{1.272}$$

On peut premièrement résoudre l'équation (1.271) par rapport à n_i^g :

$$n_i^g = -f_i + y_i^g \left[\left(\frac{N_{tot.}^g}{Y_{tot.}^g} \right) + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \xi_{ij}^g \right] \qquad (i=1, 2,..., m) \tag{1.273}$$

$$f_i \equiv y_i^g \left[\left(\frac{g^0}{RT} \right)_i^g + \ln\left(P_{tot.}\right) + \ln\left(\frac{y_i^g}{Y_{tot.}^g} \right) \right] \qquad (i=1, 2,..., m) \tag{1.274}$$

En sommant toutes les fonctions f_i, on obtient la contrainte suivante :

$$\sum_{j=1}^{l} \lambda_j \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^g y_i^g = \sum_{i=1}^{m} f_i \tag{1.275}$$

On peut finalement intégrer l'équation (1.273) à l'intérieur de l'équation (1.270) :

$$\sum_{k=1}^{l} \lambda_k r_{jk} + \left[\left(\frac{N_{tot.}^g}{Y_{tot.}^g} \right) \right] \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^g y_i^g + \sum_{i=1}^{s} \xi_{ij}^c y_i^c = \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^g f_i + b_j \qquad (j=1, 2, .., l) \tag{1.276}$$

$$r_{jk} = r_{kj} \equiv \sum_{i=1}^{m} \xi_{ij}^g \xi_{ik}^g y_i^g \qquad (j,k = 1, 2,...,l) \tag{1.277}$$

Pour obtenir un nouvel estimé complet de l'équilibre thermodynamique du système, il faut tout d'abord résoudre le système d'équations linéaires (1.269-1.275-1.276) par rapport aux variables suivantes : $\left(y_1^g, y_2^g, ..., y_m^g, \frac{N_{tot.}^g}{Y_{tot.}^g}, y_1^c, y_2^c, ..., y_s^c, \lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_l \right)$. On peut alors calculer un nouveau vecteur de nombre de moles pour chaque constituant de la phase gazeuse en utilisant l'équation (1.273). Il peut arriver à une itération donnée que le nouveau nombre de moles d'un des constituants de la phase gazeuse soit négatif. Dans cette situation, on raccourcit la direction de recherche simplement en utilisant l'expression suivante :

$$\left(y_i^g\right)' = y_i^g + \theta\left(n_i^g - y_i^g\right) \tag{1.278}$$

Le constituant de la phase gazeuse ayant la valeur de $\left(n_i^g - y_i^g\right)$ la plus négative permettra de définir un coefficient $\theta_{\min}$ définissant à son tour la variable θ de l'équation (1.278) :

$$\theta = \theta_{\min} k, \;\; k < 1 \tag{1.279}$$

On peut évidemment adapter le système d'équations linéaires défini précédemment pour le cas d'un système multicomposant complexe où plusieurs solutions (autres que la phase gazeuse) sont présentes à l'équilibre. Eriksson (Eriksson, 1975) présente en détails cette stratégie où l'on utilise le potentiel chimique analytique μ_i de chaque constituant *i* des diverses solutions dans la définition des fonctions f_i^P de chaque phase *P* :

$$f_i^P \equiv y_i^P \frac{\mu_i^P}{RT} \tag{1.280}$$

La fonction mathématique décrivant le comportement thermodynamique de ces solutions peut être décrite par n'importe quel modèle thermodynamique comme ceux présentés à la section 1.2 par exemple. Une note importante doit cependant être émise à ce stade de la revue de la littérature quant aux propriétés de convergence de cette technique numérique. Le système d'équations linéaires à résoudre obtenu par Oliver *et al.* (Oliver, et al., 1962) a été construit selon l'hypothèse que le comportement thermodynamique de la solution stable du système, à savoir la phase gazeuse, est décrit par un modèle de solution idéale. Il a été mentionné précédemment qu'un développement limité d'ordre 1 des équations (1.270-1.271) avait été utilisé pour approximer l'endroit où ces dernières sont satisfaites. Ceci est équivalent à considérer un développement limité d'ordre 2 de la fonction objective à minimiser à l'intérieur de la condition nécessaire d'ordre 1. En d'autres termes, la matrice Hessienne équivalente utilisée dans le système d'équations linéaires de cette technique est calculée à partir des dérivées secondes approximées (dérivées secondes d'une solution idéale) pour toute solution. Cette hypothèse est valide et intéressante puisque le modèle de solution idéale est une fonction convexe. La matrice Hessienne approximée est donc toujours définie et positive à toute itération *k*, ce qui est un critère de convergence d'ordre 2.

Il a été souligné par White *et al.* (White, et al., 1958) que cette technique de minimisation puisse présenter une convergence erratique (cyclique) pour certains systèmes. Ce phénomène est d'autant plus important que le comportement des solutions stables à l'équilibre s'éloigne d'un comportement idéal. Ces auteurs contraignent alors la direction de recherche par un paramètre $\theta_{dir.}$ permettant de satisfaire un critère de descente défini à partir de la dérivée directionnelle de la

fonction objective. La technique implémentée dans SOLGASMIX pour régler cette problématique de convergence cyclique/erratique n'est malheureusement pas documentée à l'heure actuelle dans la littérature.

Pour des fonctions de modèles thermodynamiques de solutions complexes comme ceux présentés à la section 1.2, l'hypothèse de convexité des fonctions thermodynamiques n'est plus valide. En effet, ces modèles de solution peuvent induire une foule de minima et de maxima locaux, en plus de divers points de selle. Il faut alors déterminer si le point stationnaire atteint par la technique de convergence est un minimum de la fonction par l'utilisation par exemple d'une condition d'ordre 2. En toute rigueur, cette étape n'est jamais étudiée dans l'algorithme SOLGASMIX.

En conclusion, l'algorithme présenté dans cette section peut être considéré comme une technique de type quasi-Newton où la matrice Hessienne est approximée par un modèle de solution idéale. Pour une solution dont le comportement thermodynamique s'éloigne significativement d'un comportement idéal, la convergence quadratique, même près d'un minimum local, n'est aucunement garantie. Il a même été mentionné que des problèmes de convergence cyclique peuvent survenir.

1.3.2 Critère de convergence global (équilibre thermodynamique)

Comme il est clairement indiqué par Nocedal et Wright (Nocedal & Wright, 2006), la plupart des algorithmes d'optimisation d'équations non-linéaires sont implémentés de manière à trouver des minima locaux. Mis à part le cas spécifique pour lequel la fonction objective à optimiser et la région de faisabilité sont toutes les deux convexes, il est difficile de localiser avec certitude le minimum global d'une fonction contrainte donnée. Nocedal et Wright (Nocedal & Wright, 2006) réfèrent à la revue de Floudas et Pardalos (Floudas & Pardalos, 1992).

Cette tâche est d'autant plus difficile lors de la réalisation de calculs d'équilibres de phases puisque l'ensemble de variables à considérer dans le modèle à résoudre n'est pas connu *a priori*. En effet, il existe une possibilité quasi-infinie d'assemblages de phases dans des systèmes multicomposants. À un assemblage de phases donné est donc associé un ensemble de variables distinct. Heureusement, une contrainte physique supplémentaire limite le nombre de phases potentiellement stables à l'équilibre en fonction des conditions imposées au système. Il s'agit de

la règle des phases de Gibbs. Cette règle lie le nombre de degrés de liberté *F* au nombre de phases stables *P* présentes à l'équilibre, ainsi qu'au nombre d'espèces chimiques indépendantes *c* présentes dans le système. Pour un système où la température et la pression sont fixées, on obtient la règle suivante :

$$F = c - P + 2 \tag{1.281}$$

Un système présentant deux espèces chimiques distinctes, pour une température et une pression imposée, peut donc présenter un maximum de deux phases. Il faut cependant appliquer cette règle avec prudence. Pour un système binaire, cette règle ne stipule pas qu'un équilibre simultané de trois phases est impossible. Cette règle mentionne par contre qu'une condition d'équilibre imposée (*T* ou *P*) doit être rendue variable pour localiser un tel équilibre. Cette règle thermodynamique est également souvent oubliée dans la réalisation d'expériences faisant intervenir des systèmes multicomposants où plusieurs phases sont présentes.

Pour déterminer si l'équilibre thermodynamique d'un système a été localisé, on utilise le concept d'activité. Il est connu qu'à l'équilibre thermodynamique, tous les potentiels chimiques des diverses espèces chimiques dans les différentes phases stables à l'équilibre sont égaux. L'équilibre thermodynamique est donc défini comme étant un hyperplan définissant des tangentes communes liant l'énergie de Gibbs des différentes phases pour chaque espèce chimique du système. Il faut aussi se rappeler que des conditions d'équilibre existent pour lesquelles les potentiels chimiques sont indéfinis. Ceci survient par exemple lorsque 1 mole de H_2(g) réagit avec 0.5 mole de O_2(g) pour former une mole de H_2O(g) à 100°C. Il faut dès lors émettre certaines hypothèses pour estimer les pressions partielles (ou potentiel chimique) de ce système. Dans ce cas, on pourrait supposer que le ratio des potentiels chimiques entre H_2 et O_2 est égal à 2. Il faut donc se rappeler que certains résultats de calculs d'équilibre, présentés par *FactSage* par exemple, sont sous-jacents à des hypothèses de travail qui ne sont pas toujours clairement indiquées. Différentes hypothèses de travail mèneraient donc à différents résultats.

L'activité d'une phase *P* est donc définie comme suit :

$$a_P \equiv \exp - \left(\frac{\delta_{\overline{X_P}}}{RT} \right) \tag{1.282}$$

Avec :

$$\delta_{\overline{X_P}} = \overline{X_P}^T \cdot \left[\mu_P\left(\overline{n_P}, T, P_0\right) - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_P\right)^T \right] \tag{1.283}$$

$$\overline{X_P} = \frac{\overline{n_P}}{\overline{N_P^{tot}}} \tag{1.284}$$

$$\overline{N_P^{tot}} = e^T \cdot \overline{n_P} \tag{1.285}$$

$$e = (1,1,...,1) \tag{1.286}$$

On remarque tout d'abord que des notations vectorielles pour définir les potentiels chimiques μ_i^P et les nombres de moles n_i^P des constituants de la phase *P*, ainsi que les multiplicateurs de Lagrange λ_j du système ont été introduites dans cette section comparativement à la section 1.3.1 de manière à alléger la définition des équations importantes. Dans l'équation (1.283), le vecteur λ^* représente les différents multiplicateurs de Lagrange du système pour l'état d'équilibre thermodynamique ayant été identifié. On cherche donc à déterminer si ce minimum local de la fonction d'énergie de Gibbs du système caractérise l'état d'équilibre thermodynamique du système. Les différents coefficients stoechiométriques ξ_{ij}^P ont également été regroupés dans la matrice de coefficients stoechiométriques ξ_P. Le vecteur $\overline{X_P}$ représente la composition molaire de la phase *P* définissant l'activité de la solution. Cette composition est déterminée à partir du problème de minimisation sous contraintes suivant (Trangenstein, 1987):

$$\min_{n_P \in \mathbb{R}^n} \quad \delta = \left(\frac{n_P}{n_P^{tot}}\right)^T \cdot \left[\mu_P\left(n_P, T, P_0\right) - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_P\right)^T \right] \tag{1.287a}$$

$$s.c. \qquad n_P \geq 0 \tag{1.287b}$$

$$e^T \cdot \left(\frac{n_P}{n_P^{tot}}\right) = 1 \tag{1.287c}$$

À noter que la technique numérique générale utilisée pour résoudre ce problème de minimisation est la même que celle qui sera présentée dans le chapitre 6, à savoir une technique de Newton exacte. Si l'activité d'une phase dormante (phase non présente dans l'assemblage de phases considéré) définie par l'équation 1.282 est plus grande que 1, alors le minimum local trouvé ne

définit pas l'état d'équilibre thermodynamique pour les conditions d'équilibre imposées. Il faut alors ajouter cette phase à l'assemblage précédent tout en respectant la règle des phases de Gibbs. À l'opposé, le calcul d'activités inférieures à 1 pour toutes les autres phases dormantes du système indique que l'état d'équilibre a été atteint. Il faut encore une fois rappeler que la résolution du modèle 1.287 faite à partir de la stratégie expliquée à la section 1.3 ne permet que d'identifier un minimum local strict. Une expertise poussée quant à la génération d'estimés de composition de phases pour s'assurer que toutes les compositions de phases « stratégiques » ont été analysées est donc essentielle lorsque l'on souhaite localiser l'équilibre thermodynamique. Le lecteur est donc invité à se référer au chapitre 6 pour comprendre comment ont été générés les divers premiers estimés pour les solutions solides modélisées à partir des techniques CVM et CSA.

1.3.3 Autres techniques de minimisation de l'énergie de Gibbs

Plusieurs stratégies différentes ont été présentées dans la littérature relativement aux calculs d'équilibres de phases par minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs d'un système multicomposant. La technique utilisée dans le logiciel *FactSage* a déjà fait l'objet d'une section complète dans ce travail. Quelques revues de la littérature relativement à la minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants ont été présentées récemment (Ebel, Ghiorso, Sack, & Grossman, 2000; Nichita, Gomez, & Luna, 2002; Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2011). Ces auteurs ont eux-mêmes proposé des techniques de minimisation pour des systèmes faisant intervenir la présence de solutions d'oxydes liquides et solides (Ebel, et al., 2000; Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2011) et d'équilibres simples de solutions organiques liquides et vapeurs (Nichita, et al., 2002) respectivement. Ces diverses techniques ne sont pas réellement applicables aux problèmes que l'on souhaite résoudre dans ce travail puisqu'elles n'ont pas été implémentées pour des modèles de solutions aussi complexes que le modèle CVM, par exemple, pour lequel une multitude de minima locaux, parfois à la même composition globale d'une phase donnée, sont présents pour des conditions d'équilibre données. Par ailleurs, tous les équilibres de phases présentés dans ces études peuvent être facilement identifiés avec le logiciel *FactSage* actuellement, à condition évidemment que les modèles thermodynamiques adéquats aient été préalablement implémentés. Nous verrons plus loin dans ce travail qu'il en va autrement

pour les modèles CSA et CVM qui ne peuvent être utilisés actuellement dans le logiciel FactSage et dont l'implémentation originale s'est avérée infructueuse. À noter que les excellentes études de McKinnon et Mongeau (McKinnon & Mongeau, 1998) et de Trangeinstein (Trangenstein, 1987) permettent de bien comprendre toutes les subtilités liées à la minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants. Ces divers points seront repris et discutés dans le chapitre 6.

En ce qui concerne les techniques de minimisation particulières permettant d'obtenir l'énergie de Gibbs d'équilibre d'une solution modélisée à partir un modèle thermodynamique particulier permettant de quantifier les phénomènes d'ordonnancement à courte et longue distance (phénomène de transformation ordre/désordre), elles sont expliquées en détails par plusieurs auteurs (Kikuchi, 1974; Pretti, 2005) pour la technique CVM (technique de minimisation appelée « *natural iterative method* » ou NIM) et par Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) pour le modèle CSA.

La technique NIM a été utilisée dans ce travail pour comparer les résultats obtenus avec la nouvelle procédure de minimisation présentée au chapitre 6 suite à l'utilisation des algorithmes fournis par Dr. Catherine Colinet. Cette technique n'a pas été retenue dans l'algorithme de minimisation d'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants et multiphasiques pour deux raisons. La première raison justifiant l'utilisation d'une autre méthode est que la technique NIM est implémentée pour l'ensemble Grand-canonique où la température, le volume et les potentiels chimiques sont imposés. Pour plusieurs calculs d'équilibres complexes qui ont été explorés tout au long de ce travail, la température, la pression et la composition du système étaient imposées (ensemble NPT isobare-isotherme). La technique NIM n'était donc pas réellement utile dans l'ensemble isobare-isotherme puisqu'une étape supplémentaire d'optimisation aurait été nécessaire afin de trouver les potentiels chimiques pour lesquels le bilan de matière aurait été respecté. La deuxième raison est liée à la décision du présent auteur de minimiser de manière simultanée l'énergie de Gibbs de toutes les phases du système. Il est en effet possible de minimiser séparément l'énergie de Gibbs de chaque phase dont la définition de la composition globale n'est pas suffisante pour décrire son énergie de Gibbs et d'ainsi converger vers un minimum local du système. Or, cette technique est jugée coûteuse (détermination de l'état d'équilibre de chaque phase à chaque itération). Il a donc plutôt été décidé d'explorer des techniques de minimisation permettant de minimiser l'énergie de Gibbs totale du système. Il est donc possible selon cette approche, à une itération donnée, qu'une solution ne soit pas à

l’équilibre. La technique proposée par Oates *et al.* (Oates, et al., 1999) concernant le calcul de l’énergie de Gibbs des solutions solides modélisées par le CSA a été présentée de manière générale dans la section traitant du modèle quasichimique généralisé.

CHAPITRE 2 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET

La réussite d'un projet de recherche d'études doctorales en génie s'évalue selon différents critères : la découverte d'un procédé innovant, l'élaboration de nouvelles théories, l'établissement de contacts scientifiques de portée internationale, la publication d'articles scientifiques revus par des pairs, etc. La recherche scientifique étant une vaste étendue de connaissances à acquérir et à découvrir, il importe de définir des objectifs précis qui guideront l'étudiant afin que ce dernier ne se perde pas lors de son long voyage. En plus de servir de guide pour l'étudiant tout au long de son projet, l'atteinte de ces objectifs est certes un excellent moyen pour l'observateur externe d'apprécier le travail réalisé pendant la thèse de l'étudiant et pour le futur scientifique, intéressé à emprunter cette avenue de recherche, de cerner rapidement ce qui a été exploré avec et sans succès dans ce domaine de recherche et ce qui reste à découvrir. Ce chapitre permettra donc de définir clairement la problématique que l'on souhaite résoudre à travers ce projet de recherche ainsi que les divers objectifs et contraintes associés à ce dernier. La démarche scientifique utilisée pour atteindre ces objectifs ainsi que la cohérence entre les différents articles présentés dans ce travail seront également expliquées dans ce chapitre.

2.1 Définition de la problématique

L'ingénieur en science des matériaux est appelé chaque jour à comprendre les diverses réactions chimiques survenant dans différents matériaux et procédés industriels de manière à les contrôler et ultimement à les améliorer. La mise en alliage à l'état liquide d'alliages métalliques d'aluminium de type Al-Li-Cu-Zr utilisés pour des applications structurales en aéronautique ainsi que les traitements thermiques de durcissement structural subséquents par vieillissement de ces alliages sont des exemples concrets de procédés industriels pour lesquels l'ingénieur métallurgiste souhaite comprendre les différents changements de phases qui s'établissent. Par exemple, l'ingénieur peut être appelé à comprendre l'influence de la supersaturation du zirconium dans une matrice CFC désordonnée d'aluminium de manière à contrôler la cohérence avec la matrice ainsi que la morphologie des précipités qui se forment suite aux divers traitements thermiques. Il peut aussi s'intéresser à l'influence des autres éléments d'alliage sur ces mêmes

mécanismes de précipitation par vieillissement structural de manière à optimiser les propriétés mécaniques de l'alliage. Ces exemples liés aux alliages Al-Li-Cu-Zr s'inscrivent parfaitement dans le cadre du projet de laboratoire virtuel de l'aluminium dirigé par le présent directeur de recherche.

Comme il a été clairement indiqué dans l'introduction de ce travail, il n'existe actuellement pas d'outils numériques permettant de réaliser des calculs d'équilibres stables ou métastables multiphasiques complexes faisant intervenir la présence simultanée de solutions solides métalliques décrites par le CVM ou le CSA et de solutions liquides métalliques décrites par le modèle MQMPA. Par ailleurs, aucune procédure ou technique n'a été présentée à ce jour afin de générer un ensemble de propriétés thermodynamiques, physiques et structurales complètement cohérentes pouvant être utilisé afin de déterminer le comportement thermodynamique complet de toutes les phases condensées d'un système donné. Il serait aussi souhaitable de bien comprendre les divers phénomènes physiques fondamentaux survenant lors du mélange de différents atomes dans une solution (solide ou liquide) de manière à bien paramétrer et potentiellement améliorer les modèles thermodynamiques existants grâce à l'ajout de nouveaux termes d'excès selon une approche physique idoine.

2.2 Définition des contraintes liées au projet

Plusieurs contraintes ont été identifiées afin de résoudre la problématique définie précédemment :

1. *Il est impératif de pouvoir utiliser un outil mathématique permettant de* ***converger systématiquement vers l'état d'équilibre*** *(minimum global) pour un système multiconstitué et multiphasique faisant intervenir la présence simultanée de plusieurs solutions solides modélisées par le CVM ou le CSA et de solutions liquides décrites par le modèle MQMPA, et ce pour toute condition d'équilibre étudiée.* (**contrainte C.1**)
2. *Il est essentiel de développer et paramétrer des modèles thermodynamiques compatibles avec les bases de données actuelles pour lesquelles le comportement énergétique des éléments purs a été défini préalablement en utilisant notamment le travail de Dinsdale (Dinsdale, 1991).* (**contrainte C.2**)

3. *Il n'existe actuellement aucune procédure permettant* ***d'évaluer directement l'énergie de Gibbs*** *d'une phase condensée dont l'énergie de cohésion est définie par le MEAM-2NN qui est, suite à une revue exhaustive de la littérature, le potentiel le plus pertinent pour décrire les interactions des systèmes métalliques.* (**contrainte C.3**)

4. *Plusieurs propriétés thermodynamiques et structurales fondamentales permettant de paramétrer les modèles thermodynamiques CVM et CSA pour les solutions métalliques solides et le modèle MQMPA pour les solutions métalliques liquides d'intérêt ne sont pas disponibles dans la littérature, ce qui limite actuellement la possibilité de résoudre la problématique énoncée précédemment.* (**contrainte C.4**)

5. *Suite à une implémentation préliminaire du modèle CSA à l'intérieur du logiciel FactSage, il a été noté que des difficultés quant à l'identification systématique de l'état d'équilibre d'un système pour certaines conditions d'équilibre rendent difficile la possibilité de générer des diagrammes de phases et de réaliser une optimisation thermodynamique de type CALPHAD. Il faut donc trouver et implémenter dans ce travail un outil numérique plus robuste permettant d'identifier systématiquement l'état d'équilibre d'un système pour lequel une solution solide est modélisée par le CSA ou le CVM.* (**contrainte C.5**)

2.3 Définition des objectifs du projet

Initialement, le sujet principal de la présente thèse d'études doctorales défini avec le directeur de recherche était de décrire les phénomènes d'ordonnancement chimique à courte et longue distance survenant dans les solutions solides à l'aide de modèles thermodynamiques comme le CVM et le CSA tenant compte explicitement de ces phénomènes. La considération explicite de l'ordonnancement chimique à courte et longue distance à l'intérieur des fonctions mathématiques décrivant l'énergie de Gibbs des solutions solides, c'est-à-dire le lien direct entre l'ordonnancement chimique statistique moyen et l'énergie de Gibbs d'une solution, avait été identifiée comme une avancée technologique importante en ce qui concerne la modélisation thermodynamique de systèmes métalliques présentant des solutions solides selon une approche de type *CALPHAD*. Le paramétrage des modèles CVM et CSA, éventuellement implémentés lors de réalisation de la présente thèse à l'intérieur du logiciel *FactSage*, pour des systèmes d'intérêt

industriel tels les alliages à durcissement structural de type Al-Li-Cu-Zr aurait permis ultimement la prédiction (et la cartographie) d'équilibres multiphasiques encore jamais explorés. En effet, les paramètres des modèles thermodynamiques CSA et CVM pourraient alors être combinés à ceux de la base de données actuelle développée au CRCT pour le modèle MQMPA décrivant le comportement thermodynamique de la solution liquide métallique. Les prédictions d'équilibres de phases résultant de ce travail seraient alors inédites.

Pour mener à bien ce projet et résoudre la problématique initiale définie précédemment, différents objectifs ont été identifiés. Voici donc la liste des objectifs principaux (*P*) de ce projet :

- *Implémentation des modèles de solutions solides CVM et CSA qui tiennent compte de la présence simultanée d'ordre chimique à longue et courte distance dans l'expression de l'entropie configurationnelle de mélange et réalisation subséquente de calculs d'équilibres de phases à l'aide d'un outil de minimisation de l'énergie de Gibbs robuste.* (**objectif P.1**)
- *Optimisation thermodynamique de type CALPHAD de systèmes métalliques multiconstituants d'intérêt industriel présentant des solutions solides décrites par les modèles CSA ou CVM et des solutions liquides décrites par le modèle MQMPA à partir de données thermodynamiques et de propriétés structurales totalement cohérentes générées à partir de simulations atomistiques classiques.* (**objectif P.2**)
- *Développement d'une procédure permettant d'évaluer et de quantifier théoriquement les différentes contributions énergétiques et entropiques de mélange réelles décrivant les solutions solides et liquides qui ne sont pas disponibles actuellement dans la littérature basée sur des simulations atomistiques classiques utilisant le potentiel MEAM-2NN formulé sur la base de calculs ab initio trouvés dans la littérature. Cette procédure sera appliquée aux systèmes Al-Zr et Cu-Zr.* (**objectif P.3**)

À ces objectifs principaux s'ajoute la liste d'objectifs secondaires (*S*) suivante :

- *Étudier et implémenter des nouveaux paramètres d'excès dépendant de la configuration de la solution et non de la composition globale de cette dernière dans le but d'améliorer*

la flexibilité des modèles thermodynamiques de solution solide de type CVM et CSA. (**objectif S.1**)

- *Élaboration d'une nouvelle technique de première estimation de l'équilibre de phases pour des conditions d'équilibre données survenant dans un système multiconstitué et multiphasique présentant des solutions solides décrites par le modèle CVM et CSA.*(**objectif S.2**)
- *Définition du problème de minimisation sous contraintes optimal à résoudre afin de déterminer l'activité d'une solution solide ordonnée ou désordonnée décrite par le modèle CVM et CSA.* (**objectif S.3**)

2.4 Hypothèses de travail

Suite à une revue de la littérature détaillée et à différents travaux préliminaires menés relativement à l'implémentation d'un nouvel algorithme de type Monte Carlo dont l'énergie interne est décrite par différents potentiels interatomiques et au développement d'un outil numérique permettant d'identifier l'état d'équilibre d'un système pour des conditions données faisant intervenir la présence de solutions solides, il a été possible d'émettre des hypothèses de travail. Les hypothèses de travail suivantes ont donc été émises :

- *Le modèle CVM en approximation de tétraèdre permet de décrire suffisamment bien l'entropie configurationnelle de mélange des solutions solides FCC et BCC et induit une topologie appropriée des diagrammes de phases à basse température.* (**hypothèse H.1**)
- *Le potentiel interatomique de type « modified embedded atom model in the second nearest neighbour formalism» permet de décrire adéquatement l'énergie interne des phases condensées métalliques et est totalement transférable pour toute phase condensée.* (**hypothèse H.2**)
- *Une technique de minimisation sous contraintes utilisant les dérivées secondes exactes pour définir la matrice Hessienne de la fonction objective permet de plus facilement identifier les minima locaux des fonctions thermodynamiques décrites par les modèles CVM et CSA et ce malgré les très faibles variations d'énergie de Gibbs associées aux*

transformations ordre/désordre présentes dans plusieurs alliages métalliques. (**hypothèse H.3**)

- *La technique de chemin d'intégration thermodynamique implémentée dans un simulateur Monte Carlo ou un code de dynamique moléculaire classique permet d'évaluer l'énergie de Gibbs d'une phase de manière précise.* (**hypothèse H.4**)

2.5 Présentation de la thèse et cohérence des articles

2.5.1 Démarche scientifique

La démarche scientifique qui a été suivie lors de ce projet d'études doctorales s'inscrit dans une philosophie dualiste propre à l'École Polytechnique de Montréal entre celle de l'ingénieur et celle du scientifique. L'ingénieur cherche à développer des outils et des produits finis permettant d'améliorer ou de développer de nouveaux procédés alors que le scientifique s'intéresse aux bases fondamentales et théoriques des phénomènes physiques et chimiques survenant dans ces procédés.

Pour l'ingénieur, le présent travail d'études doctorales se veut un projet permettant de modéliser toute solution solide présentant un fort ordonnancement chimique à courte et potentiellement longue distance à partir d'un modèle thermodynamique adéquat implémenté dans un logiciel commercial dédié aux calculs thermodynamiques. Pour mieux représenter les évidences expérimentales qui ne sont souvent que caractérisées de manière qualitative par des approches théoriques, l'ingénieur ajuste les modèles thermodynamiques grâce à des termes d'excès flexibles. Les bases de données structurées de paramètres thermodynamiques lui permettent alors de réaliser des calculs complexes liés au durcissement structural, à l'étude de la corrosion des matériaux, à leur élaboration, etc.

Pour le scientifique, le présent projet d'études doctorales se veut un vaste terrain permettant de défricher plusieurs aspects liés à l'étude thermodynamique des matériaux. Le scientifique cherche alors à comprendre les raisons qui empêchent actuellement l'algorithme *SOLGASMIX* d'identifier convenablement l'équilibre de phases modélisées à partir du modèle CVM ou CSA, de trouver la meilleure technique de minimisation sous contraintes permettant

d'accomplir cette tâche et d'élaborer des routines mathématiques fondées sur des théories développées dans le domaine de l'optimisation numérique afin d'évaluer avec succès les activités des diverses phases condensées. Le scientifique souhaite également maîtriser les hypothèses sous-jacentes à la construction des modèles thermodynamiques de manière à comprendre leurs limites et à envisager des solutions basées sur des évidences théoriques ou physiques pour améliorer leur précision. Finalement, le scientifique désire prévoir et comprendre le comportement de la matière tant à l'échelle nanométrique qu'à l'échelle macroscopique grâce aux plus récentes techniques de modélisations théoriques tels les calculs premiers principes et les techniques atomistiques classiques.

Dans cette optique, le projet d'études doctorales s'est articulé autour des 4 phases suivantes:

1. **Développement des outils numériques nécessaires à la réalisation de l'étude.**

   Lors de cette première phase du projet, deux algorithmes distincts ont été entièrement implémentés : un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants et un algorithme de simulation numérique de type Monte Carlo. L'implémentation d'un algorithme complet de minimisation de l'énergie de Gibbs permettant de calculer les équilibres de phases faisant intervenir la présence simultanée de solutions solides décrites par le modèle CVM ou CSA et d'une phase liquide décrite par le modèle MQMPA a certes été le défi le plus relevé de la présente thèse. En effet, le présent auteur a dû élaborer toute la structure d'un tel outil : construction et lecture de bases de données, élaboration d'une technique de premier estimé de l'assemblage de phases à l'équilibre pour des conditions d'équilibre données, apprentissage des différentes techniques de minimisation sous contraintes et choix d'une technique appropriée pour le problème général lié à la minimisation de l'énergie de Gibbs d'un système multicomposant et multiphasique, généralisation des fonctions dérivées (premières et secondes) des paramètres d'excès pouvant être utilisés pour chaque modèle thermodynamique, création d'une interface permettant ultimement de réaliser l'optimisation thermodynamique d'un système donné (ex. : série de calculs où l'on fait varier la composition, la température, traçage des propriétés thermodynamiques), etc. À noter que le temps requis pour l'élaboration d'une première version fonctionnelle d'un tel

outil pour des systèmes multicomposants se compte en années plutôt qu'en semaines suite à l'expérience vécue à travers ce projet.

Le simulateur Monte Carlo a quant à lui été construit pour plusieurs raisons. Tout d'abord, cette technique de simulation numérique est très attirante de par sa simplicité. En effet, il n'y a pas d'équations mathématiques devant être résolues afin d'évaluer les propriétés thermodynamiques découlant de potentiels interatomiques entre les divers atomes des structures modélisées. Un simple échantillonnage statistique basé sur une génération de configurations atomiques selon une chaîne de Markov suffit pour accomplir cette tâche. Le potentiel MEAM-2NN n'étant disponible dans aucun simulateur Monte Carlo connu et disponible au moment du début de la thèse, il était donc nécessaire d'implémenter un tel outil puisque le choix de ce potentiel avait été fait dès le début du projet. En plus de permettre le calcul de diverses propriétés thermodynamiques et physiques, le simulateur MC ainsi implémenté permet la génération automatique de toute structure orthorhombique solide. L'utilisateur n'a en effet qu'à entrer les vecteurs de base et les vecteurs primitifs pour générer la structure souhaitée. Le chemin d'intégration thermodynamique a aussi été implémenté à l'intérieur de ce simulateur afin de pouvoir évaluer l'énergie de Gibbs totale des phases solides et liquides. L'évaluation automatique des fonctions radiales de distributions de paires a aussi été rendue accessible dans cet algorithme. Cet outil a donc été utilisé abondamment tout au long du projet de manière à générer les propriétés thermodynamiques, physiques et structurales complètement cohérentes et nécessaires à la compréhension du comportement des phases étudiées. Ces données ont également été utilisées tout au long du projet de manière à pallier au manque de données expérimentales et pour justifier les modifications apportées aux modèles thermodynamiques.

2. **Développement des connaissances et compétences propres à la compréhension des phases condensées métalliques**.

Au début du projet d'études doctorales, le présent candidat ne possédait pas toutes les connaissances et compétences nécessaires à la pleine maîtrise quant à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physiques fins observés dans les

matériaux à l'échelle atomique de part sa formation d'ingénieur métallurgiste. Il en était de même en ce qui concerne les diverses méthodes numériques utilisées pour résoudre les problèmes de minimisation sous contraintes. Un important travail de recherche des connaissances a donc été nécessaire afin d'acquérir les compétences permettant d'affirmer les diverses thèses liées aux articles scientifiques présentés dans ce travail. Pour ce faire, des collaborations informelles ont notamment été établies avec le GÉRAD de l'École Polytechnique de Montréal (professeur Dominique Orban), l'université POSTECH (professeur Beyong-Joo Lee), en plus des collaborations au sein même du groupe de recherche du CRCT (avec notamment Dr. Gunnar Eriksson et Dr. Aimen Gheribi). Les nombreuses discussions avec ces scientifiques ont mené à plusieurs réalisations concrètes présentées dans les articles scientifiques de cette thèse. Entre temps, une foule de connaissances scientifiques a été acquise au cours du projet.

3. **Amélioration des modèles thermodynamiques existants et développement de nouvelles théories et interprétations.**

Après avoir développé tous les outils numériques requis et acquis les connaissances théoriques nécessaires à la compréhension fondamentale des phénomènes physiques survenant dans les phases métalliques condensées, le présent auteur a été en mesure d'améliorer les modèles thermodynamiques de solution solide considérant la présence simultanée de LRO et de SRO en proposant, par exemple, de nouveaux paramètres d'excès dépendant de la configuration. Par ailleurs, une importance particulière a été portée tout au long du travail quant à l'interprétation des résultats obtenus sur une base physique. Les résultats des simulations Monte Carlo faites à partir du potentiel interatomique MEAM-2NN ont notamment été comparés aux calculs *ab initio* de dynamique moléculaire pour la phase liquide trouvés dans la littérature afin d'identifier l'origine des différences entre les deux techniques. Le modèle de sphères dures a aussi été utilisé pour quantifier les différentes contributions entropiques pour la phase liquide Cu-Zr.

4. **Livraison d'un produit fini.**

   À la fin du projet, il serait souhaité que les deux outils informatiques complets suivants puissent être livrés à la communauté scientifique : i) un code avec interface de minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants et multiphasiques faisant intervenir la présence simultanée d'une phase liquide modélisée par le modèle MQMPA, de solutions solides présentant un fort ordonnancement local modélisées par le CVM ou le CSA et de divers composés stoechiométriques; et ii) un simulateur Monte Carlo calculant l'énergie de cohésion d'une supercellule grâce au potentiel interatomique MEAM-2NN et donnant accès à l'utilisation du chemin d'intégration thermodynamique permettant d'évaluer l'énergie de Gibbs absolue des phases liquides et solides. Le développement partiel d'une base de données de paramètres thermodynamiques du système Al-Li-Cu-Zr fournirait par ailleurs une compréhension fondamentale et originale des équilibres de phases survenant lors de la mise en alliage, des traitements thermiques de vieillissement structural et de la formation de verres métalliques massifs dans ce système.

En parallèle à cette démarche, le présent auteur a porté une attention toute particulière au développement d'habilités de critique scientifique nécessaire au bon avancement de la science. La stimulation de discussions constructives entre scientifiques par la rédaction de commentaires officiels est un exemple probant illustrant l'effort du présent auteur à amener des réflexions utiles sur divers sujets d'actualité liés directement au présent projet d'études doctorales.

2.5.2 Article 1 : Commentaires liés à la définition précise de l'énergie de Gibbs du nickel pur réalisée à partir de la technique du chemin d'intégration.

Un objectif principal du présent travail d'études doctorales était d'établir une stratégie permettant de générer un ensemble de données thermodynamiques, structurales et physiques (propriétés élastiques, énergie de surface, énergie de formation de lacunes) totalement cohérentes grâce notamment à l'utilisation de simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire (objectif P.2). Suite à la revue de la littérature, il avait été convenu avec le directeur de recherche

que le potentiel interatomique MEAM-2NN, utilisé afin de calculer l'énergie de cohésion de phases condensées métalliques implémenté dans un simulateur Monte Carlo, permettrait d'obtenir des propriétés thermodynamiques et mécaniques précises grâce notamment à l'implémentation de la technique de chemin d'intégration thermodynamique. Or, aucun algorithme commercial ou académique ne permettait de réaliser cette tâche au début du projet. Un simulateur Monte Carlo complet utilisant le potentiel interatomique MEAM-2NN a donc été construit dans le cadre de ce travail. La technique du chemin d'intégration thermodynamique a aussi été implémentée pour les solutions liquides et solides dans ce simulateur afin d'évaluer l'énergie de Gibbs absolue de ces phases (hypothèse H.4).

Pour s'assurer de la validité des équations et des différentes techniques codées dans le simulateur, des études similaires ont été trouvées dans la littérature et ont été utilisées comme exemples tests. Le premier test a donc été de vérifier si l'on pouvait déterminer l'énergie de Gibbs de la phase solide et liquide du nickel pur comme présenté par Los et Pellenq (Los & Pellenq, 2010). Un problème majeur est alors survenu lors de la première tentative d'évaluation de l'énergie de Gibbs du nickel liquide. En utilisant exactement le même potentiel interatomique de référence pour le nickel, à savoir le potentiel Lennard-Jones tronqué présenté à la section 1.1.6.2, et des conditions de volume de boîte de simulation raisonnables (utilisation de densités expérimentales trouvées dans la littérature), il n'a pas été possible d'obtenir des simulations avec une bonne ergodicité lorsque le potentiel de Lennard-Jones influençait le calcul de l'énergie de cohésion. En effet, le volume de la boîte de simulation ainsi que l'énergie de cohésion de la phase liquide ne se stabilisaient jamais vers une valeur moyenne pour des conditions d'équilibre données. C'est alors qu'il a été trouvé que les simulations de Los et Pellenq (Los & Pellenq, 2010) étaient réalisées dans une région de deux phases (liquide + gaz). Lors des simulations Monte Carlo de la phase liquide à haute température dans ces conditions de volume, un espace de vide coalesçait à l'intérieur de la phase liquide et empêchait l'atteinte d'une bonne ergodicité du système. Ce point ayant été jugé important, un commentaire officiel a donc été écrit pour en avertir la communauté scientifique. D'autres aspects techniques des simulations de Los et Pellenq (Los & Pellenq, 2010) ont également été critiqués dans ce commentaire.

Comme il a été mentionné dans la réponse officielle de ces auteurs, ce commentaire officiel a mené à une discussion constructive quant à l'utilisation et la précision de cette technique d'estimation de l'énergie de Gibbs (chemin d'intégration thermodynamique) d'une

phase métallique liquide et solide. Des aspects physiques fondamentaux liés au choix et au paramétrage du potentiel interatomique pour le nickel pur ont aussi été discutés. Suite à cette discussion, certaines conclusions de Los et Pellenq ont été critiquées en utilisant les résultats obtenus par d'autres auteurs pour ce même système unaire, notamment Michelon et Antonelli (Michelon & Antonelli, 2010).

2.5.3 Article 2 : Détermination précise de l'énergie de Gibbs de la phase liquide Cu-Zr par utilisation de la technique du chemin d'intégration thermodynamique implémentée dans un simulateur Monte Carlo.

Deux stratégies peuvent être considérées lorsque l'on souhaite modifier ou améliorer un modèle thermodynamique existant par l'ajout de termes d'excès (objectif S.1). La première stratégie consiste à ajouter des paramètres d'excès purement empiriques ne présentant aucun sens physique au modèle thermodynamique de base. Cette approche ne nécessite pas vraiment de travail de fond d'un point de vue scientifique puisque l'on souhaite alors simplement améliorer la flexibilité du modèle. La deuxième approche consiste à comprendre, dans un premier temps, le comportement théorique du modèle, à identifier ses limites et à ultimement envisager une solution sur la base de considérations physiques, thermodynamiques, statistiques, etc. On peut dès lors relier les paramètres du modèle, au mieux de nos connaissances scientifiques, à des grandeurs physiques observables ou prédites via des calculs *ab initio*. Par ailleurs, la modification d'un modèle thermodynamique de solution solide multiconstituée qui considère la présence simultanée d'ordonnancement à courte et longue distance est une première tâche relativement laborieuse. Il faut en effet comprendre et maîtriser les hypothèses menant à la construction de l'entropie configurationnelle de mélange de la solution, ainsi que l'ensemble des phénomènes énergétiques intervenant dans le calcul de l'énergie de cohésion. En plus, des effets quantiques surviennent à basse température. À haute température, des mécanismes de formation de lacunes doivent être considérés. Le comportement élastique des solutions solides n'est généralement pas isotrope, ce qui complexifie aussi l'étude de ces solutions.

Il a donc été convenu de voir si une approche de génération de propriétés thermodynamiques et structurales de solutions liquides métalliques pouvait être élaborée et appliquée à un système d'une grande importance technologique (objectifs P.2 et P.3). Le système binaire Cu-Zr a donc été choisi dans cette perspective. En plus de constituer un sous-système

important des alliages d'aéronautique d'aluminium de type Al-Cu-Zr-Li (objectif P.2), ce système a été largement étudié tant expérimentalement que théoriquement. Il s'agit donc d'un excellent candidat pour valider notre approche de génération de paramètres thermodynamiques et physiques cohérents (objectif P.2). D'autre part, il s'agit d'un système permettant de produire des verres métalliques massifs. Ces types de matériaux sont à l'heure actuelle extrêmement ciblés en recherche fondamentale de par leurs excellentes propriétés mécaniques. La grandeur d'interaction énergétique entre les atomes de Cu et de Zr n'étant pas jugée extrêmement forte de par la valeur maximale de l'enthalpie de mélange de la phase liquide, le potentiel interatomique MEAM-2NN devrait donc modéliser avec une bonne précision l'ensemble des propriétés thermodynamiques, structurales et physiques pour ce système. Il s'agit donc d'une étude clé permettant aussi de quantifier la précision de ce potentiel interatomique lorsque des effets chimiques entre atomes métalliques de différente nature sont présents (hypothèse H.2).

2.5.4 Article 3 : Commentaires liés à l'évaluation expérimentale de la capacité calorifique de la phase liquide Cu-Zr.

Suite à la rédaction de l'article 2, il était clair que la quantité observable $\left(c_P/\varepsilon\right)$ mesurée expérimentalement par Wessels *et al.* (Wessels et al., 2011) pour un liquide métallique de type $Cu_{46}Zr_{54}$ permettait de valider partiellement l'approche de modélisation thermodynamique de la phase liquide Cu-Zr en comparant cette propriété mesurée à la valeur prédite par le modèle thermodynamique. Or, une hypothèse difficilement justifiable liée au comportement en température de l'émissivité de ce liquide métallique rendait la comparaison entre la prédiction du modèle et la valeur indirecte de capacité calorifique quasi impossible. Il était donc souhaité originalement, à travers la rédaction de ce commentaire, de montrer que l'approche de modélisation de type thermodynamique classique permettait alors d'au moins valider l'hypothèse d'émissivité faite par ces auteurs. Un autre objectif de ce commentaire était de mettre en évidence le haut degré d'empirisme du potentiel interatomique utilisé par ces auteurs, ainsi que les effets surprenants observés sur la courbe d'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température. Encore une fois, les correcteurs de la revue ont souligné le caractère constructif du commentaire ainsi que l'ouverture d'une discussion tout à fait pertinente et intéressante relativement à la compréhension fondamentale des verres métalliques massifs.

2.5.5 Article 4 : Minimisation de l'énergie libre de Gibbs de systèmes multiphasiques présentant des solutions solides décrites par le CVM ou le CSA.

Comme il a été mentionné précédemment, il n'a pas été possible d'implémenter complètement avec succès le modèle CSA à l'intérieur du logiciel *FactSage* (contrainte C.5). La réussite du présent projet était par ailleurs totalement conditionnelle à la réussite de cette étape clé. Afin de mener à bien le projet, il a donc été décidé et jugé nécessaire d'implémenter une technique de minimisation sous contraintes permettant de réaliser des calculs d'équilibres de phases pour des systèmes multiconstituants et multiphasiques pour lesquels des solutions solides devant être modélisées par la technique CVM ou le CSA sont présentes. En plus des modèles CVM et CSA décrivant le comportement des solutions solides, l'algorithme de minimisation sous contraintes devait également permettre ultimement la réalisation de calculs d'équilibre faisant intervenir la phase liquide métallique décrite à partir du modèle MQMPA et de composés stoechiométriques (objectif P.1).

L'implémentation d'un nouvel algorithme de minimisation sous contraintes permettant de calculer l'état d'équilibre d'un système multicomposant et multiphasique pour des conditions données est une entreprise risquée et colossale. En effet, en plus de s'assurer de l'exactitude des calculs (précision numérique, critères de convergence, définition des activités des différentes phases, etc.), il faut également gérer la stabilité d'un tel algorithme de façon à pouvoir calculer l'état d'équilibre pour toute condition imposée au système. Par exemple, lors du traçage d'un diagramme de phase, un seul calcul d'équilibre problématique (non convergence, identification d'un minimum local métastable) peut conduire à l'impossibilité de générer ce diagramme. Il est aussi essentiel d'implémenter les différents modèles thermodynamiques et termes d'excès que l'on souhaite utiliser, en plus de construire et lire les bases de données de paramètres thermodynamiques qui seront utilisées pour réaliser les calculs.

L'article sur la minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes multicomposants et multiphasiques présentant des solutions solides décrites par le modèle CVM ou CSA présenté au chapitre 6 permet donc de répondre à plusieurs objectifs fondamentaux du projet de recherche. Tout d'abord, il est clair que l'implémentation de modèles de solutions solides décrivant simultanément le LRO et le SRO comme le CVM ou le CSA (objectif P.1) ainsi que leur

amélioration grâce à l'utilisation de nouveaux paramètres d'excès (objectif S.1) ne peuvent se faire que si l'algorithme de minimisation d'énergie de Gibbs permet de réaliser des calculs d'équilibre à partir de ces modèles. En plus de ces modèles pour les solutions solides, le modèle MQMPA pour la phase liquide métallique a aussi été implémenté lors de ce travail, mais n'a pas été présenté dans l'article puisqu'aucune optimisation thermodynamique à ce jour n'avait été faite en utilisant simultanément le CVM ou CSA avec le modèle MQMPA. Pour réaliser l'optimisation complète comme pour le système Al-Li-Cu-Zr, il fallait évidemment avoir un outil mathématique stable permettant de calculer les équilibres thermodynamiques.

Cet article se veut donc une étude fondamentale de la technique de minimisation développée lors de ce travail, en passant par la définition mathématique du problème de minimisation sous contraintes, la construction d'un estimé initial d'un équilibre de phases complexe faisant intervenir la présence d'au moins une solution solide décrite par le CVM ou le CSA (objectif S.2), jusqu'au calcul de l'état d'équilibre grâce au calcul des activités des autres phases potentiellement stables du système (objectif S.3). Finalement, pour s'assurer de la robustesse de l'outil mathématique développé, une étude comparative présentant les performances de l'algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs implémenté dans ce travail à divers codes développés par des numériciens à travers le monde a été détaillée dans cet article.

2.5.6 Article 5 : Modélisation thermodynamique du système Al-Zr assistée par calculs Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

Le développement d'une base de données complète d'un système (objectif P.2) comme Al-Li-Cu-Zr nécessite évidemment la modélisation thermodynamique de tous les sous-systèmes binaires associés. Le système Al-Zr a été choisi en premier lieu pour les raisons suivantes. Tout d'abord, le mécanisme d'amélioration des propriétés mécaniques d'alliages structuraux se fait en partie par la précipitation d'intermétalliques Al_3Zr-$L1_2$ (phase métastable) cohérents avec la matrice d'aluminium CFC. Ce système métallique est par ailleurs celui présentant les interactions énergétiques les plus fortes. Il s'agit donc d'un candidat idéal pour juger du degré de précision du potentiel interatomique MEAM-2NN et de sa transférabilité. En effet, toutes les phases condensées de ce système dans la région riche en aluminium (phase liquide, solution solide CFC, composés stoechiométriques) ont été étudiées par simulations Monte Carlo et par dynamique moléculaire. En plus de générer un ensemble de données thermodynamiques et physiques

complètement cohérent pour toutes les phases énumérées ci-haut (objectif P.2), la validité du potentiel interatomique paramétré spécifiquement lors de ce travail a été confirmée (hypothèse H.2) grâce à plusieurs études expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature.

Le comportement thermodynamique de la solution solide CFC du système Al-Zr a donc été décrit à partir du modèle CVM en approximation de tétraèdre régulier pour toute la gamme de composition. Toutes les contributions énergétiques et entropiques de la phase CFC ont été estimées (objectif P.3) lors de cette étude grâce notamment à l'utilisation de la technique du chemin d'intégration thermodynamique implémentée dans le simulateur Monte Carlo développé également dans le cadre du présent travail d'études doctorales. L'importance de la description complète de l'énergie de Gibbs de la solution solide CFC pour toute la gamme de composition sera quant à elle complètement justifiée dans le chapitre 8 de ce travail lors de la présentation de critères thermodynamiques permettant la formation de verres métalliques massifs à partir de structures solides.

Les nouveaux paramètres d'excès dépendant de la configuration de la solution et permettant de concilier l'accord entre les prédictions faites par le modèle thermodynamique CVM et les expériences rapportées dans la littérature (objectif S.1) ont aussi été présentés dans cet article. Le diagramme de phases calculé résultant de la modélisation thermodynamique de la solution CFC par la technique CVM, de la solution liquide par le modèle MQMPA et des divers composés stoechiométriques riches en Al a aussi été présenté dans cette étude.

2.5.7 Article 6 : Conditions d'amorphisation pour le système Al-Zr déterminées à partir de simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

Le présent travail d'études doctorales a été conclu par l'étude théorique des conditions d'amorphisation d'alliages Al-Zr par utilisation de simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire à partir du potentiel interatomique MEAM-2NN paramétré lors de l'étude présentée au chapitre 7. Dans le temps qui était imparti par le présent auteur pour terminer la thèse d'études doctorales, un choix stratégique devait être fait entre l'optimisation thermodynamique de type *CALPHAD* complète du système Al-Li-Cu-Zr et la présentation d'une application directe de la démarche scientifique élaborée lors de ce projet. L'étude complète du

système Al-Li-Cu-Zr sans passer par la génération de données thermodynamiques cohérentes obtenues par simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire ne s'harmonisait pas avec la philosophie du présent travail où des justifications physiques ont été données à chacune des étapes du travail.

Pour générer de telles données thermodynamiques cohérentes pour les phases condensées de ce système à partir de la technique proposée au chapitre 7, plusieurs sous-systèmes binaires auraient dû être étudiés, ce qui n'est pas impossible dans le cadre d'une nouvelle thèse, mais qui devenait une tâche beaucoup trop ardue pour la fin du présent projet. En plus des paramètres du potentiel interatomique MEAM-2NN du lithium pur qui ne sont actuellement disponibles, l'auteur du présent travail aurait dû modéliser les potentiels interatomiques mixtes de 4 systèmes binaires : Al-Li, Al-Cu, Zr-Li et Cu-Li.

Le dernier article de cette thèse consiste donc en une étude complète des conditions de température, de volume et de composition permettant de simuler l'amorphisation d'alliages de type Al-Zr. Le potentiel interatomique MEAM-2NN ayant été rigoureusement validé lors d'une étude précédente pour plusieurs phases condensées, il devenait alors un outil d'une extrême importance pour déterminer théoriquement les conditions énergétiques permettant l'amorphisation. Tout au long de l'article, une démarche cohérente a été présentée de manière à mettre en évidence l'analogie entre la fusion et l'amorphisation d'un point de vue d'instabilité mécanique de la solution solide considérée. L'expansion volumique nécessaire à l'amorphisation observée expérimentalement a aussi été comparée aux prédictions faites à partir des simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

La phase amorphe a finalement été modélisée à partir de la technique CVM en approximation de tétraèdre régulier en utilisant les données thermodynamiques générées à partir des diverses simulations présentées dans cet article. Ce choix a été justifié par l'environnement chimique local similaire à la structure CFC pour laquelle aucun ordre à longue distance n'est considéré. Le comportement thermodynamique de la phase CFC complètement désordonnée (sans aucun ordre chimique local), générée expérimentalement par l'introduction d'énergie à l'intérieur du système par des techniques de broyage mécanique ou de bombardement ionique par exemple et artificiellement dans les simulations de dynamique moléculaire, a également été décrit à partir des résultats des simulations présentées dans ce travail. En comparant les différentes

courbes d'énergie de Gibbs en fonction de la composition à 300K, un domaine d'amorphisation pour un critère purement énergétique a été identifié. Ce domaine de composition a aussi été associé à un critère volumique d'amorphisation basé sur le mélange mécanique idéal de l'aluminium et du zirconium.

Dans cet article, l'outil de minimisation de l'énergie de Gibbs présenté au chapitre 6 a été utilisé ainsi que le modèle de solution solide décrivant le LRO et le SRO pour la phase CFC. L'ensemble des données thermodynamiques complètement cohérentes a été utilisé pour paramétrer les divers modèles thermodynamiques des phases condensées de ce système. Finalement, une prédiction de la stabilité énergétique de la phase amorphe a pu être réalisée grâce aux modèles thermodynamiques ainsi paramétrés.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: COMMENT ON "DETERMINATION OF THE BULK MELTING TEMPERATURE OF NICKEL USING MONTE CARLO SIMULATIONS: INACCURACY OF EXTRAPOLATION FROM CLUSTER MELTING TEMPERATURES"

J.-P. Harvey, A. E. Gheribi

Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succursale centre-ville, Montréal (Québec), CANADA, H3C 3A7

Publié dans : ***Physical Review B*** **84 (9), 096102 (2011)**

(Soumis le 22 mars 2011, publié le 26 septembre 2011)

3.1 Abstract

In a series of Monte Carlo simulations, Los and Pellenq [Phys. Rev. B **81,** 064112 (2010)] determined the melting temperature of pure Ni using the thermodynamic integration method with a tight binding description of its internal energy. These authors found a melting temperature of pure Ni around 1996± 40K which is 268K higher than the experimental value. It is believed that the selection of the interatomic potential used to describe the energetic behaviour of Ni and the simulation procedure of Los and Pellenq are not optimal and that a higher accuracy can be obtained. The litigious points of their study are discussed in this comment.

3.2 Comment

In a recent work, Los and Pellenq[1] presented a procedure to evaluate the melting temperature of pure nickel using the thermodynamic integration (TI) method[2]. Monte Carlo simulations[3] (MCS) were performed for a hybrid interatomic potential constructed using a linear combination of the *fourth-moment* approximation of the *tight-binding* scheme potential[4] (TB-FMA) which is based on *fourth moment* scaling of the electronic density of states and i) the cut and shifted Lennard-Jones[5] (LJ) interatomic potential for the liquid phase and ii) the Einstein

crystal for the solid phase. Los and Pellenq[1] estimated a melting temperature of nickel using the TI method of 2032 $\pm$ 45 K for a supercell of 256 atoms and of 1996 $\pm$ 40 K for a supercell of 500 atoms while the experimental melting temperature of Nickel is equal to 1728K. Los and Pellenq[1] claimed that "*our results for T_m can be considered as a quite reasonable performance of the TB interaction model"*. This relatively large incertitude ($\approx$270K) in the determination of the melting temperature of a pure species could raise some uncertainties about the precision of the TI method. Moreover, recent studies published by Luo *et al.*[6] and Zykova-Timan *et al.*[7] on the determination of the melting properties of Ni using a solid-liquid interface approach obtained by molecular dynamics (MD) simulations reported values of 1725K and 1748K respectively at atmospheric pressure. The conclusion of these independent studies gives a false impression that the TI method is not an accurate technique. However, some concerns about the choice of interatomic potential and the simulation procedure might explain this relatively large discrepancy between theoretical calculations and experimental results.

The first important clarification that should be mentioned in our comment is related to the equilibrium densities used by Los and Pellenq[1] in their TI method. According to a private communication with the authors, the equilibrium density of pure liquid Ni at 2300K and 2100K using the TB_FMA of Amara *et al.*[8] is 0.079215 Atoms/Å^3 and 0.0807235 Atoms/Å^3 respectively. These densities along with the experimental data of Brillo and Egry[9], Waseda[10] and Mukai *et al.*[11] and the theoretical density calculated by *ab inito* molecular dynamics (AIMD) obtained by Woodward *et al.*[12] are presented in FIG. 3-1. According to this figure, the equilibrium densities used by Los ans Pellenq[1] are up to 10% higher than the proposed assessment presented in the Smithells reference book.[13] This is a first indication of an inadequate interatomic potential selection in the determination of the thermodynamic properties of liquid Ni. As explained in the work of Amara *et al.*[8], the TB_FMA for Ni was parameterized specifically to study the energetic interactions involving carbon and transition-metal elements. In another study, Michelon and Antonelli[14] recently explained the discrepancy in the melting transition temperature determination using the TI method for Ni_3Al using a tight-binding approach on the basis of the selection of interatomic potentials. These quoted authors explained that a 20% error in the determination of the melting temperature of Ni_3Al "*is not surprising since the potential parameters are fitted from a database which does not include data from the liquid phase".* According to these facts, we believe that the interatomic potential used by Los and Pellenq[1] can

only describe qualitatively the fusion of Ni which is incompatible with the main objective of their work.

In order to evaluate the origin of the discrepancy between the calculated and the experimental melting temperature of pure Ni, comparison between MC simulation results and experimental physical and thermodynamic properties should have been presented in the work of Los and Pellenq.[1] A rigorous thermodynamic assessment of the evolution of the heat capacity as a function of temperature for both solid and liquid Ni is presented by Desai[15]. This assessment should have been compared to the results obtained from the TB-FMA model for Ni[8] used in the work of Los and Pellenq[1] to i) evaluate the validity of the TB-FMA parameters for both phases and ii) determine which phase is inducing the largest error in the determination of the melting temperature. As an example, the C_{44} elastic constant of solid Ni derived from the interatomic potential used by Los and Pellenq is about 40% higher than the experimental value. This elastic constant has a direct influence on the Debye temperature and the Grüneisen parameter of pure Ni. It would therefore be surprising that the thermodynamic properties of Ni be accurate.

The TI simulation procedure used by Los and Pellenq is also not technically rigorous. The first concern is related to the LJ parameters used to determine the free energy of pure liquid Ni. It is stated in the work of Los and Pellenq[1] that "*These parameters were chosen such that i) LJ liquid is supercritical to avoid phase separation"*. The phase diagram of the cut and shifted LJ potential with $r_c = 4\sigma$ is presented in FIG. 3-2. The position of the equilibrium states for the reduced temperatures $\left(T^* = k_B T/\varepsilon\right)$, with k_B the Boltzmann constant, and reduced densities $\left(\rho^* = N\sigma^3/V\right)$, with N the number of atoms and V the volume of the supercell, used by Los and Pellenq are presented on the LJ phase diagram as circles in FIG 2. It is clear that simulations made at 2100K are in a two-phase equilibrium region, while simulations made at 2300K are in a 1-phase region. The possible presence of a gas phase in the reference state at 2100K will affect to some extent the precision of the calculations made at this temperature. To avoid this situation, a better choice of LJ parameters should have been made. The square showed in FIG. 3-2 represents the equilibrium state of a LJ fluid at 2100K using $\varepsilon = 0.21eV$ and $\sigma = 2.2$ Å. The presence of a gas phase is avoided for these equilibrium conditions and set of LJ parameters.

The second concern is related to the MC simulations performed with a supercell containing 256 atoms. As stated by Allen and Tildesley[16], the minimum image convention

imposes a constrain to the radial cutoff r_c used in MD or MC simulations when periodic boundary conditions are implemented. At 2300K, the density of liquid Ni used in the work of Los and Pellenq[1] is equals to 0.079215 Atoms/Å^3. This density gives a simulation box length *L* $\approx$14.78Å. According to the minimum image convention, the maximum r_c value for this supercell is equal to *L/2* or 7.39Å. This value is lower than the value of $r_c = 4\sigma$ used by Los and Pellenq[1] which is equal to 8.4Å $(\sigma = 2.1\text{Å})$ for the LJ reference fluid. The cut and shifted LJ interatomic potential is defined as follows:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] - \varphi(r_c) \tag{3.1}$$

In Eq.3.1, *r* is the interatomic distance, $\varphi(r_c)$ is the standard 12-6LJ potential, while σ and ε are empirical parameters adjusted to reproduce physical properties of the liquid phase. In the paper of Johnson *et al.*,[17] it is clearly stated that the simulation data for LJ fluids used to parameterized their equation of state (EOS) were obtained with a LJ potential truncated at some point $r_c \le L/2$. The EOS of Johnson *et al.*[17] is technically not applicable to the conditions imposed to the supercell of Los and Pellenq containing 256 atoms. A typical radial distribution function (RDF) obtained for a NVT simulation of a LJ fluid containing 256 atoms for which the minimum image convention has been applied is presented in FIG. 3-3. According to this RDF, the assumption that *g(r)=1* for $r > r_c$ used to establish the energetic correction to apply to the cut and shifted LJ potential is not valid. The consideration of an atom *i* having more than one interaction with different periodic images of an atom *j* would modify the RDF but is fundamentally not an option in the modelling of liquids since no long range order (LRO) is present in such a phase.

Moreover, the Helmholtz free energy presented in Table I of the paper of Los and Pellenq for liquid Ni at 2300K did not consider the finite size effect correction for the supercell containing 256 atoms. In such a small supercell, the Stirling approximation of *ln(N!)* used in the evaluation of the Helmholtz free energy of an ideal gas from its partition function must include the finite size correction which is expressed as follows:

$$F^{size}/(Nk_BT) = \ln(2\pi N)/(2N) \tag{3.2}$$

For a supercell of 256 atoms, this correction modifies by about $0.015k_BT$ (eV/atom) the absolute Helmholtz free energy. This energetic contribution cannot be ignored as the analytical solution for the Einstein model used to describe solid Ni presented in EQ. 14 of the paper of Los and Pellenq[1] did consider the finite-size correction of the supercell. Therefore, the error of 45 K on the evaluation of the melting temperature of Ni for a supercell of 256 atoms seems overly optimistic.

The effect of the presence of vacancies on the Helmholtz free energy of solid Ni is believed to be a minor concern according to the predicted equilibrium concentration of $4X10^{-4}$ obtained by Seeger and Mehrer[18] at the melting temperature. This small vacancy concentration is corroborated by experimental heat capacities[15] and thermal expansivities[19] at high temperatures. These two thermodynamic properties present a quasi-linear dependency as a function of temperature near the melting temperature of pure Ni. This linear behaviour (anharmonic+electronic) of solid Ni is an evidence of the absence of vacancies near the melting temperature. The small single vacancy concentration proposed by Seeger and Mehrer[18] cannot affect significantly the internal energy of solid Ni. However, Jakse and Pasturel[20] presented a MD simulation study of pure Ni using the pseudopotential of Bretonnet and Silbert[21] in which the presence of vacancies is playing a non negligible role in the melting of Ni. In this quoted MD study, the experimental melting temperature of Ni is reproduced for a supercell in which a concentration of $4X10^{-2}$ vacancies is artificially introduced at the beginning of the MD simulation as proposed by Solca *et al*. [22] It would therefore be important to study the effect of vacancies on the evaluation of the free energy of solid Ni to raise this ambiguity.

All the present remarks were made to improve the evaluation of the precision of the TI method used to evaluate the melting temperature of pure Ni which is, strictly speaking, an academic exercise as the melting temperature of pure Ni is well known and accepted. Future studies related to the determination of free energies using the TI method could also be improved by considering the arguments presented in this comment. It is clear that the TI method can be used to predict thermodynamic properties of bulk and/or small/nanometric multicomponent systems for which experimental data are lacking. These thermodynamic properties could be considered in a CALPHAD approach to better parameterize thermodynamic models describing the energetic behaviour of various phases. In the case of pure Ni, it is primordial to understand and minimize the origin of each possible source of error using all available experimental data.

Complex equilibrium can be drastically shifted by slightly altering the Helmholtz free energy of the phases involved in this equilibrium. Finally, we refute the conclusion of Los and Pellenq that "*Theoretically it could be possible that the Johnson expression and/or parameterization for the LJ fluid is so inaccurate, contrary to what is claimed and what is commonly believed, that it can give rise to an error in T_m of more than 300K"* since so many fundamental considerations could have improved their results starting from the selection of an adequate interatomic potential for the description of the energetic and thermal behaviour of Ni to a technically more rigorous simulation procedure.

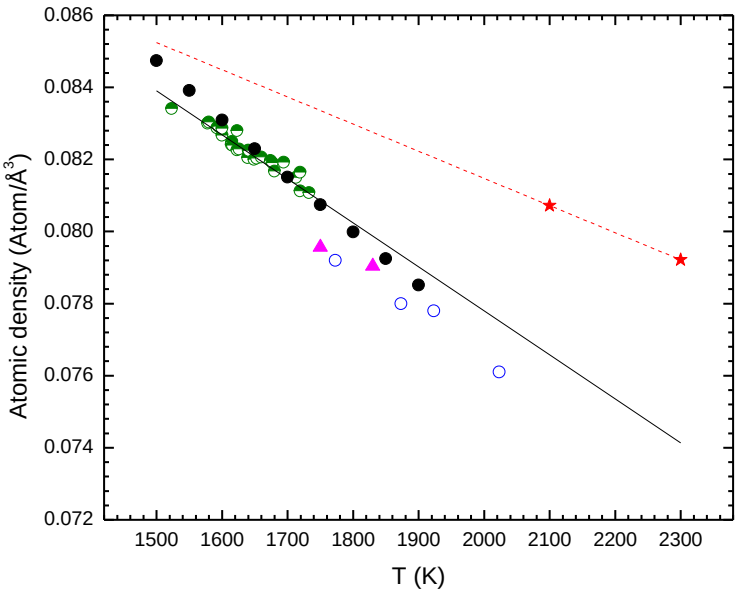


Figure 3-1: Density of liquid Nickel as a function of temperature. The stars represent the equilibrium densities used in the work Los and Pellenq while the dotted line is the extrapolated behaviour obtained from their results. The experimental density data of Mukai *et al.*[11] (filled circles), Waseda[10] (open circles) and Brillo and Egry[9] (half-filled circles) and the AIMD density calculated by Woodward *et al.*[12] (triangles) are also presented in this figure. The solid line represents the assessment of the liquid Ni density presented in the Smithells reference book.[13]

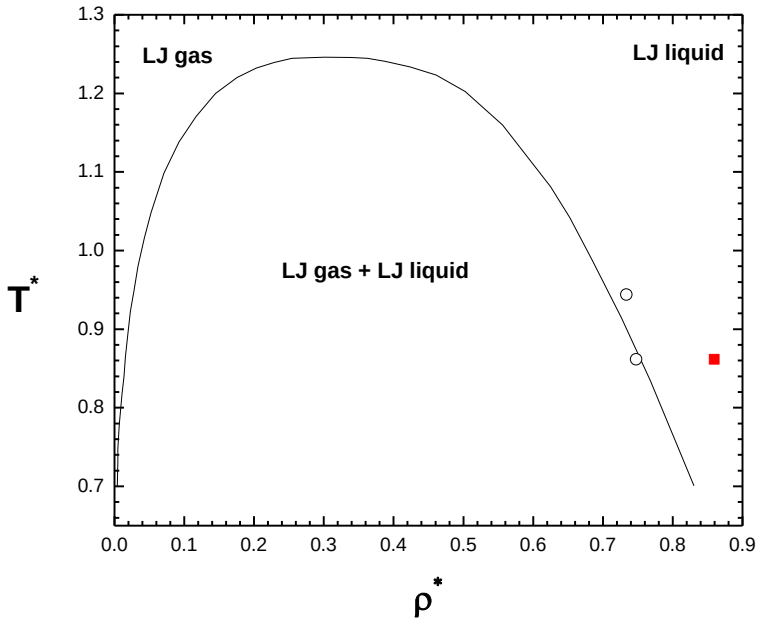


Figure 3-2: Phase diagram of the cut and shifted LJ interatomic model with $r_c = 4\sigma$. The solid line is the saturation density calculated by the equation of state of Johnson et al.[17] for a cut and shifted LJ interatomic potential with $r_c = 4\sigma$. The circles are the estimated equilibrium points used in the study of Los and Pellenq[1]. The square represents the equilibrium state of a LJ fluid at 2100K with $\varepsilon = 0.21\text{eV}$, $\sigma = 2.2$ Å and $\rho = 0.0807235\,\text{Atoms/Å}^3$.

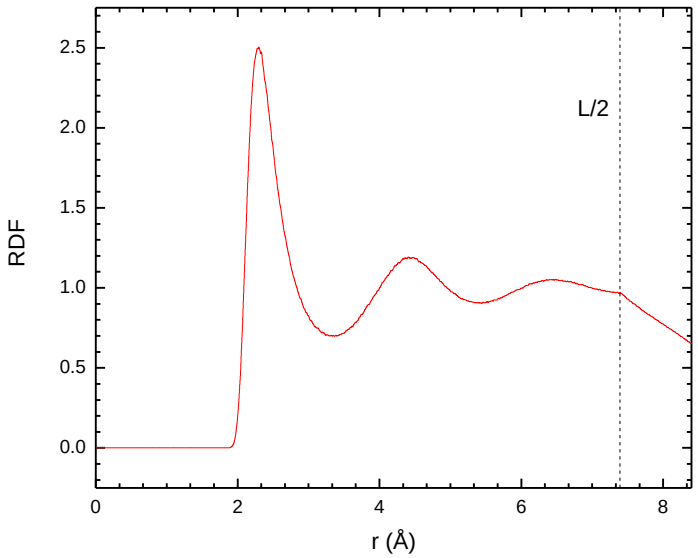


Figure 3-3: RDF of a LJ fluid obtained in a NVT-MC simulation for a supercell of 256 atoms at 2300K with $\varepsilon = 0.21\text{eV}$, $\sigma = 2.1\,\text{Å}$ and $\rho = 0.079215\,\text{Atoms/Å}^3$. The dashed line represents the value of L/2 of the simulation box. In the evaluation of this RDF, *N(N-1)* interactions are considered as imposed by the minimum image convention.

3.3 References

1 J. H. Los and R. J. M. Pellenq, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **81**, 064112/1 (2010).

2 D. Frenkel and A. J. C. Ladd, Journal of Chemical Physics **81**, 3188 (1984).

3 N. Metropolis and S. Ulam, Journal of the American Statistical Association **44**, 335 (1949).

4 F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B Condens. Matter **48**, 22 (1993).

5 J. E. Lennard-Jones, Proceedings of the Physical Society, London **43**, 461 (1931).

6 F. Luo, X.-R. Chen, L.-C. Cai, and G.-F. Ji, Journal of Chemical & Engineering Data **55**, 5149 (2010).

[7] T. Zykova-Timan, R. E. Rozas, J. Horbach, and K. Binder, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 464102/1 (2009).

[8] H. Amara, J. M. Roussel, C. Bichara, J. P. Gaspard, and F. Ducastelle, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **79**, 014109/1 (2009).

[9] J. Brillo and I. Egry, International Journal of Thermophysics **24**, 1155 (2003).

[10] Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids* (McGraw Hill, New York, 1981).

[11] K. Mukai and F. Xiao, Materials Transactions **43**, 1153 (2002).

[12] C. Woodward, M. Asta, D. R. Trinkle, J. Lill, and S. Angioletti-Uberti, Journal of Applied Physics **107**, 113522/1 (2010).

[13] W. F. Gale, T. C. Totemeier, and Editors, *Smithells Metals Reference Book, 8th Edition*, 2003).

[14] M. F. Michelon and A. Antonelli, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **81**, 094204/1 (2010).

[15] P. D. Desai, International Journal of Thermophysics **8**, 763 (1987).

[16] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publications, Bristol, 1987).

[17] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Molecular Physics **78**, 591 (1993).

[18] A. Seeger and H. Mehrer, Vacancies Interstitials Metals, Proc. Int. Conf., 1 (1970).

[19] X.-G. Lu, M. Selleby, and B. Sundman, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **29**, 68 (2005).

[20] N. Jakse and A. Pasturel, Journal of Chemical Physics **123**, 244512/1 (2005).

[21] J. L. Bretonnet and M. Silbert, Physics and Chemistry of Liquids **24**, 169 (1992).

[22] J. Solca, A. J. Dyson, G. Steinebrunner, B. Kirchner, and H. Huber, Journal of Chemical Physics **108**, 4107 (1998).

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: ACCURATE DETERMINATION OF THE GIBBS ENERGY OF COPPER-ZIRCONIUM MELTS USING THE THERMODYNAMIC INTEGRATION METHOD IN MONTE CARLO SIMULATIONS

J.-P. Harvey, A. E. Gheribi and P. Chartrand

Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Station Downtown, Montréal (Québec), CANADA, H3C 3A7

Publié dans : ***Journal of Chemical Physics*** **135, 084502 (2011)**

(Soumis le 19 mai 2011, publié le 23 août 2011)

4.1 Abstract

The design of multicomponent alloys used in different applications based on specific thermo-physical properties determined experimentally or predicted from theoretical calculations is of major importance in many engineering applications. A procedure based on Monte Carlo simulations (MCS) and the thermodynamic integration (TI) method to improve the quality of the predicted thermodynamic properties calculated from classical thermodynamic calculations is presented in this study. The Gibbs energy function of the liquid phase of the Cu-Zr system at 1800K has been determined based on this approach. The internal structure of Cu-Zr melts and amorphous alloys at different temperatures, as well as other physical properties were also obtained from MCS in which the phase trajectory was modelled by the modified embedded atom model (MEAM) formalism. A rigorous comparison between available experimental data and simulated thermo-physical properties obtained from our MCS is presented in this work. The modified quasichemical model in the pair approximation (MQMPA) was parameterized using the internal structure data obtained from our MCS and the precise Gibbs energy function calculated at 1800K from the TI method. The predicted activity of copper in Cu-Zr melts at 1499K obtained

from our thermodynamic optimization was corroborated by experimental data found in the literature. The validity of the amplitude of the entropy of mixing obtained from the *in silico* procedure presented in this work was analyzed based on the thermodynamic description of hard sphere mixtures.

4.2 Introduction

Classical thermodynamic calculations are powerful tools to study complex phase equilibria and thermodynamic properties of multicomponent systems for a wide range of temperature, pressure and composition. Thermodynamic models describing the energetic behavior of each potentially stable phase in a given system are parameterized by fitting experimental data or *ab initio* calculations in the case of thermodynamic properties that cannot or have not been investigated experimentally.[1] Great effort has been made recently to incorporate *ab inito* calculations in thermodynamic optimizations.[2, 3] A wide variety of interpolation techniques of the excess parameters obtained for binary systems exist and allow the possibility of predicting equilibrium states when more than two different chemical species are involved.[4] One major problem associated to the CALPHAD-type thermodynamic modeling of a system is the consistency and precision of the data used in the parameterization procedure. Even with a rigorous assessment of the available data, it is often a difficult task to reproduce simultaneously all the critically assessed thermodynamic data. To overcome this problem, polynomial excess parameters not derived from the partition function in the thermodynamic description of the Gibbs fee energy of phases have been introduced. Thermodynamic models that consider structural effects like short range order (SRO) and long range order (LRO) in the evaluation of the configurational entropy of mixing have also been developed for solid and liquid solutions. The flexibility gained from the addition of excess parameters and the higher mathematical complexity of the thermodynamic models increased the uncertainty in the parameterization process. The solutions proposed to better reproduce experimental data have led to a set of equations to be solved that has no unique solution for many systems.

There are numerous examples in the literature where a system has been optimized by several authors using completely different models and set of excess parameters, like for the Cu-Zr binary system,[5-15] which has the striking feature of producing bulk metallic glasses (BMG).[16] A key work in the design of multicomponent alloys showing good glass forming abilities is to

understand the energetic and structural impact of alloying elements at the atomic scale. Davies and Lewis[17] proposed a parameter to measure the tendency of metallic systems to form BMG based on weighted liquidus temperatures. A precise evaluation of the Gibbs energy of the liquid phase is of fundamental importance in the prediction of the liquidus surface of multicomponent systems and therefore in the alloying design of BMG, in the optic of the work of Davies and Lewis.[17]

Published thermodynamic assessments of the Cu-Zr system can be classified into two categories, i.e. thermodynamics assessments which are using a) an ideal configurational entropy of mixing for the thermodynamics description of the liquid solution combined with sub-regular parameters[10, 12, 14] and b) thermodynamic models that are considering the internal structure of the liquid phase by introducing associates[5, 8, 9, 13, 15] or pairs[6, 7] in its mathematical description. Sommer[18] pointed out the importance of taking SRO into consideration in modeling BMG. The second category of assessments is therefore more suited in the case of the Cu-Zr system. There are three major drawbacks associated to the thermodynamic assessments of the second category: i) neither theoretical nor experimental structural data were used to parameterize the thermodynamic model of the liquid phase; ii) the scattering of the thermodynamic data for the enthalpy of mixing [8, 9, 11, 19, 20] and activities[8, 13, 21] of Cu-Zr liquid alloys induces many uncertainties in the optimization procedure; iii) excess volume is not considered in the thermodynamic description of the liquid phase. The equilibrium predictions made in associated multicomponent systems using these thermodynamic assessments are definitely suffering from these observations.

In that context, it is essential to elaborate methods that can provide scientists and engineers a complementary set of consistent thermodynamic data that reduces the degree of uncertainty in the optimization procedure. To achieve this objective, two atomic scale simulation tools can be used: a) *ab initio* simulations b) classical simulations based on semi-empirical interatomic potentials. *Ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations based on the density functional theory are almost purely predictive as only pseudo-potentials of pure chemical species are needed. However, AIMD simulations can only be made on small atomic systems (several hundred atoms) for short simulation times (picoseconds) and are computer-intensive. Moreover, a small error in the determination of the cohesive energy at 0K obtained by *ab initio* calculations could easily induce an error of several hundred degrees in the evaluation of its equilibrium range

of temperature stability using classical thermodynamic calculations. All the entropy of mixing contributions to the Gibbs energy of a phase cannot be obtained in AIMD calculations. For all these reasons AIMD calculations cannot be used to finely parameterize a thermodynamic model by providing a complete set of consistent thermodynamic data.

Recent studies[22-31] have shown the importance of the Metropolis method[32, 33] or Monte Carlo simulation (MCS) in the fundamental description of the thermodynamic and physical behavior of pure substances and solutions of various binary metallic systems. The adiabatic switching (AS) method[34] based on the thermodynamic integration (TI) method can be implemented in a conventional Monte Carlo simulator in order to evaluate the Gibbs energy of a given phase. The key aspect of the AS method is that it provides the excess entropy of the studied phase. The complete thermodynamic function as well as other important physical properties can be estimated by a series of MCS.

In this paper we proposed an *in silico* thermodynamic optimization procedure assisted by MCS. This self-consistent method will provide all the important thermodynamic properties needed to evaluate the Gibbs energy of the studied phases for a large range of temperature, pressure and composition. Other physical properties related to the derivatives of the equation of state (EOS) obtained from this method such as the bulk volume, the thermal expansion and the internal structure of the considered phases and consistent with the thermodynamic properties will also be presented. We propose the first MCS-TI study that aims to evaluate quantitatively and precisely the Gibbs energy of a binary liquid metallic phase. The precision of the technique will be confirmed by confronting our results to available experimental data and molecular dynamics (MD) and AIMD simulations of the Cu-Zr liquid and amorphous phases. This case study was specifically chosen since many authors reported experimental[8, 9, 11, 13, 19-21, 35-52] and theoretical[42-44, 50, 53-66] results that are not necessarily consistent with each other. The thermodynamic and physical properties of the liquid phase obtained by the simulations performed in this work were used as input data in the parameterization of the modified quasichemical model with the pair approximation (MQMPA)[67] of the liquid phase.

4.3 Methodology

4.3.1 Interatomic potential

The total energy of the different supercells studied in the present work was evaluated using the modified embedded atom model (MEAM) formalism with the second-nearest-neighbor approximation (2NN).[68-72] This formalism is well suited for studying metallic system as collective embedding effects of the background electron density on an atom are directly introduced in the expression of the total energy. Cu-Zr melts have local order similar to distorted body-centered cubic (BCC) structures.[56] The MEAM-2NN formalism specifically implemented to better reproduce physical properties of BCC solid structures by considering the possible effect of second-nearest-neighbors is believed to give excellent results in the present case. The simultaneous presence of spherically symmetric and angular contributions in the definition of the electron density is also considered as a major advantage in the evaluation of the embedding function. In the MEAM formalism, the total energy of the structure, U_{MEAM}, is evaluated as follows:

$$U_{MEAM} = \sum_i \left[F_i\left(\overline{\rho}_i\right) + \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}\left(r_{ij}\right) \right] \tag{4.1}$$

where F_i is the embedding function for an atom i embedded in a background electron density $\overline{\rho}_i$, and $\phi_{ij}\left(r_{ij}\right)$ is the pair interaction between atom i and atom j separated by a distance r_{ij}. In this formalism, a specific form is given to the embedding function whereas the pair interaction function is estimated from the universal binding energy relation of Rose *et al.*[73-76] up to the third order. In this work we considered the MEAM-2NN potential proposed by Lee and Baskes.[70] The MEAM-2NN adjustable parameters where taken respectively from i) Lee *et al.*[72] for Cu; ii) Kim *et al.*[77] for Zr and iii) Kim and Lee[57] for Cu-Zr interactions.

4.3.2 Monte Carlo Simulations

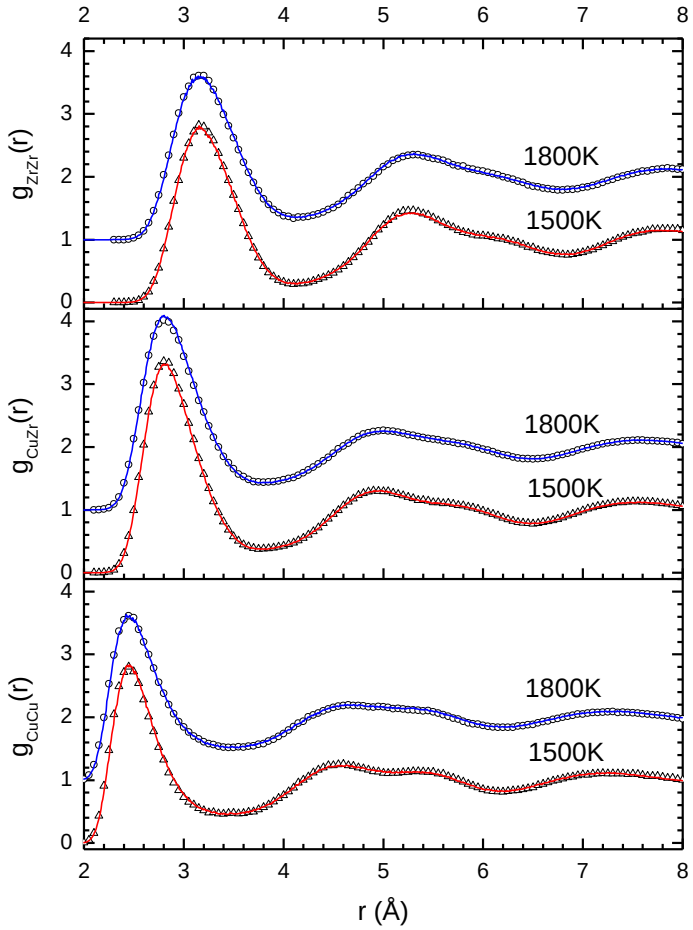


Figure 4-1 : Partial RDF of $Cu_{50}Zr_{50}$(liq.) at 1800K and 1500K. The solid lines represent the MCS results of the present study; the circles (T=1800K) and the triangles (T=1500K) are the results obtained by Ref. 57.

Allen and Tildesley[78] presented a complete work devoted to the simulation of liquids. The Monte Carlo algorithm developed within the framework of the present paper is based on the general ideas presented in the quoted work. All random numbers used to generate particle displacements, volume changes or particle permutations are obtained by the quasi-random uniform number generator provided in the Intel Math Kernel Library (MKL). A supercell containing 500 atoms has been used for all MCS. Los and Pellenq[24] and Michelon and Antonelli[26] recently used the same number of atoms in their MCS supercells. Michelon and

Antonelli[26] also indicated that a larger system size of 1372 atoms did not significantly modify entropy differences and transition temperatures of their MCS for the Ni_3Al ($L1_2$) solid phase. The Lennard-Jones (LJ) fluid was used in our study as the reference system in the evaluation of the free energy of the system calculated by the AS method. As Los and Pellenq,[24] the semi-empirical EOS of the LJ model proposed by Johnson *et al.*[79] has been chosen in order to evaluate the absolute free energy of the LJ reference fluid. Johnson *et al.*[79] considered a large radial cutoff distance (denoted r_c) of 4σ in order to reduce tail correction terms to be added to the free energy of the LJ reference fluid. A supercell of 500 atoms is a good compromise in order to i) minimize the number of interatomic distances and energetic interactions to be calculated in MCS and ii) ensure that a sufficient number of atoms is present in the supercell for consistency with the minimum image convention,[78] i.e. $r_c \leq 0.5L$, with L the smallest simulation box length size. Periodic boundary conditions were also applied to all MCS to avoid surface effects. A radial cutoff of 5Å has been used for all MCS involving the MEAM interatomic potential.

The acceptance ratio P_{acc} of particle displacements and supercell volume changes was set to a value of 0.2 which is smaller than typical acceptance ratio of other MCS found in the literature. Two reasons justify the selection of this acceptance ratio. The mean square displacement $\langle \Delta r^2 \rangle$ per Monte Carlo iteration as a function of the acceptance ratio for Cu-Zr liquid alloys is maximized for an acceptance ratio between 0.2 and 0.3.[80] This is in good agreement with the theoretical optimal acceptance ratio of the multidimensional random walk Metropolis algorithm of 0.234 obtained by Roberts *et al.*[81] Preliminary tests made in the present work on the evaluation of the melting temperature of pure copper and pure zinc using the method of Agrawal *et al.*[82] suggested an optimum value for P_{acc} of 0.2.

Two types of MCS were performed in the present work. In the canonical ensemble (NVT), a MCS consists of moving a particle or permuting two chemically different particles at each Monte Carlo step. Both types of Monte Carlo steps have the same occurrence probability. Each atom of the supercell is sequentially moved or permutated once before another Monte Carlo step is attempted on the same atom. It was also decided to permute only first-nearest-neighbors as proposed by Fosdick[83] and Flinn and McManus.[84] These authors proved that first-nearest-neighbor permutations satisfy the microscopic reversibility condition for the generation of a Markov chain. It is believed that this choice of permutation allows a better physical

representation of kinetics phenomena in the actual supercell and optimizes atom displacements. For isobaric-isothermal (NPT) ensemble MCS, the Monte Carlo algorithm is modified in order to allow the expansion/contraction of the volume of the supercell. Since physical properties of the metallic Cu-Zr liquid phase are isotropic, all sides of the cubic simulation box were simultaneously modified by the same factor. In the present work, one simulation box volume change is considered as one Monte Carlo step and its probability of occurrence is equal to *1/N* where *N* is the number of atoms in the supercell.

To check the ergodicity of our simulations, multiple averages of the internal energy and the atomic volume of different MCS segments were calculated. This procedure led to the choice of about $5x10^6$ Monte Carlo steps to reach the equilibrium state and between $5x10^6$ to $2x10^7$ Monte Carlo steps to compute average thermodynamic and physical properties. Statistical distributions of the internal energies and atomic volumes obtained for each MCS were also calculated in order to evaluate the efficiency of the MC algorithm developed within the framework of this study. The expected Boltzmann distribution of each MCS was modeled using a Gaussian amplitude distribution function.[80]

In order to validate the simulation procedure and the choice of atomic displacement and supercell volume change acceptance ratios, a comparison has been made between MCS results of a $Cu_{50}Zr_{50}$ liquid alloy obtained in the present study and the results of Kim and Lee[57] independently calculated using MD simulations. Both studies were performed in the canonical (NVT) ensemble with liquid atomic density of 0.0531 Atom/Å^3 at T=1800K and of 0.0540 Atom/Å^3 at T=1500K. These atomic densities were obtained from NPT ensemble MCS calculations for fully relaxed structures and are confirmed by the results of Kim and Lee.[57] The partial RDF $g_{CuCu}(r)$, $g_{ZrZr}(r)$ and $g_{CuZr}(r)$ at 1800K and 1500K for this $Cu_{50}Zr_{50}$ liquid alloy are presented in Fig. 4-1. According to this figure, MCS results are in good agreement with MD calculations of Kim and Lee.[57] According to these simulations, there is no major difference in the evaluation of the internal structure of this liquid alloy using 500 atoms (MCS) or 2000 atoms (MD).

4.3.3 Thermodynamic integration method

The AS method proposed by Watanabe and Reinhardt[34] was used to determine the Helmholtz free energy *F* of Cu-Zr liquid alloys at 1800K. In this method, the Helmholtz free energy of a real system is evaluated by calculating the work needed to reach a given equilibrium state from an initial reference state of known Helmholtz free energy. To evaluate this work, a hybrid interatomic potential $U_{hybrid}(\lambda, r)$ which is a function of interatomic distances *r* and of the λ parameter must be defined. To simplify the AS method, a linear hybrid interatomic potential is implemented in our work:

$$U_{hybrid}(\lambda, r) = (1-\lambda)U_{LJ}(r) + \lambda U_{MEAM}(r) \tag{4.2}$$

According to Eq. (4.2), $U_{hybrid}(\lambda, r)$ is a linear combination of $U_{LJ}(r)$ and $U_{MEAM}(r)$ which are respectively the Lennard-Jones and the MEAM-2NN interatomic potentials. In this expression, the LJ fluid acts as the reference system for which the absolute Helmoltz free energy is known while MEAM interatomic potentials reproduce the thermo-physical behavior of the real system. The λ parameter modulates the influence of each interatomic potential during a MCS. It has been demonstrated elsewhere[24] that the Helmholtz free energy of a real system is given by the following integral:

$$F = F_{ref,LJ} + \int_0^1 \left\langle U_{MEAM}(r) - U_{LJ}(r) \right\rangle (\lambda) d\lambda \tag{4.3}$$

The average values of $\left\langle U_{MEAM}(r) - U_{LJ}(r) \right\rangle (\lambda)$ are obtained from MCS. The Helmholtz free energy $F_{ref,LJ}$ of LJ fluids for various equilibrium conditions of temperature and density were computed using the EOS proposed by Johnson *et al.*[79] These authors determined semi-empirical parameters for the excess Helmholtz free energy F^{xs} of the cut and shifted LJ interatomic potential expressed as:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r_c)^{12} - (\sigma/r)^6 + (\sigma/r_c)^6\right] & if\ r < r_c \\ 0 & if\ r \geq r_c \end{cases} \tag{4.4}$$

This interatomic potential is parameterized using ε and σ. The EOS of Johnson *et al.*[79] allows the evaluation of $F_{ref,LJ}$ expressed as follows:

$$F_{ref,LJ} = F^{gas} + F^{xs} + F^{corr} + F^{size} \tag{4.5}$$

With:

$$\begin{aligned} F^{gas}/\left(Nk_BT\right) = X_{Cu}\left[3\ln\left(\Lambda_{Cu}\right)+\ln\left(N/V\right)-1\right] + X_{Zr}\left[3\ln\left(\Lambda_{Zr}\right)+\ln\left(N/V\right)-1\right] \\ +\left[X_{Cu}\ln\left(X_{Cu}\right)+X_{Zr}\ln\left(X_{Zr}\right)\right] \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$F^{corr}/\left(Nk_BT\right) = -32/9\,\pi\frac{N}{V}\sigma^3\left[\left(\sigma/r_c\right)^9 - 3/2\left(\sigma/r_c\right)^3\right]\cdot\frac{\varepsilon}{k_BT} \tag{4.7}$$

$$F^{size}/\left(Nk_BT\right) = \ln\left(2\pi N\right)/\left(2N\right) \tag{4.8}$$

$$\Lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_B T} \tag{4.9}$$

In Eq. (4.5), F^{gas} is the ideal gas mixture Helmholtz free energy which is a function of N the total number of atoms in the supercell, V the total volume of the supercell, X_i the atomic fraction and Λ_i the de Broglie thermal wavelength of species i; F^{corr} is the energetic correction related to the cut and shifted LJ potential and F^{size} is another energetic correction related to the finite size of the supercell. To avoid the determination of any mixing rules in the evaluation of F^{xs} of binary liquid alloys, it was decided to use the same set of LJ parameters for all Cu-Cu, Cu-Zr and Zr-Zr interatomic interactions. The LJ parameters of the reference state where selected in order to avoid any phase transition during the course of a MCS using the hybrid interatomic potential. The Cu-Zr liquid alloy equilibrium atomic densities calculated from our simulations at 1800K combined with values of $\varepsilon = 0.12eV$ and of $\sigma = 2.37\text{Å}$ ensure that the liquid is the only stable phase for all equilibrium conditions imposed on the system.[80] All calculations were performed under the assumption that no external pressure is imposed on the supercell. The Helmholtz free energy is, in this specific case, exactly equal to the Gibbs energy.

4.3.4 Thermodynamic model

To model the thermodynamic behavior of the Cu-Zr liquid phase, a quasichemical approach originally proposed by Fowler and Guggenheim[85] for describing order-disorder phenomena in superlattices was favored. Above the order-disorder transition, this type of approach simulates SRO induced by the energetic amplitude of the various interatomic potentials using the concept of a quasichemical reaction defined in this case as follows:

$(Cu\text{-}Cu)_{pair} + (Zr\text{-}Zr)_{pair} = 2(Cu\text{-}Zr)_{pair}$ Δg_{CuZr} (4.10)

The variation of the Gibbs energy Δg_{CuZr} for this quasichemical reaction modulates equilibrium fractions of Cu-Cu, Zr-Zr and Cu-Zr first-nearest-pairs in the liquid phase. A negative value of Δg_{CuZr} will favor the formation of Cu-Zr pairs while a positive value will induce a tendency toward demixing. In this pair approximation model, no hypothesis about structural entities present in the liquid phase has to be done as for associate-like thermodynamic models. In the original quasichemical approach, the internal structure of the liquid phase is only influenced by energetic interactions between pairs, i.e. by the value of Δg_{CuZr}. Pelton *et al.*[67] proposed an original flexible formulation of Δg_{CuZr} to reflect the possible dependence of the energetic interactions to the X_{ij} equilibrium pair fractions:

$$\Delta g_{CuZr} = \Delta g^{(0)}_{CuZr} + \sum_{i\geq 1} g^{(i0)}_{CuZr} X^{i}_{CuCu} + \sum_{j\geq 1} g^{(0j)}_{CuZr} X^{j}_{ZrZr} \quad (4.11)$$

In Eq. (4.11), $\Delta g^{(0)}_{CuZr}$, $g^{(i0)}_{CuZr}$ and $g^{(0j)}_{CuZr}$ are temperature–dependent empirical model parameters. The pair fractions are calculated from the total number of pairs present in the solution. The following mass balances are used to define the pair fractions in liquid Cu-Zr alloys containing n_{Cu} moles of Cu and n_{Zr} moles of Zr:

$$n_{Cu} Z_{Cu} = 2n_{CuCu} + n_{CuZr} \quad (4.12)$$

$$n_{Zr} Z_{Zr} = 2n_{ZrZr} + n_{CuZr} \quad (4.13)$$

First-nearest-neighbor coordination numbers Z_{Zr} and Z_{Cu} in a given phase can be evaluated by X-ray diffraction experiments or from the integration of RDF obtained by MD, MCS or *ab initio* calculations. These coordination numbers fluctuate as a function of the composition of the Cu-Zr liquid phase. The original quasichemical approach of Fowler and Guggenheim[85] intended for solid solutions did not take coordination number fluctuations as a function of composition into consideration. Pelton *et al.*[67] proposed a general empirical equation to define Z_{Cu} and Z_{Zr} in a binary phase:

$$1/Z_{Zr} = 1/Z_{ZrZr}\left[2n_{ZrZr}/\left(2n_{ZrZr} + n_{CuZr}\right)\right] + 1/Z_{ZrCu}\left[n_{CuZr}/\left(2n_{ZrZr} + n_{CuZr}\right)\right] \quad (4.14)$$

$$1/Z_{Cu} = 1/Z_{CuCu}\left[2n_{CuCu}/\left(2n_{CuCu}+n_{CuZr}\right)\right]+1/Z_{CuZr}\left[n_{CuZr}/\left(2n_{CuCu}+n_{CuZr}\right)\right] \quad (4.15)$$

As mentioned by Pelton *et al.*[67] there is no strict physical justification for Eqs. (4.14) and (4.15). Partial first-nearest-neighbor coordination numbers Z_{CuCu}, Z_{ZrZr}, Z_{CuZr} and Z_{ZrCu} appearing in Eqs. (4.14) and (4.15) are semi-adjustable parameters and cannot be directly associated to real physical values. Two reasons justify this empirical approach i) this kind of thermodynamic treatment of a mixture has no exact solution for the definition of the configurational entropy of mixing in three dimensions which can only be estimated ii) the composition where the maximum SRO is observed can be easily set using Eqs. (4.14) and (4.15). This is a major feature of the quasichemical approach of Pelton *et al.*[67] The internal structure of the mixture can be modulated by the coordination numbers and the amplitude of the cohesive energy of the various pairs present in the mixture via the variation of the Gibbs energy of Eq. (4.10). Unlike thermodynamic models considering the formation of associates, no assumption about the presence of any cluster has to be made in the melt which reduces the number of thermodynamic parameters to be adjusted to describe its thermodynamic behavior. The total Gibbs energy of the Cu-Zr liquid solution using the original quasichemical approach of Pelton *et al.*[67] is expressed as follows:

$$G = n_{Cu}g^{0}_{Cu(liq.)} + n_{Zr}g^{0}_{Zr(liq.)} - T\Delta S^{config} + 1/2\, n_{CuZr}\Delta g_{CuZr} \quad (4.16)$$

where $g^{0}_{Cu(liq.)}$ and $g^{0}_{Zr(liq.)}$ are the standard molar Gibbs energies of the pure liquid components, ΔS^{config} is the configurational entropy of mixing derived from the one-dimensional Ising approximation[67, 85, 86] and n_{CuZr} is the number of moles of Cu-Zr first-nearest-neighbor pairs. The standard molar Gibbs energies of both pure liquid components were taken from the compilation of Dinsdale.[87] The original approach of Pelton *et al.*[67] can be improved by adding supplementary excess contributions to Eq. (4.16). Pelton and Kang[88] already proposed to add a Bragg-William(BW) enthalpy term to Eq. (4.16) of the following form (molar expression): $\Delta h = \omega_{BW}X_{Cu}X_{Zr}$, with X_{Cu} and X_{Zr} being the molar fraction of Cu and Zr respectively. According to Pelton and Kang,[88] the BW parameter ω_{BW} is added to take into consideration cohesive energies between particles that are not first-nearest-neighbors. There are other important reasons that would justify the introduction of BW parameters in the MQMPA.

The thermodynamic model described by Eq. (4.16) is an implicit function of the various numbers of moles of Cu-Cu (n_{CuCu}), Zr-Zr (n_{ZrZr}) and Cu-Zr (n_{CuZr}) pairs. Any excess parameters added through Δg_{CuZr} will modify the internal structure of the mixture. For many mixtures, the internal structure should not systematically be modified by the addition of excess parameters. As an example, Fe-Si, Co-Si and Ni-Si melts show strong and negative entropy of mixing induced by electronic effects.[89] The introduction of excess parameters via Δg_{ij} to model this negative entropy of mixing will affect the internal structure of the liquid phase according to Eq. (4.16) even if this phenomenon is strongly associated to the evolution of the electronic density of states at the Fermi level. In the present work, Δg_{CuZr} was parameterized to reproduce simultaneously the enthalpy of mixing and the internal configuration of the mixture both obtained by our MCS. All the others excess contributions were introduced by using BW enthalpy and entropy excess parameters.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Atomic density and thermal expansion of Cu-Zr melts

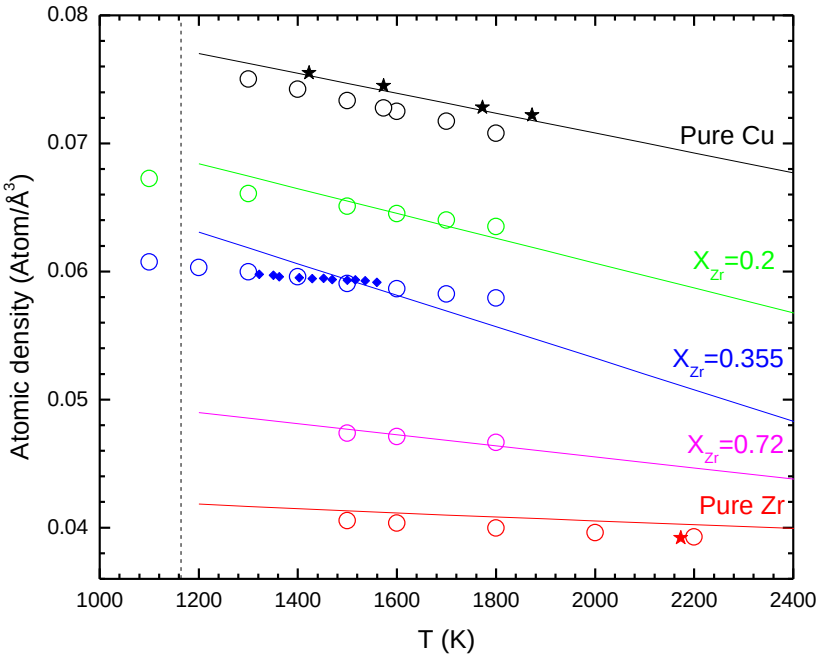


Figure 4-2: Atomic density as a function of temperature for different $Cu_{1-x}Zr_x$ melts. The solid lines represent the experimental results of Ref. 40 for Cu-Zr melts, the assessment of Ref. 90 for pure Cu(liq.) and the experimental results of Ref. 91 for pure Zr(liq.) respectively. The symbols represent: open circles=MCS of the present work, stars=Ref. 92, filled diamonds=Ref. 43. The dashed line represents the lowest eutectic temperature of the Cu-Zr system: $Cu_{10}Zr_7$(s) + CuZr(s) →Liquid

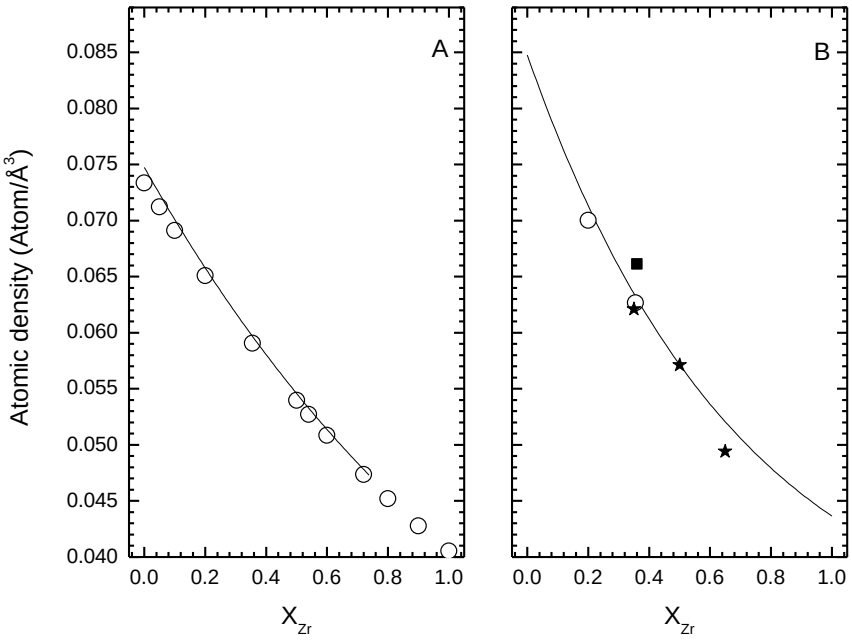


Figure 4-3 : Atomic density as a function of the molar fraction of Zr for Cu-Zr: A) liquid alloys. The solid line represents the exponential regression of the data of Ref. 40 (T=1473K). The open circles are the atomic densities obtained by MCS (T=1500K); B) amorphous alloys (T=300K). The solid line represents the exponential regression of the data of Ref. 41. The symbols represents: open circles=MCS, stars=Ref. 36, square=Ref. 51.

Table 4-1 : Thermal expansion of Cu-Zr liquid and amorphous alloys with $\alpha_V = cte$

Alloy	State	$\alpha_V \left(10^6 K^{-1}\right)$	Reference
Zr	Liq.	46	This work
		39	Ref. 91
		46	Ref. 93
Cu	Liq.	115	This work
		107	Ref. 90
$Cu_{80}Zr_{20}$	Liq.	82	This work
		140	Ref. 40
	Amorphous	47	This work
$Cu_{64.5}Zr_{35.5}$	Liq.	69	This work
	Liq.	38	Ref. 43
		203	Ref. 40
	Amorphous	37.7	This work
	Amorphous	35.4*	Ref. 37
$Cu_{28}Zr_{72}$	Liq.	51	This work
		90	Ref. 40

* Value obtained for a $Cu_{60}Zr_{40}$ alloy

The evolution of the atomic density of liquid Cu-Zr alloys as a function of temperature and composition has been calculated using MCS in the NPT ensemble and are presented in Fig. 4-2. Volumetric thermal expansion values α_V for the liquid compositions presented in Fig. 4-2 were evaluated from the well known relationship $\alpha_V = \left(\partial V/\partial T\right)_p / V$ and are listed in Table 4-1. It is to be noted that the experimental density data of Krasovskyy *et al.*[40] lead to positive excess thermal expansion related to pure Cu(liq.) and pure Zr(liq.). This surprising result is believed to

be in contradiction with all other physical and thermodynamic properties of Cu-Zr melts. The experimentally reported negative enthalpy of mixing in the liquid phase is caused by stronger Cu-Zr energetic interactions in comparison with the Cu-Cu and the Zr-Zr interactions. The negative deviation of the excess atomic density from an ideal behavior presented in Fig. 4-3A for both the calculated and the experimental data in the liquid phase is a direct consequence of these strong Cu-Zr interactions. The positive excess heat capacity calculated by our MCS is another observation that confirms the tendency of Cu-Zr melts to be much more stable than an ideal solution, i.e. that more energy per mole of solution is needed to increase the entropy of the solution.

Atomic densities of amorphous $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ and $Cu_{80}Zr_{20}$ alloys obtained by our NPT-MCS are presented in Fig. 4-3B along with available experimental data. To obtain an amorphous structure in our simulations, an equilibrated liquid supercell was quenched from an initial hot temperature T_0 to a final cold temperature T_F with an infinite cooling rate. These two temperatures have a non negligible impact on the resulting atomic density calculated by MCS. In Fig. 4-3B, the $Cu_{80}Zr_{20}$ and the $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ alloys have both been quenched from T_0=1100K to T_F=900K using an infinite cooling rate. According to our simulations, the thermal expansion of amorphous alloys presented in Table 4-1 are not influenced by the quenching conditions if enough MC steps are performed (i.e. if the ergodicity is reached) for each temperature imposed in the amorphous state. Volumetric properties obtained for two amorphous alloys and presented in this section confirm the ability of the MEAM parameters proposed by the previously quoted authors to reproduce the physical behavior of Cu-Zr liquid and amorphous alloys.

4.4.2 Isothermal bulk modulus of Cu-Zr melts

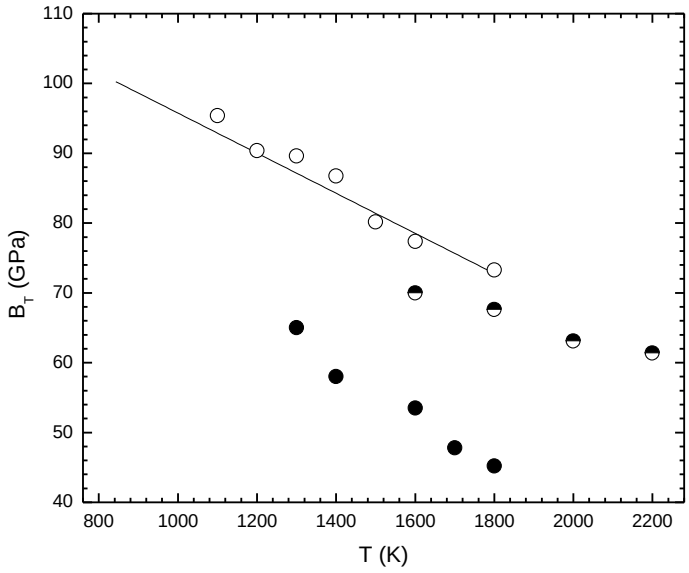


Figure 4-4**:** Evolution of the isothermal bulk modulus of Cu-Zr melts as a function of temperature. The solid line represents a linear regression of the MD simulation results of Ref. 43 for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy. The open circles represent the MCS of the present work for the $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ melt. The filled circles are the MCS results obtained for pure Cu(liq.); the half-filled circles are the MCS results for pure Zr(liq.).

Bulk moduli obtained from MCS in the NPT ensemble are good physical properties to analyze in order to evaluate the ability of the MC technique to adequately dilate or compress the supercell. The isothermal bulk modulus B_T is evaluated from $\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}$, the variance of the total volume V of the supercell using the relation: $B_T = Vk_BT \big/ \langle \delta V^2 \rangle_{NPT}$. Temperature dependencies of B_T for the following liquid compositions were determined in this study: i) pure Zr(liq.) ii) pure Cu(liq.) and iii) $Cu_{645.5}Zr_{35.5}$ melts. The results of these simulations are presented in Fig. 4-4. The solid line presented in Fig. 4-4 is a linear regression of the MD results of Mendelev *et al.*[43] obtained for a supercell containing 5000 atoms at the $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid composition. It is remarkable to note that the MEAM-2NN parameterization of the Cu-Zr system proposed by Kim

and Lee[57] containing about 35 semi-adjustable parameters (including parameters of the pure elements) with only 1 binary parameter fitted using data of the liquid phase is providing results similar to the work of Mendelev *et al.*[43] In their work, the Cu-Zr interatomic potential has been finely tuned to specifically reproduce the experimental physical behavior of liquid and amorphous Cu-Zr alloys with more than 32 binary parameters. Other physical properties (bulk modulus and speed of sound) obtained from our MCS for pure copper and pure zirconium also confirm the validity of our approach.[80]

4.4.3 Structural properties of Cu-Zr melts and amorphous alloys

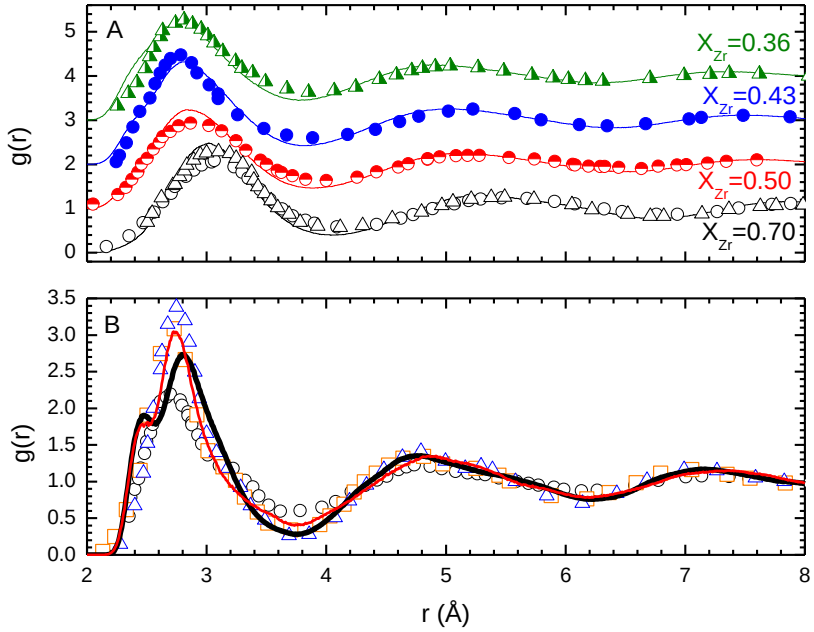


Figure 4-5: Total RDF of A) $Cu_{64}Zr_{36}$, $Cu_{57}Zr_{43}$, $Cu_{50}Zr_{50}$ and $Cu_{30}Zr_{70}$ liquid alloys. The filled circles represents the experimental data of Ref. 49 obtained at 1223K, the hall-filled(1540K) and open the circles (1450K) are the data of Ref. 45 ; The hall-filled(1400K) and open triangles (1300K) are the data of Ref. 50. Solid lines represent our NPT-MCS results. B) $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ amorphous alloy. The thick line represents the amorphous alloy obtained by NPT-MCS for an infinite quenching rate with T_0=1200K and T_F=800K followed by an equilibrium cooling to 300K. The thin line represents the amorphous alloy obtained by equilibrating a BCC structure at

room temperature using NPT-MCS. Experimental data of Ref. 44 (squares), Ref. 41 (triangles) and Ref. 39 (circles) are also presented in this figure.

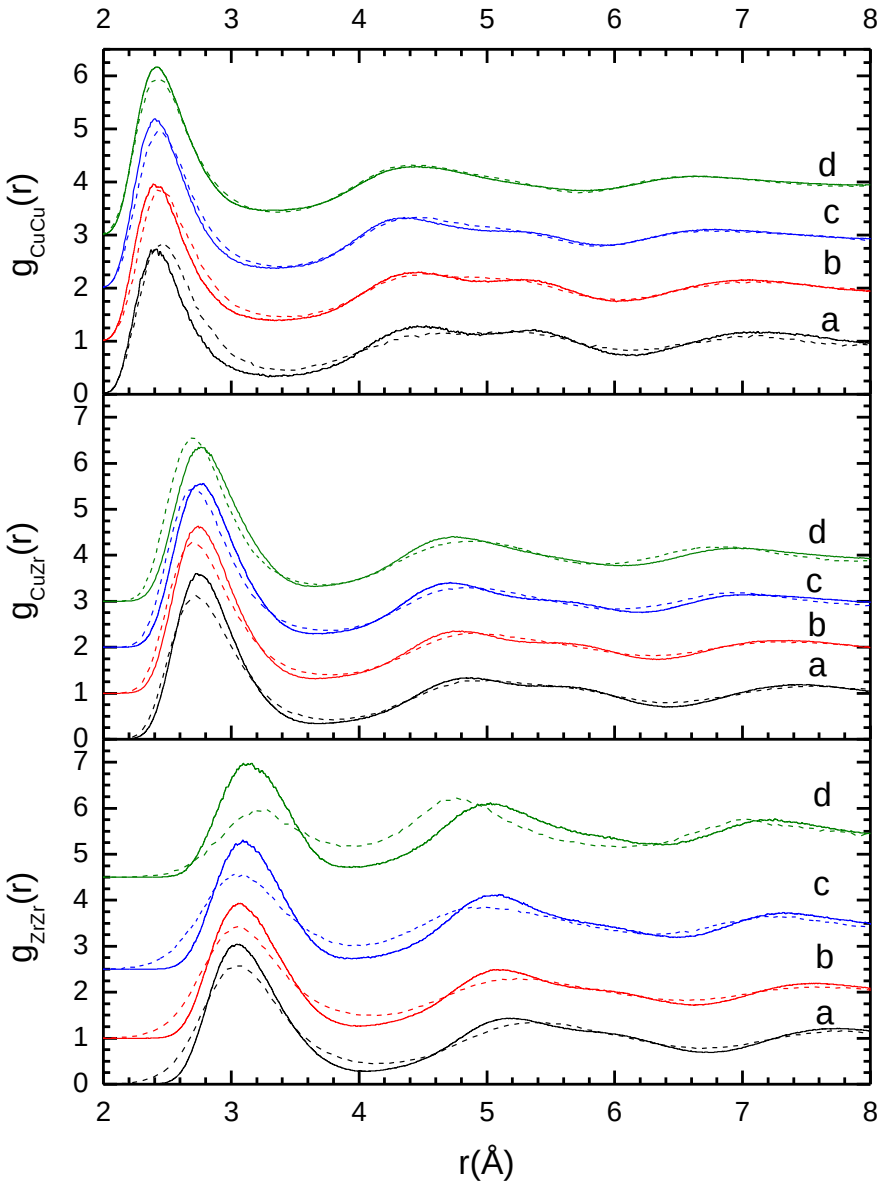


Figure 4-6: Comparison between partial RDF for NVT-MCS of the present work (solid lines) and NVT-AIMD (dashed lines) calculated by Ref. 56 for $Cu_{28}Zr_{72}$(a), $Cu_{46}Zr_{54}$(b) $Cu_{64}Zr_{36}$(c) and $Cu_{80}Zr_{20}$(d) melts at 1500K.

Table 4-2: Summary of the first-nearest-neighbor coordination numbers in $Cu_{1-x}Zr_x$ melts

Alloy	Temp. K	Atomic density Atom/ Å^3	Z_{tot} Atoms	Reference
Cu	1600	0.0725	11.8	This work
	1573	0.0745	11.4	Ref. 92
		0.0745	12.2*	Ref. 92
Zr	2200	0.0393	12.2	This work
	2173	0.0392	10.6	Ref. 94
		0.0392	13.3*	Ref. 94
	2135	--	12.0	Ref. 95
$Cu_{64}Zr_{36}$	1400	0.0596	13.2	This work
	1400	--	14.3	Ref. 50
$Cu_{57}Zr_{43}$	1223	0.0574	13.2	This work
	1223	0.0560	11.2	Ref. 49
		0.0560	13.4*	Ref. 49
$Cu_{50}Zr_{50}$	1600	0.0537	13.0	This work
	1540	--	14.0*	Ref. 45
$Cu_{28}Zr_{72}$	1500	0.0474	12.9	This work
	1450	--	12.0	Ref. 46
	1450	--	13.6*	Ref. 45**

* Corrected values; ** The exact composition is $Cu_{30}Zr_{70}$

Mizuno *et al.*[45], Waseda and Masumoto[49] and Wessels *et al.*[50] were the only authors to study experimentally the internal structure of Cu-Zr liquid alloys. A comparison between these experimental data and our NPT-MCS is presented in Fig. 4-5A. Total coordination numbers Z_{tot}

obtained by integrating the first peak in the radial distribution function (RDF) using the following definition $Z_{tot} = \int_{r_0}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) \frac{N}{V} dr$ are presented in Table 4-2. A coordination number of 11.8 for Cu(liq.) at 1573K was calculated from this definition using our NPT-MCS results.[80] This coordination number is higher than the value reported by Waseda and Ohtani.[96] This is a surprising result since these authors reported a higher atomic density than the one obtained in the present study for a similar RDF. For this reason, it was decided to recalculate all published coordination numbers to ensure a valid comparison. To calculate coordination numbers using the work of Mizuno *et al.*[45] and of Wessels *et al.*[50], same atomic densities as the one obtained in our NPT-MCS were used.

Another important test performed in our study was to compare partial RDF of liquid Cu-Zr alloys obtained by NVT-MCS for different compositions with the recent AIMD results of Jakse and Pasturel[56] performed at 1500K. This comparison is presented in Fig. 4-6. It is to be noted that the atomic densities used in the work of Jakse and Pasturel[56] are about 10% higher than the calculated atomic densities of our NPT simulations which were in good agreements with the experimental densities in this range of temperature. The impact of the high atomic densities used by Jakse and Pasturel[56] on the resulting pressure imposed to the supercell for which the phase trajectory was modeled using the MEAM formalism were performed using NVT-MD simulations on the same supercell with the same radical cutoff for 28ps (with $\Delta t = 4*10^{-3}\, ps$). The relatively high thermal pressure of about 10GPa for all the compositions studied by Jakse and Pasturel[56] calculated from these NVT-MD simulations raise some concerns about the equilibrium state reached in their study. This result is validated from a simple calculation of the thermal pressure P_{th} of a $Cu_{64}Zr_{36}$ melt using its physical definition, i.e. $P_{th} = \int_0^{1500K} \alpha B_T dT$, which gives a value of 11GPa.

The results presented in Fig. 4-6 indicate that AIMD simulations are giving similar results to the NVT-MCS calculations for g_{CuCu} and g_{CuZr}. One major difference appears in the g_{ZrZr} RDF as the Cu content is increased. At a composition of X_{Cu}=0.8, AIMD results predict a higher number of Zr-Zr second-nearest-neighbors than first-nearest-neighbors. This result was also obtained in the AIMD study of Hao *et al.*[55] They attributed this unusual behavior to size effects. Two tests were performed in our study in an attempt to reproduce this effect. In the first

approach, the amplitude of the Cu-Zr energetic interaction of the MEAM Cu-Zr interatomic potential was set to a substantially more negative value to favor Cu-Zr first-nearest-pairs. This approach failed since an unrealistic heat of mixing was obtained to reproduce this phenomenon. The second approach was to modify the empirical parameters used in the evaluation of the screening function. Again, it was not possible to reproduce the g_{ZrZr} RDF. The good thermodynamic properties obtained using the MEAM formalism presented in our work combined with the good predicted atomic densities are evidences that our simulations are close to the real thermo-physical behavior of Cu-Zr melts. The partial enthalpy of mixing of Zr at infinite dilution in the Cu-rich liquid evaluated using NPT-MCS at 1800K (-67kJ/mol) is close to the reported experimental value of Turchanin *et al*.[9] This is another good indication of the adequate modeling of the chemical effects in the liquid. It would have been interesting to analyze the AIMD enthalpy of mixing at 1500K to have a better understanding of the origin of this unusual behavior.

The last MCS intended to study the internal structure of this system was performed on a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ amorphous alloy. Two limiting cases were studied. In the first scenario, a liquid at T_0=1200K is quenched at an infinite rate to a temperature of T_F=800K followed by an equilibrium cooling to room temperature. In the other scenario, a defect free disorder BCC structure was equilibrated at room temperature. These two calculations are presented in Fig. 4-5B. According to this figure, the second scenario seems to better reproduce the SRO in the amorphous state. No atomic size vacancies are allowed in the amorphous phase in the second scenario. Maeda *et al.*[97] observed this absence of dilatational defect in $Cu_{57}Zr_{43}$ amorphous alloys. Yavari *et al.*[98] proved experimentally using diffraction methods that atomic-size hole vacancies are unstable in metallic glasses.

4.4.4 Thermodynamic optimization of the liquid phase using the TI method

Table 4-3: Summary of the results obtained in NPT/NVT simulations and the thermodynamic functions calculated from the TI method at 1800K

X_{Zr}	Atomic density	$\left(\begin{matrix} g_{ref,LJ} \\ +T\Delta s_{id} \end{matrix}\right)^b$	I[a]	$\left(\begin{matrix} g \\ +T\Delta s_{id} \end{matrix}\right)^b$	h	$\left(s-\Delta s_{id}\right)^b$
	$Atom/\text{Å}^3$	eV/atom	eV/atom	eV/atom	eV/atom	$eV/\left(atom\cdot K\right)$
1.000	0.0400	-2.30004	-5.14940	-7.44945	-5.69776	9.73159E-04
0.900	0.0422	-2.28831	-4.90612	-7.19443	-5.47122	9.57334E-04
0.800	0.0445	-2.27582	-4.65716	-6.93299	-5.23397	9.43897E-04
0.720	0.0466	-2.26489	-4.45494	-6.71982	-5.04034	9.33044E-04
0.600	0.0500	-2.24636	-4.14452	-6.39088	-4.73718	9.18720E-04
0.500	0.0531	-2.22799	-3.87951	-6.10750	-4.46741	9.11165E-04
0.450	0.0547	-2.21747	-3.74568	-5.96315	-4.32517	9.09985E-04
0.400	0.0564	-2.20569	-3.61036	-5.81605	-4.18242	9.07573E-04
0.355	0.0579	-2.19389	-3.48428	-5.67817	-4.04362	9.08080E-04
0.300	0.0598	-2.17818	-3.33589	-5.51407	-3.87634	9.09850E-04
0.200	0.0635	-2.14368	-3.05714	-5.20082	-3.55329	9.15293E-04
0.100	0.0671	-2.10217	-2.77413	-4.87630	-3.20707	9.27350E-04
0.050	0.0689	-2.07834	-2.63099	-4.70933	-3.02858	9.33751E-04
0.000	0.0707	-2.05302	-2.48705	-4.54006	-2.84465	9.41898E-04

[a] $I=\int_{\lambda=0}^{1}\left\langle U_{MEAM}\left(r\right)-U_{LJ}\left(r\right)\right\rangle d\lambda$

[b] $\Delta s_{id}=-k_B\left[X_{Cu}\ln\left(X_{Cu}\right)+X_{Zr}\ln\left(X_{Zr}\right)\right]$

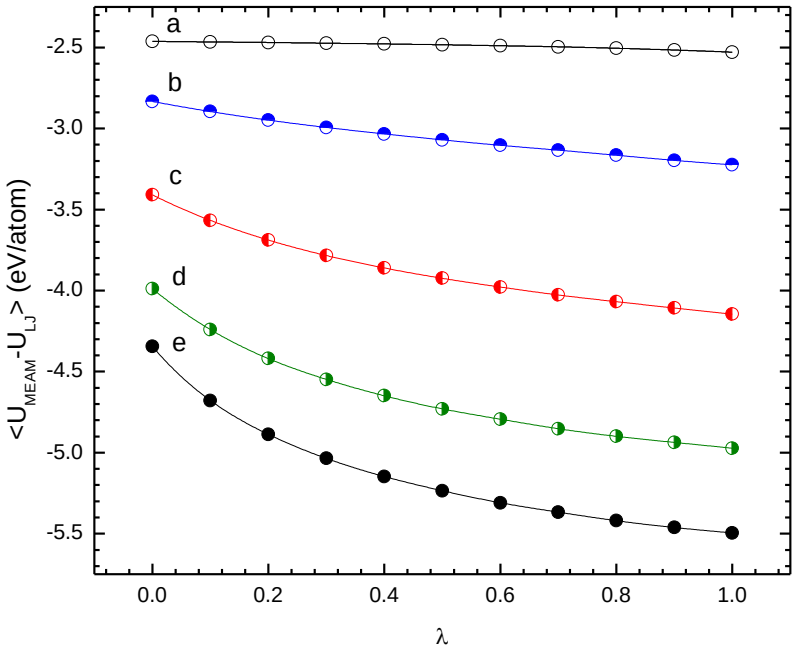


Figure 4-7: Simulation results for the integrand in the TI method for X_{Zr} equals to a) 0 b) 0.2 c) 0.5 d) 0.8 and e) 1 at 1800K. The solid lines represent the spline interpolation performed for each composition.

As mentioned previously, many thermodynamic data are available for the Cu-Zr system for both the liquid and the solid phases. In principle, there are sufficient thermodynamic data to determine with a good precision the Gibbs energy of the liquid phase. However, all the independent studies presented in the literature are not necessarily consistent with each other. Even by performing a rigorous assessment of the experimental data, the flexibility of the thermodynamic models due to the possibility of adding excess parameters makes the determination of the Gibbs energy of the liquid phase a difficult task. The TI method was applied to this system to calculate the Gibbs energy of the liquid phase at 1800K and to show the high degree of precision that can be achieved by this technique. The comparison between experimentally measured and predicted activities from the present study is presented in this section.

The TI method was applied to the Cu-Zr system at 1800K. Standard Gibbs energies of the LJ reference fluid are presented in Table 4-3. The variation of the Gibbs energy of the LJ reference fluid as a function of the composition is caused by the evolution of the equilibrium molar volume of the system and the ideal entropy contribution. The atomic densities calculated from NPT-MCS at 1800K are presented in Table 4-3. To perform the integration of Eq. (4.3) used in the TI method, the value of λ was modulated from λ=0 to λ=1 in steps of λ=0.1. For each λ value, 5.0×10^6 MC steps in the NVT ensemble were performed using the equilibrium atomic densities presented in Table 4-3. Preliminary calculations indicate no occurrence of hysteresis for this number of MC steps. Typical curves obtained in this procedure are presented in Fig. 4-7. A spline interpolation between our result points was used to generate the curves that were integrated. The evolution of the absolute Gibbs energy as a function of composition obtained by the TI method as well as the evolution of the enthalpy obtained from our NPT-MCS and the resulting entropy at 1800K is presented in Table 4-3. Under the assumption that the pressure imposed to the system is equal to 0, the Gibbs energy calculated in the NVT ensemble with the equilibrium molar volumes calculated in the NPT ensemble is equal to the Gibbs energy in the NPT ensemble.

Table 4-4: Optimized thermodynamic parameters of MQMPA model for the Cu-Zr liquid phase

Thermodynamic Parameter	Reference
$g^0_{Cu(liq.)}$; $g^0_{Zr(liq.)}$	Ref. 87
$Z_{CuCu} = 6$; $Z_{ZrZr} = 6$	Ref. 99
$\Delta g_{CuZr}\left[J/mol\right] = \left(-24274.5 + 10.8784T\right)$	This work
$Z_{CuZr} = 4.84$; $Z_{ZrCu} = 7$	This work
$\Delta g_{BW}\left[J/mol\right] = \left(1255.2 - 5.6484\,T\right) X_{Cu} X_{Zr}$	This work

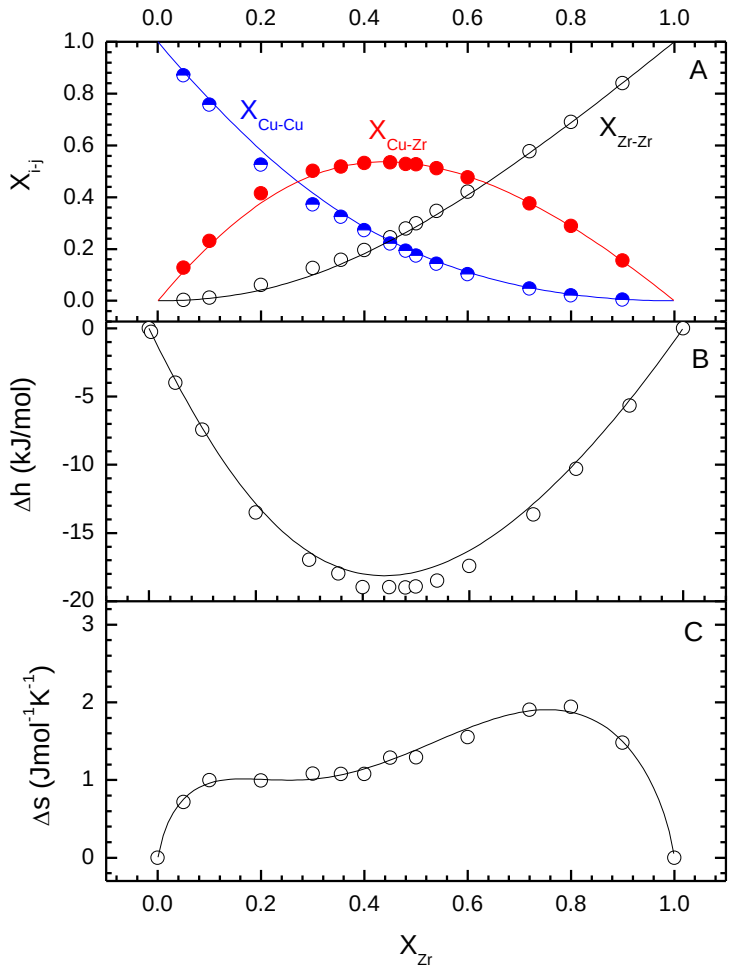


Figure 4-8: Comparison between the MCS (circles) and the calculated thermodynamic properties obtained using the MQMPA (solid lines) of Cu-Zr(liq.) at 1800K A) pair fractions, B) enthalpy of mixing and C) Entropy of mixing.

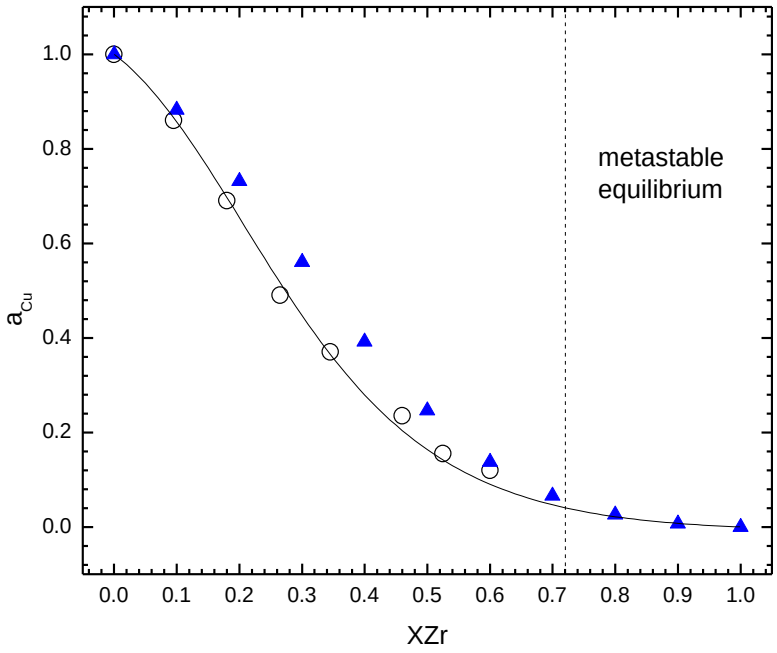


Figure 4-9: Comparison between predicted (solid line) activity of copper at 1499K in Cu-Zr melts and experimental data of Ref. 8 (circles, T=1499K) and Ref. 13 (triangles, T=1473K).

All the physical and thermodynamic properties needed to parameterize the thermodynamic model of the Cu-Zr liquid phase have been presented in previous sections. The *in silico* optimization procedure is started by fitting the pair fractions resulting from the NPT-MCS at 1800K. These pair fractions are set by modulating i) Δg_{CuZr} associated to the quasichemical reaction and ii) the partial coordination numbers Z_{CuZr} and Z_{ZrCu} of the quasichemical model. To ensure compatibility of the present work with an existing thermodynamic database of a multicomponent metallic melt, the coordination number of pure copper Z_{CuCu} and pure zirconium Z_{ZrZr} are set to 6. In this approach, absolute values of Z_{CuCu} and Z_{ZrZr} have no strict physical meaning. Only the coordination number ratios are important and allow a modification of the ordering composition. Table 4-4 gives the parameters used to set the thermodynamic behavior of the Cu-Zr liquid phase. Without the introduction of Bragg-Williams excess parameters, the internal structure and the enthalpy of mixing of the solution calculated by MCS are perfectly

reproduced. The entropy term introduced in Δg_{CuZr} is added to allow a simultaneous fit of the enthalpy of mixing of the liquid phase and of its various pair fractions.

To reproduce the entropy of mixing of the Cu-Zr liquid phase obtained using the TI method, other excess parameters must be introduced in the definition of the Gibbs energy of the solution. In classic thermodynamic optimizations of liquid phases using the quasichemical model, all excess contributions are introduced in the expression of Δg_{CuZr}. The direct consequences of this procedure are that any entropy contributions will affect to some extend the internal configuration of the solution and that the approximated configurational entropy of mixing of the quasichemical model cannot be corrected. In many multicomponent systems, electronic and vibrational entropy effects are observed and influence the Gibbs energy of solutions. These non-configurational effects can have minor impacts on the internal structure of the solution in which case they should not be introduced in the expression of Δg_{CuZr}. For these reasons, it was decided to add regular BW excess parameters which can be generalized as $\Delta g_{BW} = (A + BT) X_{Cu} X_{Zr}$. Table 4-4 presents the BW enthalpy and entropy excess parameters that were used in order to reproduce the calculated entropy of mixing of the liquid phase at 1800K. These parameters have almost no impact on the internal structure optimized previously while they allow a good agreement of the thermodynamic model with the calculated entropy of mixing of the liquid phase. The small BW enthalpy parameter was added to the definition of the Gibbs energy of the liquid phase to better reproduce experimental thermodynamic data and phase equilibria involving different intermetallic phases of the Cu-Zr system. The thermodynamic properties and the internal structure of the liquid phase calculated from the parameterization of the MQMPA model presented in this section are shown in Fig. 4-8.

The thermodynamic model parameterized from MCS at 1800K was used to predict the activity of copper a_{Cu} at 1499K in the Cu-Zr liquid phase defined as $a_{Cu} = \exp\left[\left(g_{Cu} - g^{0}_{Cu(liq.)}\right) \Big/ \left(RT\right)\right]$; g_{Cu} being the chemical potential of Cu expressed as $g_{Cu} = \left(\partial G / \partial n_{Cu}\right)_{T,P,n_j \neq n_{Cu}}$. The predicted activity of copper corroborates the experimental data of Sommer and Choi[8] obtained at 1499K as can be seen from Fig. 4-9. The experimental data of

Zaitsev *et al.*[13] obtained at 1473K are thus not coherent with the thermodynamic and physical properties calculated in our work.

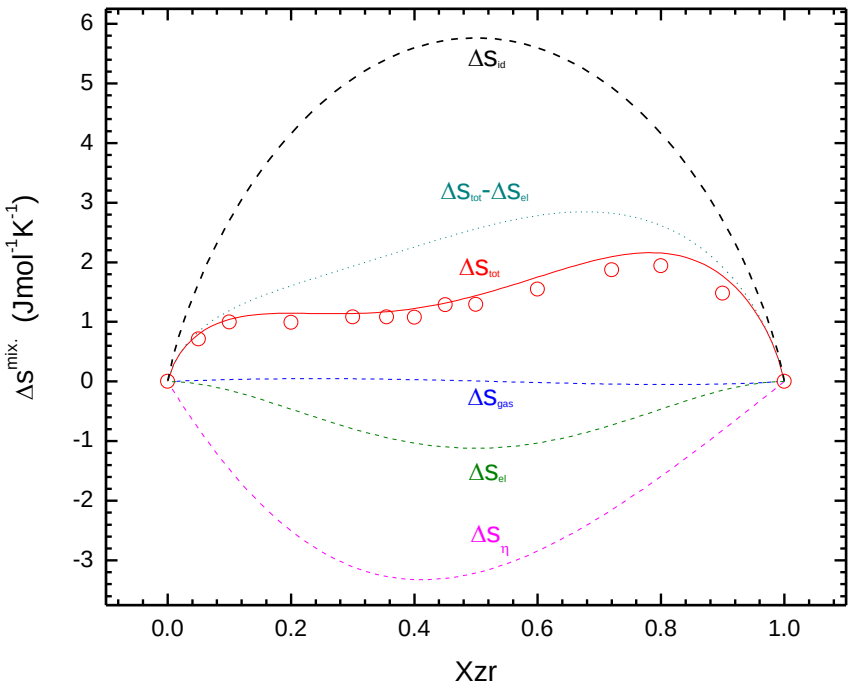


Figure 4-10: This figure presents the various entropy contributions (dashed lines) and the resulting total entropy of mixing (solid line) calculated from the hard sphere mixture theory. The circles represent the entropy of mixing obtained from the TI method. The effect of the electronic contribution using the Sommerfeld model is also clearly presented in this figure.

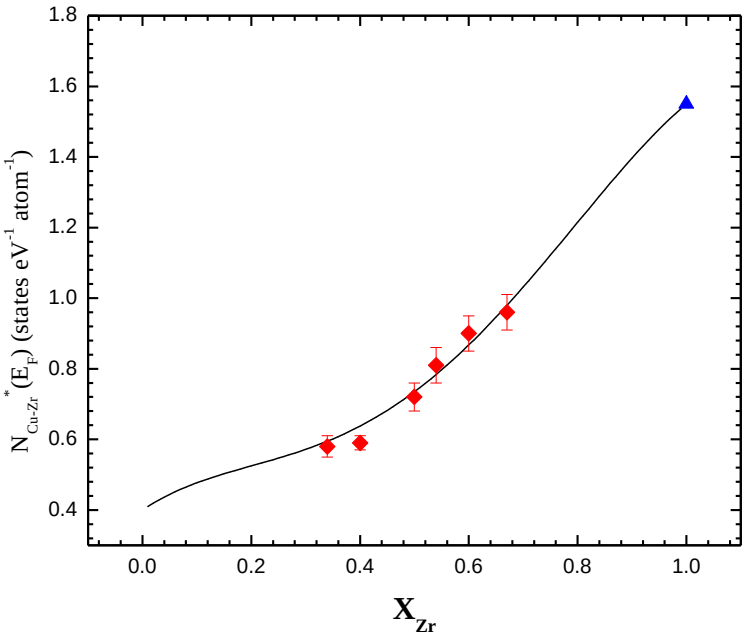


Figure 4-11: The solid line presents the fitted curve of $N_{Cu\text{-}Zr}^{*}(E_F)$ as a function of X_{Zr} used in Eq. (4.20) to reproduce the entropy of mixing at 1800K obtained from the TI method. The diamonds represent the experimental data of Ref. 100 obtained for Cu-Zr amorphous alloys while the triangle symbol represents the experimental value for pure amorphous Zr determined by Ref. 101. The value of $N_{Cu\text{-}Zr}^{*}(E_F)$ for pure Cu was estimated from the work of Ref. 100.

To validate the *in silico* procedure presented in this work, the amplitude of the entropy of mixing presented in Fig. 4-8(C) was analyzed on the basis of the thermodynamic description of hard sphere mixtures.[102-105] According to this theory, the excess entropy of a phase s_{xs} can be expressed as a sum of 3 contributions:

$$s_{xs} = s_{gas} + s_{\eta} + s_{el} \tag{4.17}$$

$$s_{gas}\left(X_{Cu}, X_{Zr}\right)/k_B = \left\{\frac{5}{2} + \ln\left[V_m^{Cu-Zr}\left(\frac{m_{Zr}^{X_{Zr}} m_{Cu}^{X_{Cu}} k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\} \tag{4.18}$$

$$s_\eta\left(X_{Cu},X_{Zr}\right)/k_B=-\frac{\eta_{Cu-Zr}\left(4-3\eta_{Cu-Zr}\right)}{\left(1-\eta_{Cu-Zr}\right)^2} \quad (4.19)$$

m are the atomic masses, η_{Cu-Zr} is the packing fraction of the alloy defined as $\eta_{Cu-Zr}=\frac{X_{Zr}\eta_{Zr}V_m^{Zr}+X_{Cu}\eta_{Cu}V_m^{Cu}}{V_m^{Cu-Zr}}$, with $\eta_i=\frac{1}{6}\pi\sigma_i^3$ the packing fraction of pure metals and σ_i the hard sphere diameters. In this work, we consider σ_{Cu}=*2.20 Å* as proposed by Breuil and Tourand, [106] σ_{Zr}=*2.77Å* as proposed by Ishikawa *et al.*[107] and the volumes calculated by ours MC simulations. In the theory of Sommerfeld, the electronic entropy s_{el} is expressed as: $s_{el}/k_B=\frac{1}{3}\pi^2k_BTN\left(E_F\right)$ where $N(E_F)$ is the electronic density of states at the Fermi level. Possible electron-phonon many-body interactions can modify the Sommerfeld model of s_{el} which can also be written in the case of the Cu-Zr system as:

$$s_{el}\left(X_{Cu},X_{Zr}\right)/k_B=\frac{1}{3}\pi^2k_BTN_{Cu-Zr}\left(E_F\right)\left(1+\lambda_{el-ph}+\lambda_{sf}\right)=\frac{1}{3}\pi^2k_BTN_{Cu-Zr}{}^*\left(E_F\right) \quad (4.20)$$

with λ_{el-ph} the electron-phonon mass enhancement parameter and λ_{sf} the spin fluctuation parameter. Experimental values of $N_{Cu-Zr}{}^*\left(E_F\right)$ deduced from low temperature heat capacity measurement for amorphous Cu-Zr alloys were reported by Garoche and Bigot.[100] These experimental data are presented in Fig. 4-11. The different entropy contributions calculated from the equations presented previously are presented in Fig. 4-10. The total entropy of mixing evaluated from the sum of all contributions with the exception of ΔS_{el} is presented in Fig. 4-10 as a dotted line. In order to reproduce the total entropy of mixing obtained from the TI method, the evolution of $N_{Cu-Zr}{}^*\left(E_F\right)$ as a function of X_{Zr} presented in Fig. 4-11 was used in the evaluation of Δs_{el}. A comparison of the estimated function of $N_{Cu-Zr}{}^*\left(E_F\right)$ with the experimental data of Garoche and Bigot[100] obtained for amorphous alloys (no data were found in the literature for Cu-Zr melts) confirms the reasonable amplitude of this function fitted on the basis of our TI results. The electronic contributions were introduced in our MCS by the MEAM-2NN formalism which was developed specifically to model the electronic density in metallic systems.

4.5 Conclusion

The MC simulations performed in the present study using the MEAM-2NN formalism has proved that a high degree of prediction in the evaluation of thermo-physical properties can be achieved by this interatomic potential. The entropy of mixing calculated from the TI method can be interpreted on the basis of the thermodynamic description of hard sphere mixtures. A thermodynamic assessment of the liquid phase using the MQMPA has been carried out based on the predicted properties obtained from the coherent set of thermo-physical data presented in our work. The comparison between the internal structure obtained from MCS and *ab initio* calculations for Cu-Zr melts has raised some constructive questions relative to the chemical effects occurring in Cu-Zr melts. The *in silico* procedure proposed in our work was successfully applied to the Cu-Zr system. The validity of our approach was confirmed by the good prediction of the Cu activities in the liquid phase. A new procedure to set the parameters of the quasichemical model based on the introduction of BW excess parameters was also proposed in order to simultaneously reproduce the experimental thermodynamic properties and the local order determined in our simulations. The approach presented in this work gives the best compromise between fitting the predictive results obtained from numerical simulations and the need to obtain a high degree of precision in the evaluation of the Gibbs energy of a phase in order to calculate precisely complex phase equilibria. Our *in silico* procedure can now be extended to multicomponent systems.

4.6 Acknowledgements

We would like to thank Pr. Byeong-Joo Lee and Pr. Arthur D. Pelton for the fruitful discussions that we had in the course of this work.

4.7 References

[1] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).

[2] M. Palumbo, T. Abe, S. G. Fries, and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **83**, 144109/1 (2011).

[3] M. H. F. Sluiter, C. Colinet, and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **73**, 174204/1 (2006).

[4] P. Chartrand and A. D. Pelton, Journal of Phase Equilibria **21**, 141 (2000).

[5] T. Abe, M. Shimono, M. Ode, and H. Onodera, Acta Materialia **54**, 909 (2006).

[6] B. C. Anusionwu and G. A. Adebayo, Journal of Alloys and Compounds **329**, 162 (2001).

[7] D.-H. Kang and I.-H. Jung, Intermetallics **18**, 815 (2010).

[8] F. Sommer and D. K. Choi, Zeitschrift fuer Metallkunde **80**, 263 (1989).

[9] A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin, I. V. Belokonenko, and P. G. Agraval, Journal of Non-Crystalline Solids **250-252**, 582 (1999).

[10] N. Wang, C. Li, Z. Du, F. Wang, and W. Zhang, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **30**, 461 (2006).

[11] V. Witusiewicz, I. Arpshofen, and F. Sommer, Zeitschrift fuer Metallkunde **88**, 866 (1997).

[12] K. Yamaguchi, Y.-C. Song, T. Yoshida, and K. Itagaki, Journal of Alloys and Compounds **452**, 73 (2008).

[13] A. I. Zaitsev, N. y. E. Zaitseva, J. P. Alexeeva, S. F. Dunaev, and Y. S. Nechaev, Physical Chemistry Chemical Physics **5**, 4185 (2003).

[14] K. J. Zeng, M. Haemaelaeinen, and H. L. Lukas, Journal of Phase Equilibria **15**, 577 (1994).

[15] S. H. Zhou and R. E. Napolitano, Acta Materialia **58**, 2186 (2010).

[16] A. Inoue, Acta Materialia **48**, 279 (2000).

[17] H. A. Davies and B. G. Lewis, Scripta Metallurgica **9**, 1107 (1975).

[18] F. Sommer, Journal of Non-Crystalline Solids **117-118**, 505 (1990).

[19] O. J. Kleppa and S. Watanabe, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy **13B**, 391 (1982).

[20] V. S. Sudavtsova, G. I. Batalin, A. V. Kalmykov, and F. F. Kuznetsov, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, 107 (1983).

[21] V. V. Berezutsky, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition) **59**, 1051 (1993).

[22] G. D. Barrera, R. H. De Tendler, and E. P. Isoardi, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **8**, 389 (2000).

[23] P. Erhart, A. Caro, M. Serrano de Caro, and B. Sadigh, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **77**, 134206/1 (2008).

[24] J. H. Los and R. J. M. Pellenq, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **81**, 064112/1 (2010).

[25] F. M. Marquez, C. Cienfuegos, B. K. Pongsai, M. Y. Lavrentiev, N. L. Allan, J. A. Purton, and G. D. Barrera, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **11**, 115 (2003).

[26] M. F. Michelon and A. Antonelli, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **81**, 094204/1 (2010).

[27] J. A. Purton, G. D. Barrera, N. L. Allan, and J. D. Blundy, Journal of Physical Chemistry B **102**, 5202 (1998).

[28] M. Sanati and A. Zunger, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 086201/1 (2007).

[29] E. E. Zhurkin, R. Pereira, N. Castin, L. Malerba, and M. Hou, Materials Research Society Symposium Proceedings **1125**, No pp given (2009).

[30] W. J. Yao, F. P. Dai, and B. Wei, Philosophical Magazine Letters **87**, 613 (2007).

[31] W. J. Yao and N. Wang, Journal of Physics D: Applied Physics **41**, 225403/1 (2008).

[32] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, Journal of Chemical Physics **21**, 1087 (1953).

[33] N. Metropolis and S. Ulam, Journal of the American Statistical Association **44**, 335 (1949).

[34] M. Watanabe and W. P. Reinhardt, Physical Review Letters **65**, 3301 (1990).

[35] I. Ansara, A. Pasturel, and K. H. J. Buschow, Physica Status Solidi A: Applied Research **69**, 447 (1982).

[36] H. S. Chen and Y. Waseda, Physica Status Solidi A: Applied Research **51**, 593 (1979).

[37] E. Etchessahar, M. Harmelin, and J. Debuigne, Thermochimica Acta **142**, 29 (1989).

[38] T. Fujiwara, H. S. Chen, and Y. Waseda, Journal of Physics F: Metal Physics **13**, 97 (1983).

[39] K. Georgarakis, et al., Applied Physics Letters **94**, 191912/1 (2009).

[40] V. P. Krasovskyy, Y. V. Naidich, and N. A. Krasovskaya, Journal of Materials Science **40**, 2367 (2005).

[41] N. Mattern, A. Schoeps, U. Kuehn, J. Acker, O. Khvostikova, and J. Eckert, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 1054 (2008).

[42] M. I. Mendelev, et al., Philosophical Magazine **90**, 3795 (2010).

[43] M. I. Mendelev, M. J. Kramer, R. T. Ott, D. J. Sordelet, D. Yagodin, and P. Popel, Philosophical Magazine **89**, 967 (2009).

[44] M. I. Mendelev, D. K. Rehbein, R. T. Ott, M. J. Kramer, and D. J. Sordelet, Journal of Applied Physics **102**, 093518/1 (2007).

[45] A. Mizuno, T. Kaneko, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara, and M. Takata, Materials Science Forum **561-565**, 1349 (2007).

[46] A. Mizuno, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara, and M. Takata, Materials Transactions **46**, 2799 (2005).

[47] P. L. Ryder and M. Krause, EUROMAT 99, Biannual Meeting of the Federation of European Materials Societies (FEMS), Munich, Germany, Sept. 27-30, 1999 **8**, 142 (2000).

[48] A. Sadoc and J. C. Lasjaunias, Journal of Physics F: Metal Physics **15**, 1021 (1985).

[49] Y. Waseda and T. Masumoto, Zeitschrift fuer Physik [Sektion] B: Condensed Matter and Quanta **21**, 235 (1975).

[50] V. Wessels, et al., Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **83**, 094116/1 (2011).

[51] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W. L. Johnson, and C. Garland, Acta Materialia **52**, 2621 (2004).

[52] L. Yang, et al., Applied Physics Letters **88**, 241913/1 (2006).

[53] A. Bharathula, W. Luo, W. Windl, and K. M. Flores, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science **39A**, 1779 (2008).

[54] G. Duan, D. Xu, Q. Zhang, G. Zhang, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, III, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **71**, 224208/1 (2005).

[55] S. G. Hao, C. Z. Wang, M. J. Kramer, and K. M. Ho, Journal of Applied Physics **107**, 053511/1 (2010).

[56] N. Jakse and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **78**, 214204/1 (2008).

[57] Y.-M. Kim and B.-J. Lee, Journal of Materials Research **23**, 1095 (2008).

[58] M. Kluge and H. R. Schober, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 5093 (2006).

[59] A. E. Lagogianni, G. Almyras, C. E. Lekka, D. G. Papageorgiou, and G. A. Evangelakis, Journal of Alloys and Compounds **483**, 658 (2009).

[60] C. E. Lekka, A. Ibenskas, A. R. Yavari, and G. A. Evangelakis, Applied Physics Letters **91**, 214103/1 (2007).

[61] M. I. Mendelev, D. J. Sordelet, and M. J. Kramer, Journal of Applied Physics **102**, 043501/1 (2007).

[62] A. Paduraru, A. Kenoufi, N. P. Bailey, and J. Schioetz, Advanced Engineering Materials **9**, 505 (2007).

[63] D. G. Papageorgiou and G. A. Evangelakis, Surface Science **602**, 1486 (2008).

[64] H. Tian, Y. L. Liao, C. Zhang, J. J. Zhao, B. Wen, Q. Wang, and C. Dong, Science China: Physics, Mechanics & Astronomy **54**, 249 (2011).

[65] J. Wang, P. D. Hodgson, J. Zhang, W. Yan, and C. Yang, Journal of Materials Processing Technology **209**, 4601 (2009).

[66] X. D. Wang, S. Yin, Q. P. Cao, J. Z. Jiang, H. Franz, and Z. H. Jin, Applied Physics Letters **92**, 011902/1 (2008).

[67] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science **31B**, 651 (2000).

[68] M. I. Baskes, Phys. Rev. B Condens. Matter **46**, 2727 (1992).

[69] M. I. Baskes, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing **A261**, 165 (1999).

[70] B.-J. Lee and M. I. Baskes, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **62**, 8564 (2000).

[71] B.-J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim, and Y. Koo Cho, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **64**, 184102/1 (2001).

[72] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **68**, 144112/1 (2003).

[73] F. Guinea, J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, Applied Physics Letters **44**, 53 (1984).

[74] J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, Physical Review Letters **47**, 675 (1981).

[75] J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, Phys. Rev. B Condens. Matter **28**, 1835 (1983).

[76] J. R. Smith, J. Ferrante, and J. H. Rose, Phys. Rev. B Condens. Matter **25**, 1419 (1982).

[77] Y.-M. Kim, B.-J. Lee, and M. I. Baskes, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **74**, 014101/1 (2006).

[78] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publications, Bristol, 1987).

[79] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Molecular Physics **78**, 591 (1993).

[80] See supplementary material for a further validation of the Monte Carlo simulator parameters used in our work and other associated simulation results of physical properties and internal structure data calculated from our MCS for pure Cu and pure Zr.

[81] G. O. Roberts, A. Gelman, and W. R. Gilks, The Annals of Applied Probability **7**, 110 (1997).

[82] P. M. Agrawal, B. M. Rice, and D. L. Thompson, Journal of Chemical Physics **118**, 9680 (2003).

[83] L. D. Fosdick, Physical Review **116**, 565 (1959).

[84] P. A. Flinn and G. M. McManus, Physical Review **124**, 54 (1961).

[85] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **174**, 189 (1940).

[86] E. Ising, Zeitschrift fuer Physik **31**, 253 (1925).

[87] A. T. Dinsdale, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **15**, 317 (1991).

[88] A. D. Pelton and Y.-B. Kang, International Journal of Materials Research **98**, 907 (2007).

[89] S. N. Khanna, F. Cyrot-Lackmann, and P. Hicter, Journal of Chemical Physics **73**, 4636 (1980).

[90] M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, and W. A. Wakeham, Journal of Physical and Chemical Reference Data **39**, 033105/1 (2010).

[91] V. N. Korobenko and A. I. Savvatimskii, High Temperature (Translation of Teplofizika Vysokikh Temperatur) **39**, 525 (2001).

[92] Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids* (McGraw Hill, New York, 1981).

[93] P.-F. Paradis and W.-K. Rhim, Journal of Materials Research **14**, 3713 (1999).

[94] Y. Waseda and M. Ohtani, Zeitschrift fuer Physik [Sektion] B: Condensed Matter and Quanta **21**, 229 (1975).

[95] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, Physical Review Letters **89**, 075507/1 (2002).

[96] Y. Waseda and M. Ohtani, Physica Status Solidi B: Basic Research **62**, 535 (1974).

[97] K. Maeda, S. Kobayashi, S. Takeuchi, T. Chiba, and K. Osamura, Physica Status Solidi A: Applied Research **83**, 219 (1984).

[98] A. R. Yavari, et al., Acta Materialia **53**, 1611 (2005).

[99] Y.-B. Kang and A. D. Pelton, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **34**, 180 (2010).

[100] P. Garoche and J. Bigot, Phys. Rev. B Condens. Matter **28**, 6886 (1983).

[101] R. Ristic and E. Babic, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing **A449-A451**, 569 (2007).

[102] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland, Jr., Journal of Chemical Physics **54**, 1523 (1971).

[103] R. N. Singh and F. Sommer, Reports on Progress in Physics **60**, 57 (1997).

[104] S. Singh and R. N. Singh, Physics and Chemistry of Liquids **27**, 203 (1994).

[105] S. Tamaki and N. E. Cusack, Journal of Physics F: Metal Physics **9**, 403 (1979).

[106] M. Breuil and G. Tourand, Journal of Physics and Chemistry of Solids **31**, 549 (1970).

[107] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, T. Itami, and S. Yoda, Journal of Chemical Physics **118**, 7912 (2003).

4.8 Supplementary material

4.8.1 MC simulator validation

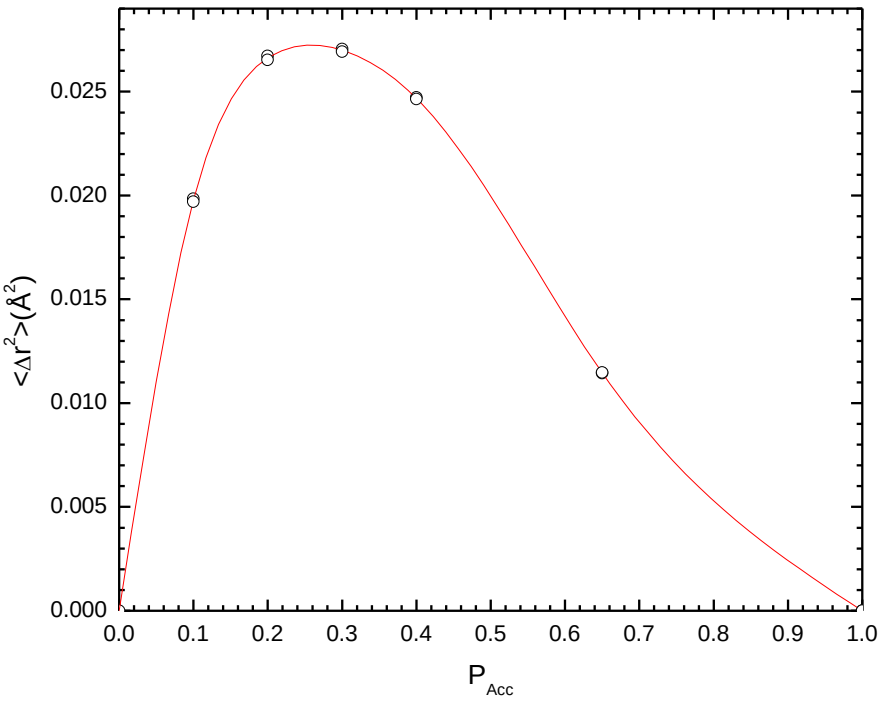


Figure 4-12: Mean square displacement $\langle \Delta r^2 \rangle$ as a function of the acceptance ratio for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K. The circles are the NPT- MCS results obtained for $5x10^6$ MC steps. The solid line is the cubic spline interpolation of the MCS results.

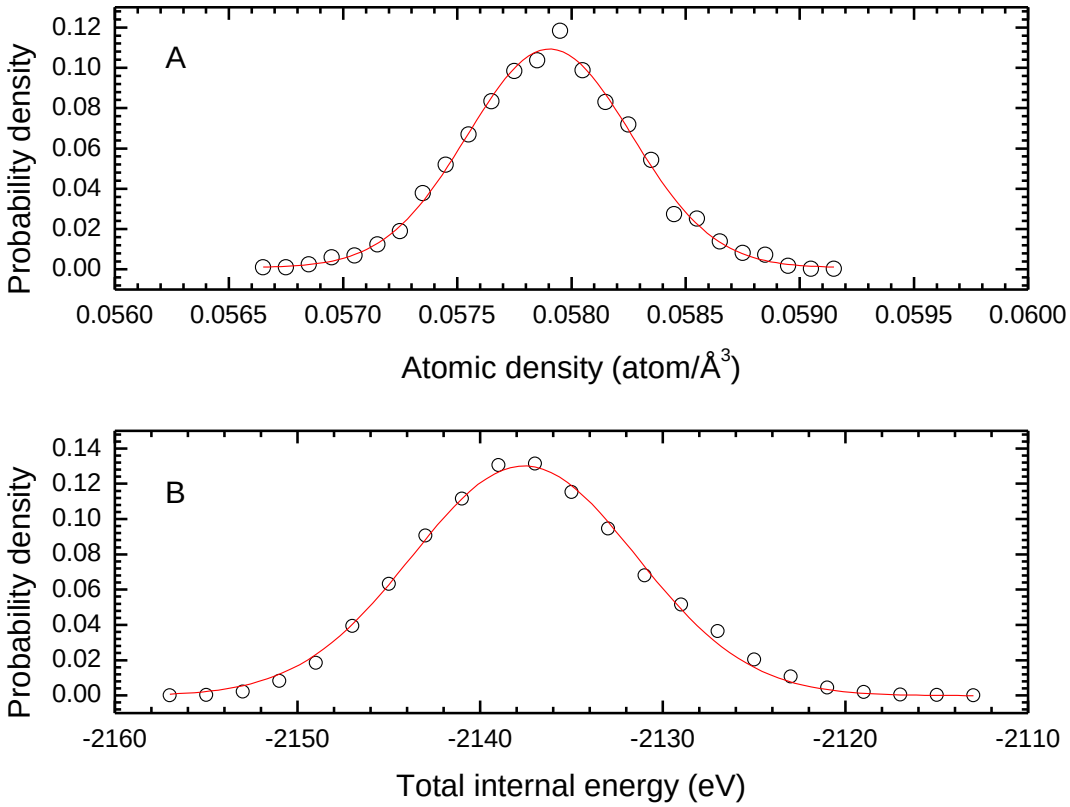


Figure 4-13: Probability density functions for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K of (A) the atomic density and (B) the total internal energy. Circles represent MCS results ($5x10^6$ MC) steps and solid lines are Gaussian amplitude fit of these results.

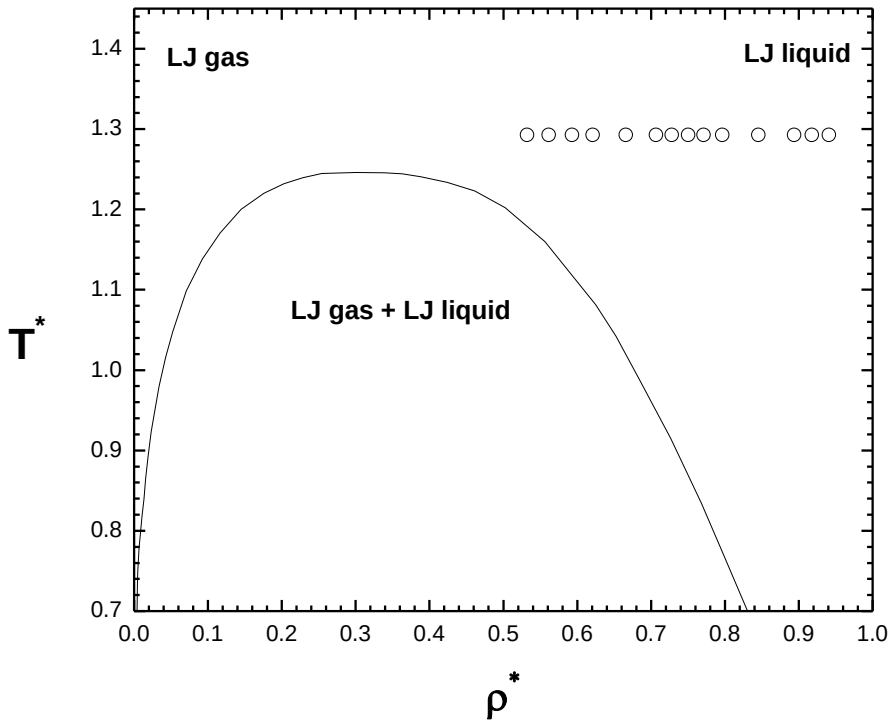


Figure 4-14: Phase diagram of the cut and shifted LJ interatomic model with $r_c = 4\sigma$. The solid line is the saturation density calculated by the equation of state of Ref. 1 for a cut and shifted LJ interatomic potential with $r_c = 4\sigma$. The circles are the equilibrium points used in this study to calculate the Gibbs energy of Cu-Zr melts at 1800K with ε=0.12eV and $\sigma = 2.37\text{Å}$.

To validate the acceptance ratio P_{Acc} used in the Monte Carlo simulations presented in our study, we have analyzed the impact of the acceptance ratio P_{Acc} on the resulting mean square displacement $\left\langle \Delta r^2 \right\rangle$ for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K. The results of these simulations are presented in Fig. 4-12. The validity and the precision of our Monte Carlo simulations were tested throughout our work by analyzing atomic density (for NPT ensemble calculations) and energy distributions. Example of Boltzmann like distributions fitted using Gaussian amplitude distribution functions are presented in Fig. 4-13 for a $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ liquid alloy at 1800K.

The thermodynamic integration method has been implemented in our work in order to evaluate the absolute Gibbs energy of Cu-Zr melts. An important condition to control when

performing this method is to avoid phase transitions when shifting from the reference interatomic potential (in our case the Lennard-Jones fluid) to the interatomic potential (in our case the modified embedded atom model formalism) that models the real thermo-physical behavior of the system. The equilibrium state of each MCS used to evaluate the Gibbs energy of Cu-Zr melts is presented in Fig. 4-14. In this figure, T^* is the reduced temperature and ρ^* is the reduced density and are defined as $T^* = kT/\varepsilon$ and $\rho^* = (N/V)\sigma^3$ respectively.

4.8.2 Supplementary material results and discussion

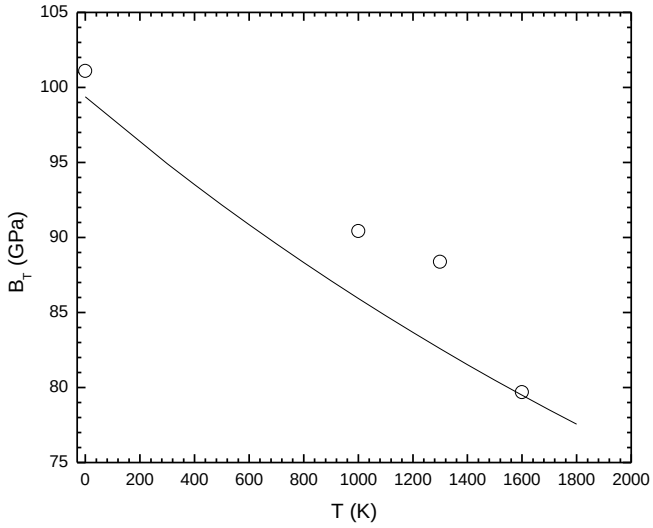


Figure 4-15: Evolution of the isothermal bulk modulus of Zr-BCC as a function of temperature. The solid line represents the assessment of Ref. 2. The open circles represent our MCS performed on a Zr-BCC supercell containing 432 atoms.

Since experimental data of B_T for Cu-Zr melts are lacking in the literature, it was decided to test the MC procedure on a solid BCC Zirconium supercell containing 432 atoms at high temperature. The results of the MCS for pure Zr-BCC are presented in Fig. 4-15 as open circles. It is important to mention that the value of B_T at 0K presented in Fig. 4-15 was taken from the work of Kim *et al.*[3] The evolution of B_T as a function of temperature proposed in the assessment of Dinsdale[2] is corroborating the results obtained by MCS. The relatively large error in the

evaluation of the isothermal bulk modulus by MCS shown in Fig. 4-15 is explained by the large number of iterations needed to sample adequately supercell volumes in order to get good volume fluctuations. The accurate evaluation of the bulk modulus was not a fundamental aspect of the present work and longer MC simulations would be needed to improve the quality of the MC results.

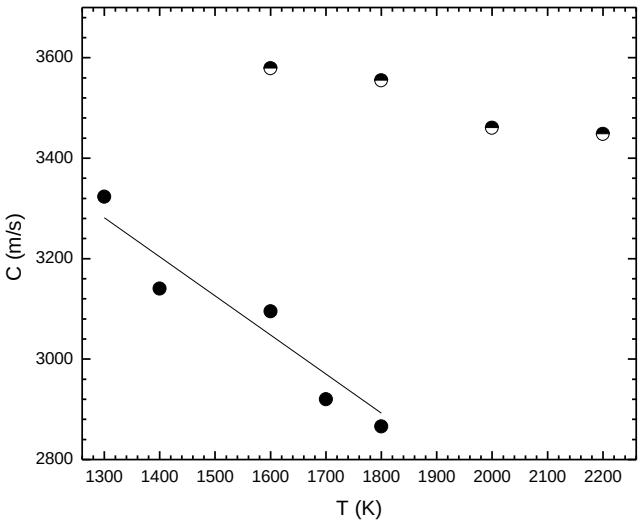


Figure 4-16: Calculated speed of sound using MCS in liquid Cu (solid circles) and liquid Zr (half-filled circles) as a function of temperature. The solid line represents the linear regression of the experimental data of Ref. 4.

The longitudinal speed of sound *C*, which is related to the adiabatic bulk modulus B_s via the well known equation $B_s = \rho C^2$, with ρ the density of the melt, was measured in pure liquid Cu by several authors.[4-8] All the self-consistent physical and thermodynamic properties obtained in the present study were used to convert B_T into speed of sound values. The following equation was used to convert B_T into B_s:

$$B_s = \left[B_T \cdot C_P - (V/N) T \alpha^2 \right] / C_P \qquad \text{(S-1)}$$

The isobaric heat capacities C_P used in Eq. (S-1) and calculated from our simulations are 35.0 J/mol/K for liquid Cu and 33.2 J/mol/K for liquid Zr. The resulting evolution of the speed of sound as a function of temperature in pure liquid Cu and pure liquid Zr are presented in Fig. 4-16. According to this figure, the speed of sound in Cu(liq.) and Zr(liq.) at their melting temperature is 3240m/s and 3460m/s respectively. The experimental data for Cu(liq.) measured by Pronin and Filippov[4] are in good agreement with our results. No experimental data was found relatively to the speed of sound in liquid Zr. Blairs[9] proposed an empirical formulation of the speed of sound at the melting point for many metallic elements and proposed a value of 3666 m/s for Zr(liq.) which is 5% higher than the calculated MC value.

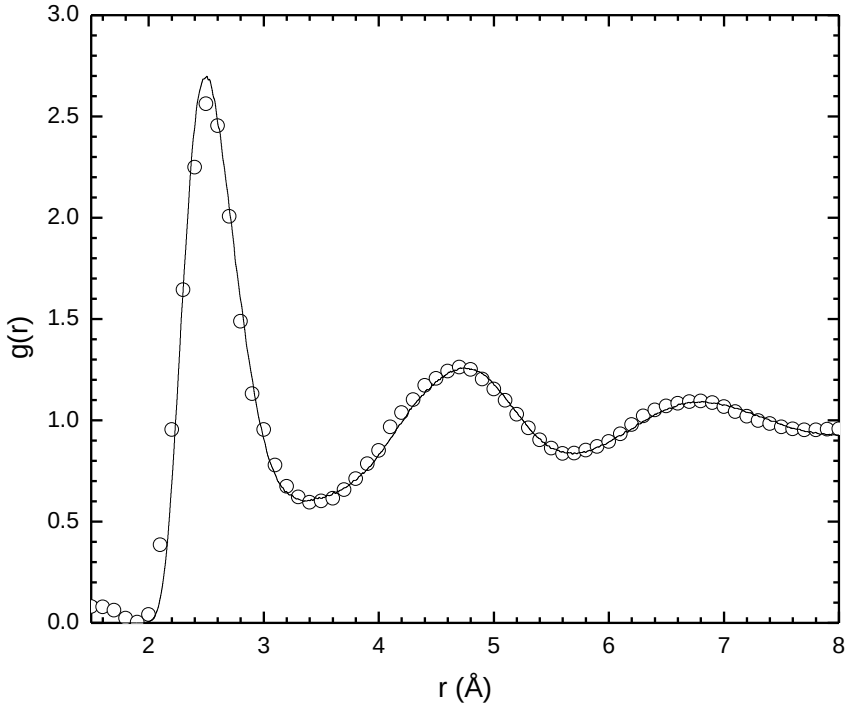


Figure 4-17: Total RDF of liquid copper. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 1600K. The circles are the experimental data of Ref. 10 obtained at 1573K.

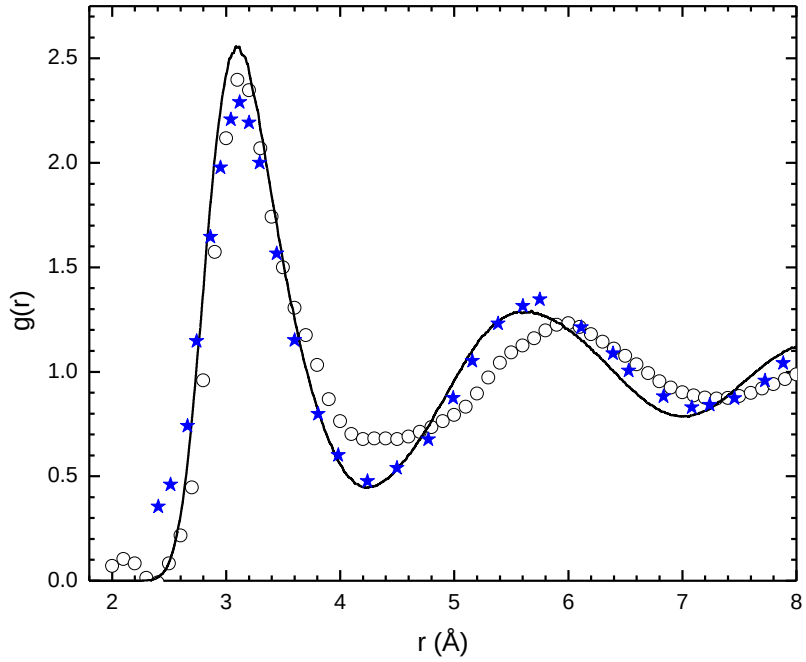


Figure 4-18: Total RDF of liquid zirconium. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 2200K. The circles are the experimental data of Ref. 10 at 2173K and the stars are the experimental data of Ref. 11 at 2135K.

RDF data of pure Cu and Zr liquids have been presented in the important reference work of Waseda.[10] The total RDF calculated by MCS in this work for liquid Cu is in good agreement with the data of Waseda[10] (Fig. 4-17) while there are some discrepancies at medium-range-order for liquid Zr as it can be observed in Fig. 4-18. The experimental results obtained from the recent study of Schenk *et al.*[11] presented in Fig.4-18 show a different internal structure for liquid Zr at 2135K and corroborate our results. The differences obtained in the determination of RDF for pure liquid Zr from diffraction measurements give a good idea of the precision of this type of measurements.

The conditions of the Monte Carlo / Molecular dynamics simulations to determine the impact of the high densities used in the work of Jakse and Pasturel[12] on the resulting thermal pressure are presented in Table 4-6.

Table 4-5: Summary of the NPT/NVT MCS atomic densities and internal pressures of Cu-Zr melts at 1500K

Alloy	NPT-Atomic density Atom/ Å^3	NVT-Density Atom/ Å^3	Pth1* GPa	Pth2** GPa
$Cu_{28}Zr_{72}$	0.0474	0.0523	9.9	--
$Cu_{46}Zr_{54}$	0.0527	0.0585	11.0	--
$Cu_{64}Zr_{36}$	0.0591	0.0661	12.2	11
$Cu_{80}Zr_{20}$	0.0651	0.0732	12.6	--

* Thermal pressure calculated using NVT-MD simulations

** Thermal pressure calculated from its physical definition: $Pth2 = \int_0^{1500K} \alpha B_T dT$

4.8.3 Supplementary material references

1 J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Molecular Physics **78**, 591 (1993).

2 A. T. Dinsdale, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **15**, 317 (1991).

3 Y.-M. Kim, B.-J. Lee, and M. I. Baskes, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **74**, 014101/1 (2006).

4 L. A. Pronin and S. I. Filippov, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya **6**, 11 (1963).

5 H. Ebert, J. Hoehler, and S. Steeb, Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie **29**, 1890 (1974).

6 M. B. Gitis and I. G. Mikhailov, Akusticheskii Zhurnal **11**, 434 (1965).

7 R. Turner, E. D. Crozier, and J. F. Cochran, Canadian Journal of Physics **50**, 2735 (1972).

[8] Y. Tsu, H. Suenaga, K. Takano, and Y. Shiraishi, Transactions of the Japan Institute of Metals **23**, 1 (1982).

[9] S. Blairs, Physics and Chemistry of Liquids **45**, 399 (2007).

[10] Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids* (McGraw Hill, New York, 1981).

[11] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, Physical Review Letters **89**, 075507/1 (2002).

[12] N. Jakse and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **78**, 214204/1 (2008).

CHAPITRE 5 COMMENT ON "RAPID CHEMICAL AND TOPOLOGICAL ORDERING IN SUPERCOOLED LIQUID CU46ZR54"

J.-P. Harvey and A. E. Gheribi

Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succursale centre-ville, Montréal (Québec), CANADA, H3C 3A7

Publié dans : ***Physical Review B*** **85 (6), 066101 (2012)**

(Soumis le 22 mai 2011, publié le 10 février 2012)

5.1 Abstract

In their recent publication, Wessels *et al.* [Phys. Rev. B **83,** 094116 (2011)] present evidence of rapid ordering in a supercooled $Cu_{46}Zr_{54}$ liquid. A part of their supporting arguments is based on an experimentally observed peak in the specific heat capacity of a $Cu_{46}Zr_{54}$ melt as a function of temperature. The experimental observations are supported by classical molecular dynamics (MD) simulations for which the phase trajectory is modelled using an embedded atom model. We believe that i) the hypothesis that has led to the determination of the specific heat capacity as a function of temperature ii) the MD general simulation procedure and iii) the interpretation of the experimental evidences are not fully justified and alter some of the conclusions of their paper.

5.2 Comment

Wessels *et al.*[1] perform a key experimental investigation related to the fundamental understanding of the formation of CuZr bulk metallic glasses. They also support their observations using MD simulations and some classical thermodynamic considerations. An important part of their discussion is based on the presence of a peak in the heat capacity function of a $Cu_{46}Zr_{54}$ melt. The heat capacity function is indirectly determined in their study by measuring heat exchanges for which the true measured value is C_P/ε with ε the emissivity of the melt. We believe that the constant emissivity hypothesis inducing a peak in the heat capacity function is not fully justified. The MD simulations are also not sufficiently confronted to their

new experimental evidences. The omission of the simulation conditions used in their isobaric-isothermal MD simulations to calculate specific heat capacities is a concern as it is technically impossible to reproduce their simulations. It is also important to highlight the fact that more than 30 parameters (including cutoff distances) of the interatomic potential used to describe the Cu-Zr energetic interactions are specifically parameterized to reproduce the structural behaviour of the liquid and the amorphous phases.[2] Without performing any new MD simulations, the authors could have contributed significantly to the atomistic modeling of this system by discussing the validity of the parameterization approach proposed by Mandelev *et al.*[2] based on their observations.

Our first concern is related to the emissivity used to estimate the specific heat capacity of liquid $Cu_{46}Zr_{54}$. In their paper, Wessels *et al.*[1] mention that the hemispherical emissivity was set to a constant value of 0.2 which in fact equals to 0.25 according to a private communication with the authors. A similar study was published by Fan *et al.*[3] devoted to the determination of thermophysical properties of a $Cu_{50}Zr_{50}$ melt. Fan *et al.*[3] did not suppose a value for the emissivity of the $Cu_{50}Zr_{50}$ melt and presented their results as the ratio between the specific heat capacity and the hemispherical total emissivity C_P/ε obtained as a function of temperature. Since C_P/ε is the true quantity being measured by the experimental technique of Wessels *et al.*,[1] it would be more rigorous to present this quantity rather than an estimated C_P. It would also be highly pertinent to compare both studies around 1200K as it appears that some discrepancies between their results are observed.

A quick literature review also proves that the assumption of a constant emissivity as a function of temperature is not adequate, especially for the Cu-Zr system. Cagran and Pottlacher[4] published an experimental study of the normal spectral emissivity for liquid copper as a function of temperature. Between 1000K and 2000K, the emissivity of liquid copper varies from 0.2 to 0.325 for λ=684.5 nm. The emissivity behaviour of liquid zirconium is close to being constant as a function of temperature according to Krishnan and Nordine[5] and varies slightly and linearly as a function of temperature as reported by Rulison and Rhim.[6] Based on these experimental evidences and the unknown behaviour of the Cu-Zr melt, it is questionable to assume a constant value for the liquid $Cu_{46}Zr_{54}$ emissivity in the range of temperature studied by Wessels *et al.*[1] Another point that justifies our concerns is found in the work of Busch *et al.*[7] In their study they

show that there is a linear dependence of the hemispherical emissivity of a multicomponent metallic melt having glass forming abilities with temperature. The potential error related to this assumption could either mask or amplify the maximum heat capacity peak observed by the authors.

As proposed by the authors in a private communication, we have explored a second limiting case where the emissivity would be a linear function of temperature: $\varepsilon(T) = 0.284 - 2\cdot10^{-4}(1100 - T)$ where T is the temperature in Celcius. The slope of the emissivity function was directly taken from the work of Busch *et al.*[7] obtained for a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ amorphous alloy while the constant term was set in order to respect the emissivity value used by Wessels *et al.*[1] at the liquidus temperature. The resulting evolution of C_P as a function of T is presented in Fig. 5-1. According to this figure, the peak in the C_P vs T function completely disappeared considering the potential error induced by the experimental investigations of Wessels *et al.*[1] It is also important to notice that C_P is, in this specific scenario, decreasing upon cooling. This thermodynamic behaviour is not incompatible with the presence of short range order (SRO) observed in the supercooled state as the amplitude of the configurational heat capacity resulting from chemical effects in the melt should be compared to the amplitude of the heat capacity resulting from "non-chemical" contributions of pure species (generally modelled assuming the Kopp-Neumann rule) before drawing general conclusions. As examples, C_P values of a supercooled $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ liquid phase measured by Glade *et al.*[8] and of a $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ liquid phase measured by Fiore and Battezzati[9] both having glass forming abilities decrease upon cooling. The validity of the previous discussion evidently lies in a context where heat exchange measurements performed by Wessels *et al.*[1] can be considered as pseudo-equilibrium data.

There is other important evidence related to the reported thermal expansions determined by Wessels *et al.*[1] that strengthens our concerns related to their heat capacity behaviour as a function of temperature. Even if the authors claim that there are two distinct thermal expansion coefficients for the low and high temperatures, the density graph presented in figure 8 of their paper could be fitted by a function of the form $\rho(T) = \rho(T_0)\exp\left(-\alpha_0(T - T_0)\right)$ with $R^2 \approx 1$ for the entire range of studied temperatures leading to a constant thermal expansion for the $Cu_{46}Zr_{54}$

melt. If their C_P vs T function was accurate, the distinct signature of potentially important SRO variations in the supercooled liquid at around 700°C would be visible in this graph as it is well accepted in the literature that there is a direct correlation between heat capacity and thermal expansion as a function of temperature.[10, 11] An example of typical thermal expansion behaviour as function of temperature for a $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ amorphous alloy close to its glass transition temperature is presented by Jing *et al.*[12] The observed peak in the thermal expansion curve is associated to the glass transition. This phase transition evidently greatly modifies the internal structure of the system, which also has an impact on the resulting heat capacity. In the case of Wessels *et al.*,[1] the glass transition is about 300°C below their calculated C_P peak which is difficult to support as no particular physical or chemical phenomena would justify this anomaly. The possible analogy given by Wessels *et al.*[1] between their observed heat capacity peak and the potential presence of a fragile-strong transition similar to the one reported by Way *et al.*[13] for a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ amorphous alloy based on viscosity measurements should be taken with care as the heat of mixing of Zr-Ni liquid alloy is about 3 times more negative in comparison with the Zr-Cu liquid alloy.[14, 15] Gavrichev *et al.*[16] also did not observed experimentally a peak in the heat capacity function but rather a linear decrease upon cooling for Ni-Zr supercooled melts.

The presence of SRO in the liquid phase, which was experimentally observed by Waseda and Matsumoto[17] and by Mizuno *et al.*[18] for different Cu-Zr compositions in the liquid state was quantified in more detailed by Jakse and Pasturel using *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations.[19] The coordination numbers calculated by Jakse and Pasturel[19] show that the difference of SRO is non-negligible between $Cu_{46}Zr_{54}$ and $Cu_{50}Zr_{50}$ melts, the latter presenting more SRO. Therefore, supporting evidence of the potential presence of a peak in the heat capacity as a function of temperature obtained from MD simulations should have been performed by Wessels *et al.*[1] for a $Cu_{46}Zr_{54}$ supercell.

The hypothetical emissivity value could also have been justified or at least confronted to the MD simulations presented in the work of Wessels *et al.*[1] In that context, it is surprising that the authors decided to use arbitrary units in figure 7(b) of their paper as this choice does not allow for the possibility of direct comparison between experimental results and MD simulations.

The evolution of the specific heat capacity as a function of temperature obtained by MD simulations and presented by Wessels *et al.*[1] is interesting and should be analysed and discussed in further detail. The first highlight of this curve is its continuous behaviour. Mendelev *et al.*[2] developed the interatomic potential used in the study of Wessels *et al.*[1] Mendelev *et al.*[11] later presented the variation of the total energy of liquid and amorphous $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ alloy as a function of temperature. At this composition, $\left(\partial E/\partial T\right)_{NPT}$ increases upon cooling until the glass transition T_g at around 800K. According to the MD simulations presented by Mendelev *et al.*,[20] there is no peak in the specific heat capacity before the amorphization of the melt. The distinct energetic behaviour of the glass phase and the liquid phase as a function of temperature leads to different $\left(\partial E/\partial T\right)_{NPT}$ for each phase respectively at T_g.

The technique used to evaluate the specific heat capacity from MD simulations should also have been provided to specify whether the authors used the variance of the enthalpy of their MD simulations using the well-known equation $C_P = \left\langle \delta H^2 \right\rangle_{NPT} / \left(k_B T^2\right)$, in which $\left\langle \delta H^2 \right\rangle_{NPT}$ is the variance of the enthalpy if they fitted their simulated enthalpy data as a function of temperature by a predetermined function which defines the form of the derivative or if they performed a numerical derivation of their curve in order to evaluate the specific heat capacity. MD simulations study should also present densities obtained from the isobaric-isothermal (NPT) ensemble simulations in order to evaluate the precision of these predicted densities using the previously quoted interatomic potentials. The initial density used to perform supercell cooling simulations must be presented in this type of calculations as it strongly influences the simulation results. Experimental densities measured by Wessels *et al.*[1] are presented in figure 8 of their paper and should have been compared to the equilibrium values calculated from MD simulations. Wessels *et al.*[1] mentioned in the discussion section that the discrepancies between experimental evidences and MD simulations might reflect "*limitations of the MD simulation owing to inaccuracies of the potentials used and the rapid quenching conditions*." As mentioned previously, a careful reading of the paper of Mendelev *et al.*[2] shows that more than 30 empirical parameters fitted to reproduce the experimental x-ray diffraction data of liquid and amorphous $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ alloy were used in their interatomic potential parameterization. Although limitations of time- and length-scale may also result in discrepancies in MD simulations, it would have been pertinent to explain the origin of these inaccuracies of the potentials.

Finally, the interpretation of the phases that form after recalescence based on classical thermodynamic considerations is believed to be fundamentally incomplete. The authors are "puzzled" by the high phase proportion of $Cu_{10}Zr_7$ (70 at. %) in comparison with the equilibrium proportion (50 at. %) predicted from the Cu-Zr equilibrium phase diagram. According to the thermodynamic optimization of the Cu-Zr system proposed by Zeng *et al.*,[21] molar Gibbs energies of $Cu_{10}Zr_7$(s) and $CuZr_2$(s) at 700°C induce activity of 12.5 and 3.3 with respect to the Gibbs energy tangent hyperplane defined by the liquid phase when these two intermetallics are considered as metastable phases. According to these classical thermodynamic calculations, the natural chemical driving force for precipitation of $Cu_{10}Zr_7$(s) is 4 times greater than the one of $CuZr_2$(s). If the heat treatment to reach equilibrium is incomplete, the abnormally high presence of $Cu_{10}Zr_7$(s) compared to the predicted equilibrium value is explained from a thermodynamic point of view. Kinetic considerations would be needed to complete the analysis of the observed relative proportion of these two phases.

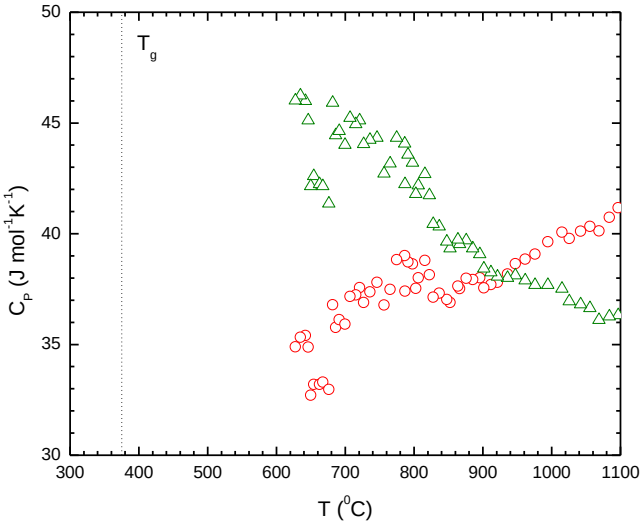


Figure 5-1 : Evolution of the specific heat capacity C_P as a function of temperature for a $Cu_{46}Zr_{54}$ melt. The symbols represent one set of the original (triangles) and the modified (circles) data of Wessels *et al.*[1] as explained in the text. The dotted line represents the experimental glass transition temperature of a $Cu_{45}Zr_{55}$ alloy determined by Mattern *et al.*[22]

5.3 References

[1] V. Wessels, et al., Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **83**, 094116/1 (2011).

[2] M. I. Mendelev, D. J. Sordelet, and M. J. Kramer, Journal of Applied Physics **102**, 043501/1 (2007).

[3] G. J. Fan, M. Freels, H. Choo, P. K. Liaw, J. J. Z. Li, W.-K. Rhim, W. L. Johnson, P. Yu, and W. H. Wang, Applied Physics Letters **89**, 241917/1 (2006).

[4] C. Cagran and G. Pottlacher, Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 3582 (2007).

[5] S. Krishnan and P. C. Nordine, Journal of Applied Physics **80**, 1735 (1996).

[6] A. J. Rulison and W.-K. Rhim, Physics and Chemistry of Liquids **30**, 169 (1995).

[7] R. Busch, Y. J. Kim, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W. K. Rhim, and D. Isheim, Applied Physics Letters **66**, 3111 (1995).

[8] S. C. Glade, R. Busch, D. S. Lee, W. L. Johnson, R. K. Wunderlich, and H. J. Fecht, Journal of Applied Physics **87**, 7242 (2000).

[9] G. Fiore and L. Battezzati, Journal of Alloys and Compounds **483**, 54 (2009).

[10] J. Garai, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **30**, 354 (2006).

[11] J. Garai and A. Laugier, Journal of Applied Physics **101**, 023514/1 (2007).

[12] G. Jing, X. Bian, L. Tao, Z. Yan, T. Li, Z. Bo, and B. Sun, Intermetallics **15**, 929 (2007).

[13] C. Way, P. Wadhwa, and R. Busch, Acta Materialia **55**, 2977 (2007).

[14] A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin, I. V. Belokonenko, and P. G. Agraval, Journal of Non-Crystalline Solids **250-252**, 582 (1999).

[15] S. H. Zhou and F. Sommer, Journal of Non-Crystalline Solids **250-252**, 572 (1999).

[16] K. S. Gavrichev, L. N. Golushina, V. E. Gorbunov, A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, B. M. Mogutnov, V. V. Molokanov, and A. V. Khoroshilov, Doklady Physical Chemistry

(Translation of the physical chemistry section of Doklady Akademii Nauk) **393**, 346 (2003).

[17] Y. Waseda and T. Masumoto, Zeitschrift fuer Physik [Sektion] B: Condensed Matter and Quanta **21**, 235 (1975).

[18] A. Mizuno, T. Kaneko, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara, and M. Takata, Materials Science Forum **561-565**, 1349 (2007).

[19] N. Jakse and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **78**, 214204/1 (2008).

[20] M. I. Mendelev, D. K. Rehbein, R. T. Ott, M. J. Kramer, and D. J. Sordelet, Journal of Applied Physics **102**, 093518/1 (2007).

[21] K. J. Zeng, M. Haemaelaeinen, and H. L. Lukas, Journal of Phase Equilibria **15**, 577 (1994).

[22] N. Mattern, A. Schoeps, U. Kuehn, J. Acker, O. Khvostikova, and J. Eckert, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 1054 (2008).

CHAPITRE 6 GLOBAL MINIMIZATION OF THE GIBBS ENERGY OF MULTICOMPONENT SYSTEMS INVOLVING THE PRESENCE OF ORDER/DISORDER PHASE TRANSITIONS

Jean-Philippe Harvey[a], Gunnar Eriksson[b], Dominique Orban[c], Patrice Chartrand[a]

[a]*Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-ville, Montréal (Québec), Canada, H3C 3A7*

[b] GTT-Technologies, KaiserStrasse 100, 52134 Herzogenrath, Germany

[c]*GERAD and Department of Mathematics and Industrial Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-ville, Montréal (Québec), Canada, H3C 3A7*

1-514-340-4711 (2316)

1-514-340-5840

Soumis le 7 mars 2012 à la revue *American Journal of Science*, accepté avec révisions le 26 juin 2012.

6.1 Abstract

We present in this paper a robust strategy to determine the equilibrium state, in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble, of complex multicomponent systems in which solid solutions presenting order/disorder transitions are stable. The algorithm specifically design to construct the first estimate of the phase assemblage describing the equilibrium state of the system is presented in detail in this work and tested on different binary and ternary systems in which solid solutions are modeled using i) the cluster site approximation or ii) the cluster variation method in the tetrahedron approximation for both the face-centered and body-centered cubic solutions. The performance of the sequential quadratic strategy using an exact Newton method and a linesearch method, implemented in this work for the specific resolution of Gibbs free energy minimization problems, is compared to the one of other large-scale optimization software packages: *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO*. Key subroutines implemented in the strategy to locate

local minima, and specifically implemented to improve the convergence toward targeted local minima, are also presented in this work and highlight the robustness of our approach.

6.2 Introduction

The calculation of complex phase equilibria in multicomponent systems is one of the important and challenging chemical and metallurgical engineering problems to be solved in order to improve the design, the control and the efficiency of a wide range of industrial processes. As phase equilibrium can be computed by minimizing the Gibbs energy of a chemical system with respect to mass balances, it is essentially a constrained optimization problem. The thermodynamic behavior of each potentially stable phase (ordered/disordered solid, liquid, gas, et cetera) is described using a specific Gibbs free energy (GFE) function. *CALPHAD* (Lukas, Fries, and Sundman, 2007) is the specific acronym for this scientific discipline that has been universally recognized and widely used in the literature. Research related to the calculation of the global minimum of the GFE of multicomponent systems subjected to given conditions of temperature, pressure and composition is rich in proposed algorithms (Asimow and Ghiorso, 1998; Biegler, Nocedal, and Schmid, 1995; Biegler and others, 2000; Burgos-Solorzano, Brennecke, and Stadtherr, 2004; Castier, Rasmussen, and Fredenslund, 1989; Chen and others, 2003; Ebel and others, 2000; Eriksson, 1971; Eriksson, 1975; Eriksson and Thompson, 1989; Ghiorso, 1985; Hua, Brennecke, and Stadtherr, 1996; Hua, Brennecke, and Stadtherr, 1998; Lukas, Weiss, and Henig, 1982; McKinnon and Mongeau, 1998; Michelsen, 1994; Myers and Myers, 1986; Nghiem and Li, 1984; Nichita, Gomez, and Luna, 2002; Seider and Widagdo, 1996; Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2011; Sundman, Jansson, and Andersson, 1985; Tessier, Brennecke, and Stadtherr, 2000; Trangenstein, 1987; White, Johnson, and Dantzig, 1958) and industrial applications used as case studies: equilibrium crystallization in magmatic systems (Ghiorso, 1985; Ghiorso, 1994; Ghiorso and Sack, 1995), phase equilibria of multiphase mantle assemblages (Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2011), simulation of enhanced oil recovery (Trangenstein, 1987), phase equilibria of multiphase non reactive and reactive flash processes (Castier, Rasmussen, and Fredenslund, 1989; Hua, Brennecke, and Stadtherr, 1996; McKinnon and Mongeau, 1998; Myers and Myers, 1986; Nghiem and Li, 1984; Nichita, Gomez, and Luna, 2002; Seider and Widagdo, 1996; Tessier, Brennecke, and Stadtherr, 2000), condensation in stellar environments (Ebel and others, 2000), hydrocarbon combustion (White, Johnson, and

Dantzig, 1958) and complex phase equilibria involved in metallurgical and chemical processes (Biegler, Nocedal, and Schmid, 1995; Chen and others, 2003; Eriksson, 1971; Eriksson, 1975; Eriksson and Thompson, 1989; Lukas, Weiss, and Henig, 1982; Sundman, Jansson, and Andersson, 1985).

In many industrial processes such as aluminum electrolysis, aeronautic alloy heat treatments and glass substrate production for LCD panels, numerous complex phases requiring specific thermodynamic models describing adequately physicochemical phenomena, such as short range order (SRO) and long range order (LRO), are simultaneously present. SRO is experimentally observed in numerous phases: metallic and silicate melts, glasses, disordered alloys near order/disorder transitions and molten salts; while LRO is exclusively observed in condensed solid solutions (alloys, oxides, salts, et cetera) for which specific atomic sites or sublattices can be defined. It has been highlighted (Pasturel and others, 1992) that the simultaneous consideration of the presence of SRO in the thermodynamic description of distinct phases impacts the predicted phase equilibria. This is of particular importance for metallic systems presenting order/disorder transitions (Sundman, Fries, and Oates, 1998).

The thermodynamic description and prediction of order/disorder phase transitions occurring in many metallic solid solutions have to take into account the effect of the local chemical environment of the solution on its energetic behavior (Colinet, 2002a). The original approach of Bragg and Williams (BW) (Bragg and Williams, 1934; Bragg and Williams, 1935) to model order/disorder transitions based on the presence of LRO alone in a mixture, also known as the point approximation (Cao and others, 2004) fails to adequately reproduce phase diagram topography of face-centered-cubic (FCC) solutions (Binder, 1980). Excess parameters can be added to the GFE to compensate for the poor treatment of the configurational entropy of mixing of the BW model which does not consider SRO (Sundman, Fries, and Oates, 1998). The poor description of key thermodynamic properties of the Au-Cu FCC solid solution close to order/disorder transitions, where both LRO and SRO are present and responsible for important contributions to the configurational entropy of mixing, shows the importance of explicitly taking SRO into account.

There are currently several thermodynamic software available such as *FactSage* (Bale and others, 2009), *Thermo-Calc* (Andersson and others, 2002), *Pandat* (Chen and others, 2003)

and *MTDATA* (Davies and others, 2002) which can be used for calculating a wide variety of complex equilibria involving the presence of molten salts, alloys, solders, cements, oxides, aqueous solutions, et cetera. In the open literature, multicomponent solid solutions for which SRO was explicitly considered in their thermodynamic description have not been extensively coupled with the other phases mentioned previously to predict complex phase equilibria. The works of Cao and others (Cao and others, 2007; Cao and others, 2005), Zhang and others (Zhang and others, 2008a; Zhang and others, 2008b; Zhang and others, 2009; Zhang and others, 2003; Zhang and others, 2001) and Zhu and others (Zhu and others, 2007; Zhu and others, 2009) performed using *Pandat* are among the only recent studies devoted to the complete thermodynamic assessment of multicomponent metallic systems that consider explicitly SRO in FCC solid solutions.

Two distinct approaches can be considered to explicitly incorporate SRO in the thermodynamic description of a solid solution, principally in its configurational entropy of mixing: i) the generalized quasichemical approach (Yang, 1945) and ii) the cluster variation method (CVM) (Kikuchi, 1951). Oates and Wenzl (Oates and Wenzl, 1996) took advantage of the formulation of the simplified point probability configurational entropy of mixing proposed by Yang (Yang, 1945) to model order/disorder transition in solid solutions using tetrahedra as clusters entities. Semi-empirical parameters associated to elastic interactions arising from atomic size mismatch can be introduced in the cluster site approximation (CSA) free energy equation (Oates and others, 1999), presenting an oversimplified configuration entropy of mixing to reproduce the topography of FCC order/disorder phase diagrams. The CVM (Kikuchi, 1951) was developed in order to improve the configurational entropy of mixing expression by considering the potential overlapping of the basic-clusters used to describe the solid solution that cannot be permuted independently. Colinet (Colinet, 2002a) presented an exhaustive list of all the binary and ternary metallic systems that have been studied using the CVM. More recent studies related to the application of the CVM to generate phase diagrams are also available in the literature (Abe and others, 2008; Alonso and others, 2011; Alonso and others, 2009; Dupin and others, 2006; Eleno and others, 2007; Lanzini, Romero, and Stipcich, 2011; Lele and Sarma, 2009; Masuda-Jindo, Van Hung, and Turchi, 2007; Mohri, 2010; Mohri, Chen, and Jufuku, 2009; Nanu and Boettger, 2007; Wang and others, 2007).

A convenient way for engineers to perform complex equilibrium calculations involving the simultaneous presence of solid solutions modeled using one of the approaches that explicitly consider the presence of both LRO and SRO, along with other phases described by other thermodynamic models, is to use one of the previously mentioned thermodynamic optimization software. Other codes specifically implemented to calculate phase equilibria involving the presence of order/disorder transitions are also available but are often limited to binary or ternary systems and cannot be coupled with other thermodynamic models used to describe other phases. A precise first estimate of the equilibrium state is also generally required and provided by the user for these algorithms.

In that view, the CSA was implemented in *Pandat* (Chen and others, 2003) and has been used to model key metallic systems (Cao, 2006; Cao and others, 2004; Cao and others, 2007; Cao and others, 2005; Zhang and others, 2008a; Zhang and others, 2008b; Zhang and others, 2009; Zhang and others, 2003; Zhang and others, 2001; Zhu and others, 2007; Zhu and others, 2009). SRO is not explicitly considered in the thermodynamic description of liquid metallic melts in the previously quoted studies, even though evidence of moderate-to-strong metallic interactions inducing SRO can be observed in their experimental enthalpy of mixing data. This is a major drawback as prediction of phase equilibria in multicomponent systems, especially near liquidus temperature, will not consider the effect of SRO on the configurational entropy of mixing for the liquid phase. The simplified version of the CSA is a promising alternative to the CVM if the computational-cost of an equilibrium calculation is a major concern. However, the possibility to run equilibrium calculations on super-computers along with the fact that the configurational entropy of mixing of the CSA is oversimplified justifies the importance of implementing and exploring results obtained from the CVM.

The most widely used minimization strategy to calculate the equilibrium state of a system in which a solid solution having an order/disorder transition is present is the natural iteration method (NIM) (Kikuchi, 1974). This technique was designed to quickly explore stationary points of a phase described by the CVM in the grand canonical ensemble. Pretti (Pretti, 2005) presented the proof that the NIM respects the first order condition of convergence. The NIM technique is not suited for thermodynamic calculations where the global composition of the system is imposed and constant as the free energy of the phase is minimized, in the NIM technique, at constant effective chemical potential or grand potential. Sundman and Mohri (Sundman and

Mohri, 1990) presented a procedure to perform calculations using the CVM in the canonical ensemble (NVT) or the isothermal-isobaric ensemble (NPT) where the global composition of the system is imposed as linear mass balance constraints. They limited their study to a hypothetical binary system and modeled the ordered $L1_0$ and $L1_2$ phases using the compound energy formalism (CEF) which does not explicitly consider the presence of SRO in its configuration entropy expression (that is, assuming random mixing on each sublattice which is equivalent to the BW approximation with the presence of LRO, denoted in this work as the BW-LRO approximation). This approach is implemented only for binary systems in the *Thermo-Calc* software (Andersson and others, 2002). In *FactSage* (Bale and others, 2009) order/disorder equilibria can presently only be modeled using the CEF (BW-LRO) which does not consider SRO. *FactSage* (Bale and others, 2009) however has an extensive database describing multicomponent metallic melts based on the modified quasichemical model with the pair approximation (MQMPA) (Pelton and others, 2000) that explicitly considers the presence of SRO in its configurational entropy of mixing.

It can be seen from this analysis that the problems are the following: i) there is actually no extensive coupling between CVM or CSA with other thermodynamic models that explicitly consider SRO like the MQMPA which successfully reproduces the thermodynamic behavior of multicomponent metallic melts, ii) there is no efficient automated procedure to determine the first estimate of a complex phase equilibrium involving the presence of solid phases modeled by the CVM, iii) it is not possible to perform equilibrium calculations in the NVT and NPT ensembles for multicomponent systems where the CVM is used, and iv) the convergence behavior and efficiency of constrained minimization strategies designed to locate local minima of the GFE function for systems where CVM solutions are present in the NPT and the NVT ensembles have neither been tested nor presented.

In this paper the following solutions to these problems will be described: i) the GFE and the phase activity constrained minimization problems used to calculate the equilibrium state of a multicomponent system are clearly defined, ii) a fully automated technique to provide a first estimate of the phase assemblage is presented, iii) a robust constrained minimization strategy to identify specific local minima of a GFE function described by the CVM or the non-simplified CSA is proposed and iv) a performance comparison study with other optimization packages is presented to highlight the specific requirements needed to adequately identify local minima of

solutions modeled by the CVM or the CSA. This will be done by implementing the CVM and the CSA models for multicomponent systems in *FactSage* in order to improve liquidus and order/disorder transition predictions by taking advantage of the description of SRO observed in metallic melts modeled using the MQMPA. Initial tests related to the implementation of the CSA in *FactSage* using the actual *ChemSage* minimization technique (Eriksson, 1971; Eriksson, 1975) failed, even though the algorithm is known to behave very well with metallic, oxides and salts systems with very strong SRO, or with metallic solutions modeled with the CEF (BW-LRO). Hence it was decided to explore in this work new minimization strategies when CVM or CSA solid solutions are considered as potential stable phases in the equilibrium phase assemblage.

The present work is divided as follows. Section 6.3 is devoted to the precise definition of the GFE constrained minimization problem that has to be solved in the NVT and the NPT ensemble in order to calculate phase equilibria for multicomponent systems where solid solutions modeled using the CVM or the CSA are present. The importance of exploiting the Gibbs phase rule when calculating the equilibrium state of a system starting from a completely unknown phase assemblage will also be explained in Section 6.4. Section 6.5 and Section 6.6 will highlight all the minimization challenges associated to the simultaneous presence of LRO and SRO in the thermodynamic description of solid solutions where order/disorder transitions are observed, which induces multiple local minima and problems associated to the convergence toward trivial solutions.

The algorithm for constructing a complete first estimate of the equilibrium phase assemblage of a multicomponent system starting from a fully unknown equilibrium state involving the potential presence of a solution modeled using the CVM or the CSA will be presented in Section 6.7. A strategy for identifying local minimum based on a sequential quadratic programming (SQP) linesearch method and specifically tuned to solve GFE problems is presented in detail in Section 6.8. Particular attention will be given to the importance of monitoring the matrix inertia of the Gibbs energy function in order to ensure good convergence properties of the algorithm identifying local minima and the impact of the modifications of the Hessian of the Gibbs energy function on the local minimum found by the proposed strategy. The quality of the first estimate strategy proposed in our work for calculating phase diagram where CSA or CVM solid solutions are stable is presented in Section 6.9.

The necessity of customizing general constrained minimization strategies for the various particularities of the GFE minimization problems will be presented in Section 6.10 by comparing the performance of the new proposed strategy with other general optimization packages. The importance of using the exact Hessian of the GFE and the non applicability of Quasi-Newton algorithms (Davidon, 1991) based on the Sequential Quadratic Programming (SQP) method (Wilson, 1963), such as the technique proposed by Biegler and others (Biegler and others, 2000) will be explained based on the equilibrium calculations performed using *SNOPT* (Gill, Murray, and Saunders, 2002), *IPOPT* (Wächter, 2002; Wächter and Biegler, 2006) and *KNITRO* (Byrd, Nocedal, and Waltz, 2006). These algorithms are well recognized codes implemented to identify local minima of non specific optimization problems. The advantages of defining the GFE using the *AMPL* modeling language (Fourer, Gay, and Kernighan, 1990) will also be illustrated.

The main objective of the present work is to provide a reliable and complete procedure to automatically evaluate a first estimate of the equilibrium state, to identify specific local minima of the GFE of the system, and to locate the equilibrium state of a complex multicomponent system involving the presence of phases modeled by the CVM or the CSA. An analysis of the convergence behavior of other optimization packages will also highlight important facts to consider to ensure adequate convergence toward targeted local minima.

6.3 GFE minimization problem

This section presents the definition of the constrained GFE minimization problem used to find a local minimum of a system along with the definition of the constrained minimization problem that allows the evaluation of the activity of a phase which is not considered in the actual phase assemblage.

To define the general GFE minimization problem that has to be solved in order to calculate the equilibrium state of a given system presenting *m* different chemical species, let us suppose that κ different mixtures and Γ pure phases (associated to stoichiometric phases) are observed at equilibrium. Each mixture has a specific number of internal components defined as s_τ. According to these definitions, the GFE minimization problem at constant atmospheric pressure P_0 is defined as follows:

$$\min_{n\in\mathbb{R}^n} \quad G_{system}\left(n,T,P_0\right)=\sum_{\tau=1}^{\kappa} {n_\tau}^T\cdot\mu_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)+n_\psi^T\cdot g_\psi^0\left(T,P_0\right) \tag{6.1A}$$

$$s.t. \quad \sum_{\tau=1}^{\kappa}\xi_\tau\cdot n_\tau+\xi_\psi\cdot n_\psi-b=0 \tag{6.1B}$$

$$n\geq 0 \tag{6.1C}$$

Where we have used the notation:

$$n=\left(n_{\tau=1},n_{\tau=2},...,n_{\tau=\kappa},n_\psi\right) \tag{6.2}$$

$$\mu_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)=\left(\frac{\partial G_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)}{\partial\nu_1},\frac{\partial G_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)}{\partial\nu_2},...,\frac{\partial G_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)}{\partial\nu_{s_\tau}}\right) \tag{6.3}$$

$$g_\psi^0\left(T,P_0\right)=\left(g_1^0\left(T,P_0\right),g_2^0\left(T,P_0\right),...,g_\Gamma^0\left(T,P_0\right)\right) \tag{6.4}$$

$$\xi_\tau=\begin{pmatrix}\xi_\tau^{1-1} & \xi_\tau^{2-1} & \cdots & \xi_\tau^{s_\tau-1}\\ \xi_\tau^{1-2} & \xi_\tau^{2-2} & \cdots & \xi_\tau^{s_\tau-2}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \xi_\tau^{1-m} & \cdots & \cdots & \xi_\tau^{s_\tau-m}\end{pmatrix} \tag{6.5}$$

$$\xi_\psi=\begin{pmatrix}\xi_1^1 & \xi_2^1 & \cdots & \xi_\Gamma^1\\ \xi_1^2 & \xi_2^2 & \cdots & \xi_\Gamma^2\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \xi_1^m & \cdots & \cdots & \xi_\Gamma^m\end{pmatrix} \tag{6.6}$$

In equation (6.1B), $b=\left(b_1,b_2,...,b_m\right)$ is the vector defining the total number of moles of each chemical species. In equation (6.2), $n_\tau=\left(\nu_1,\nu_2,...,\nu_{s_\tau}\right)$ and $n_\psi=\left(\upsilon_1,\upsilon_2,...,\upsilon_\Gamma\right)$ are vectors defining the number of moles ν of each component in a given mixture τ and the total number of moles υ of each stoichiometric phase respectively. The Gibbs energy of mixture τ, defined as $G_\tau\left(n_\tau,T,P_0\right)$, is a nonlinear function obtained from the parameterization of a general thermodynamic model chosen specifically to reproduce, with good accuracy, all available

thermodynamic data. The Gibbs energy function of a mixture modelled using the CSA or the CVM in the tetrahedron approximation for both the FCC and the BCC solid solution is presented in the Appendices of this work. Harvey, Gheribi and Chartrand (Harvey, Gheribi, and Chartrand, 2011) presented a general procedure to include structural data in the parameterization process of thermodynamic models for which the configurational entropy of mixing is a function of structural entities defined as pairs, quadruplets, tetrahedra, et cetera. In equation (6.1A), $\mu_\tau\left(n_\tau, T, P_0\right)$ is the vector of chemical potentials of mixture τ defined by equation (6.3) while $g^0_\psi\left(T, P_0\right)$ is the vector of stoichiometric phase molar Gibbs energies. The molar Gibbs energy of a stoichiometric phase $g^0\left(T, P_0\right)$ is generally defined as follows:

$$g^0\left(T,P_0\right)=\Delta h^0_{298.15K}-T\cdot s^0_{298.15K}+\int_{298.15K}^{T}c_P\left(T',P_0\right)dT'-T\int_{298.15K}^{T}c_P\left(T',P_0\right)\Big/T'\,dT' \qquad (6.7)$$

where

$$c_P\left(T,P_0\right)=A+BT+CT\ln\left(T\right)+... \qquad (6.8)$$

In equation (6.7), $\Delta h^0_{298.15K}$ is the standard molar enthalpy of formation of the stoichiometric phase referenced to pure stable species observed at T=298K and $P_0=1\,atm$, $s^0_{298.15K}$ is the molar absolute entropy and c_P is molar heat capacity. The empirical constants A, B, C, and higher order coefficients in equation (6.8) are used to reproduce experimental data of c_P for a particular stoichiometric phase and are generally obtained from the solution of a least-square problem. The Kopp-Neumann rule (Kopp, 1865), which assumes additivity of c_P, can also be used to set these empirical constants in the eventuality that experimental data for the c_P of a stoichiometric phase are lacking. In the definition of equation (6.7), one can assume that stoichiometric phases are incompressible at low pressure. This is a reasonable hypothesis for the purpose of the present work.

For each chemical species present in the system, a linear mass balance must be defined and added as a constraint to define the minimization problem of equation (6.1). The set of linear constraints to be satisfied at equilibrium is defined by equation (6.1B) where the matrix ξ_τ defines each stoichiometric coefficient of component *i* associated to species *j* in mixture τ

denoted as ξ_{τ}^{i-j}. For example, H_2O(g) considered as a component in a complex gas mixture would have its stoichiometric coefficients associated to chemical species H and O equal to $\xi_{gas}^{H_2O-H}=2$ and $\xi_{gas}^{H_2O-O}=1$ respectively. A similar approach is used to define the matrix ξ_{ψ} associated to the stoichiometric phases of the system.

Stoichiometric coefficients can be negative as sets of independent chemical species can be used instead of chemical elements in order to define mass balances. Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989) explained in detail the importance of defining mass balances of the system using dominant chemical species to avoid singularities in the definition of chemical potentials for some specific equilibrium conditions. In their work, they presented the example of a system containing originally 1 mole of diatomic hydrogen (H_2) and 1/2 mole of diatomic oxygen (O_2). At atmospheric pressure and for a temperature of 400K, global minimization of the GFE results in the presence of a gas phase containing 1 mole of H_2O(g) and virtually no H_2(g) or O_2(g) at equilibrium. For some industrial applications, the evaluation of the remaining amounts of H_2(g) and O_2(g) in the gas phase is critical as it could define, for example, the reducing/oxidizing conditions of the system. The accurate estimation of the partial pressure of H_2(g) and O_2(g) is possible by applying the technique proposed by Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989).

The inequality constraints expressing the non-negativity of phase compositions defined in equation (6.1C) ensure that the equilibrium state of the system is obtained in the real set. At equilibrium, all stable phases lie on a common GFE tangent hyperplane that defines equilibrium of chemical potentials. According to this common tangent hyperplane equilibrium criteria, μ_i is unique for each chemical species i and must be the same in all stable mixtures present at equilibrium. Since a chemical potential cannot be infinite, a mixture cannot have a zero amount of any of its component. These inequality constraints are always inactive at equilibrium. Only a technique for removing from the phase assemblage mixtures with small amounts is needed in order to satisfy equation (6.1C) (Trangenstein, 1987). The presence of natural logarithms in the definition of the configurational part of the ideal entropy of mixing of all thermodynamic models describing the energetic behavior of mixtures also limits the possibility of having a system composition vector estimate n_k having negative amounts at any k iteration in the minimization

procedure, and emphasises the importance of respecting the inequality constraints (eq 6.1C) strictly.

To determine if the equilibrium state has been obtained, that is, to ensure that the global minimum of the GFE function of the system has been reached, a phase stability test has to be implemented (Michelsen, 1982). This test allows the calculation of the activity of a phase *P* denoted a_P. The activity of a phase defines its stability with respect to the GFE hyperplane generated from an identified constrained local minimum $\left(n^*, \lambda^*\right)$ defined by its Lagrange multipliers vector λ^* obtained from the resolution of the linearly constrained nonlinear programming (NLP) problem in equation (6.1). To solve this problem, the Lagrangian $L\left(n, T, P_0, \lambda\right)$ for the general problem of equation (6.1) is defined:

$$L\left(n, T, P_0, \lambda\right) = G_{system}\left(n, T, P_0\right) - \lambda^T c - z^T n \tag{6.9}$$

with

$$c = \sum_{\tau=1}^{\kappa} \xi_\tau n_\tau + \xi_\psi \cdot n_\psi - b \tag{6.10}$$

At a local minimum $\left(n^*\right)$, the first-order necessary conditions of Karush-Kuhn-Tucker (Nocedal and Wright, 2006) for equation (6.1) are satisfied:

$$\nabla_n L\left(n^*, \lambda^*\right) = 0 \tag{6.11A}$$

$$c\left(n^*\right) = 0 \tag{6.11B}$$

$$z^{*T} \cdot n^* = 0,\ z^* \geq 0 \tag{6.11C}$$

$$n^* \geq 0 \tag{6.11D}$$

At a local minimum of a GFE function, $n^* > 0$ as explained previously which implies that $z^* = 0$. Specific subroutines to specifically choose α_k in such a way to ensure strictly positive amounts and to remove mixtures and compounds with always negative amounts were implemented in our minimization strategy (Oliver, Stephanou, and Baier, 1962)

By applying Newton's method (first order Taylor series) to the nonlinear system of equations, equations (6.11a-11d), to find a critical point n^* for the NLP with optimal Lagrange multipliers λ^*, we generate the following set of linearized equations:

$$\begin{bmatrix} W_k & -A_k^T \\ -A_k & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta n_k \\ \delta \lambda_k \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \nabla_n G_{system}\left(n_k, T, P_0\right) - A_k^T \lambda_k \\ -c_k \end{pmatrix} \tag{6.12A}$$

With:

$$W_k = \nabla^2_{nn} L\left(n_k, \lambda_k\right) \tag{6.12B}$$

$$A_k = \nabla c\left(n_k\right) \tag{6.12C}$$

The solution of equation (6.12) allows the generation of a sequence of estimates:

$$\left(n_{k+1}, \lambda_{k+1}\right) = \left(n_k, \lambda_k\right) + \alpha_k \left(\delta n_k, \delta \lambda_k\right) \tag{6.13}$$

In equation (6.13), $\alpha_k \in (0,1]$ is the step length specifically chosen to ensure that the direction followed by the estimate respects the sufficient decrease condition (Nocedal and Wright, 2006). A linesearch method based on a merit function to determine α_k was used in our work and is presented in the description of our algorithm.

When a local minimum of the function is identified, the activity of a phase for this equilibrium state can be calculated from the following definition:

$$a_P \equiv \exp\left(\frac{-\delta_{\overline{X_P}}}{RT}\right) \tag{6.14}$$

Where

$$\delta_{\overline{X_P}} = \overline{X_P}^T \cdot \left[\mu_P\left(\overline{n_P}, T, P_0\right) - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_P\right)^T\right] \tag{6.15}$$

$$\overline{X_P} = \frac{\overline{n_P}}{\overline{n_P^{tot}}} \tag{6.16A}$$

$$\overline{n_P^{tot}} = e^T \cdot \overline{n_P} \tag{6.16B}$$

$$e = (1,1,...,1) \tag{6.16C}$$

The molar fraction composition vector of phase *P* defining its activity and denoted $\overline{X_P}$ is obtained, in the case of a mixture, from the resolution of the following constrained minimization problem (Trangenstein, 1987):

$$\min_{n_P \in \mathbb{R}^n} \quad \delta = \left(\frac{n_P}{n_P^{tot}}\right)^T \cdot \left[\mu_P(n_P, T, P_0) - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_P\right)^T\right] \tag{6.17A}$$

$$s.t. \qquad n_P \geq 0 \tag{6.17B}$$

$$e^T \cdot \left(\frac{n_P}{n_P^{tot}}\right) = 1 \tag{6.17C}$$

If $\delta_{\overline{X_P}} < 0$, the activity of the phase defined by equation (6.14) is greater than 1. In that case, the phase must be added to the phase assemblage of the identified local minimum. If $\delta_{\overline{X_P}} > 0$, the considered phase is not stable and should not be introduced in the phase assemblage. Ghiorso (Ghiorso, 1994) proposed a different approach to estimate phase stability in heterogeneous thermodynamic systems based on the minimization of a sum of squares analogous to equation (6.17). We have demonstrated in the Appendices of this work that this approach induces artificial local minima due to the presence of a supplementary variable introduced by the author combined with the use of a least-squares problem and unnecessarily increases the complexity of the problem to be solved in order to evaluate the stability of a phase.

6.4 The Gibbs phase rule as an implicit constraint

The phase assemblage at equilibrium is not known *a priori* when searching the global minimum of the GFE of the system (McKinnon and Mongeau, 1998). This implies that the number of variables to be optimized in the system vector *n* might fluctuate through the minimization of the GFE of the system. In the algorithm presented in this study, the number of stable phases is always controlled by systematically applying the Gibbs phase rule (Gibbs, 1876). This rule provides the number of degree of freedom *F* in a given system containing *c* chemical

elements in chemically reactive (CR) systems (or equivalently *c* chemical species in chemically non-reactive (CNR) systems) for which *P* distinct phases are observed for given equilibrium conditions:

$$F = c - P + 2 \tag{6.18}$$

In most conventional equilibrium calculations, the temperature and the pressure of the system are imposed. In order to define completely the equilibrium state of such a system, the number of stable phases *P* is at most equal to *c*. For a binary *A*-*B* CR system, a eutectic reaction involving the simultaneous presence of a liquid phase and two solid phases cannot be calculated unless the temperature or the pressure is considered as a variable to be optimized. The Gibbs phase rule can be advantageously considered in the determination of the first estimate of the equilibrium state of a complex multicomponent system.

6.5 Order/disorder transitions in solid solutions

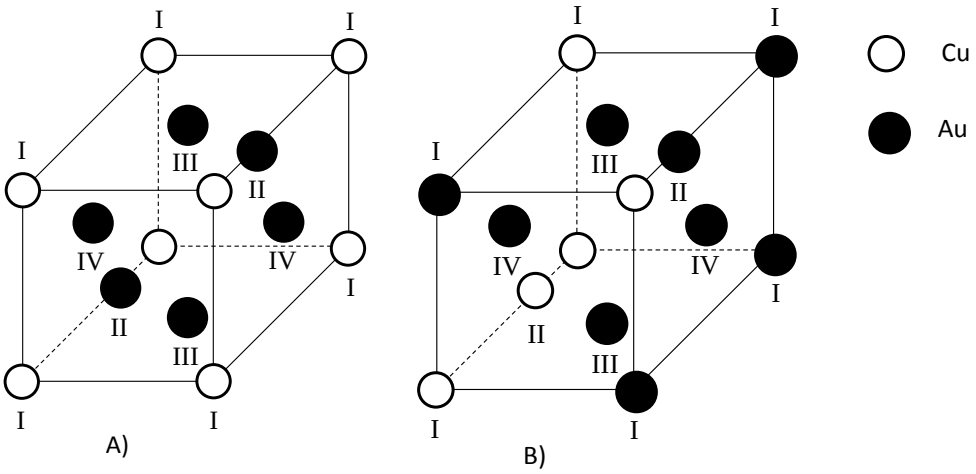


Figure 6-1**:** Crystallographic structure of the Au_3Cu-$L1_2$ solid mixture at 0K A) Ordered structure B) Disordered structure.

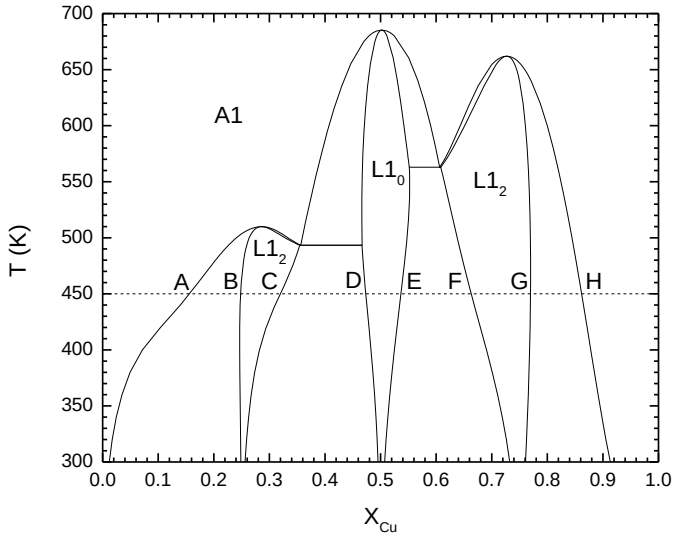


Figure 6-2: Calculated Au-Cu phase diagram using the minimization procedure proposed in this study and the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) using the CSA model. Letters A to H represent compositions where phase transitions are occurring at 450K and P=1 atm.

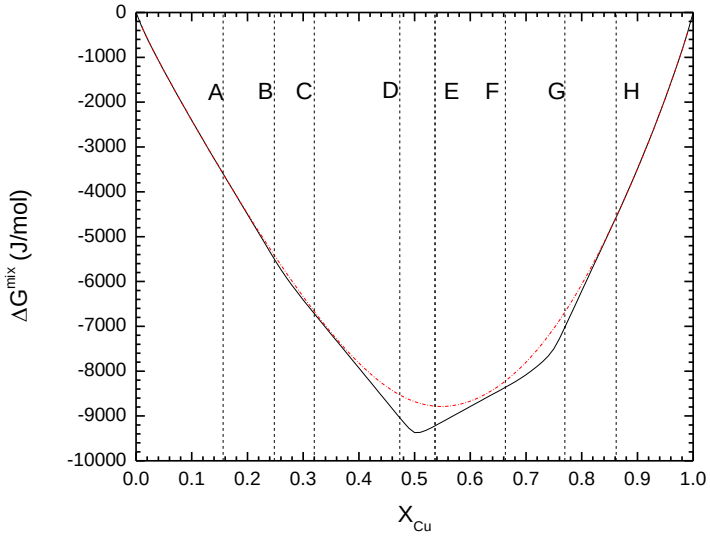


Figure 6-3: $\Delta G^{mix.}$ as a function of X_{Cu} for the Au-Cu solid solution modeled using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) at T=450K and P=1 atm. The red dashed and dotted line represents $\Delta G^{mix.}$ of the disordered mixture with SRO, the solid

line represents $\Delta G^{mix.}$ of the equilibrium state of the system. Letters A to H represent compositions where phase transitions are occurring at 450K.

As stated previously, the potential presence of order/disorder transitions in specific mixtures such as many metallic solid solutions is a thermodynamic phenomenon that has been rarely discussed in detail in previous studies devoted to GFE minimization algorithms in the NVT and the NPT ensembles. An exhaustive list of binary and ternary metallic systems presenting order/disorder transitions can be found in the work of Colinet (Colinet, 2002b). In these metallic solid solutions, chemical interactions between atoms are so strong that they induce LRO at lower temperatures. An approach to quantify LRO is to evaluate the probability of finding a chemical species *i* on sublattice *j* in a given crystallographic structure. An example of a perfectly ordered structure is presented in figure 6-1A for the Au_3Cu-$L1_2$ solid mixture, and compared to a disordered solution at the same composition in figure 6-1B. At 0K and for an exact molar composition of X_{Cu}=0.25, the stable solid mixture observed in the Au-Cu system is presented in figure 6-1A, while at high temperature, the disordered phase (fig. 1B) should be more stable, with a transition at a specific order/disorder temperature T_C. In this perfectly ordered mixture, all *I* sublattices are occupied by Cu atoms while all *II*, *III* and *IV* sublattices are occupied by Au atoms. For these equilibrium conditions, the probability y_{Cu}^{I} of finding a Cu atom on sublattice *I* is equal to 1. Similarly, $y_{Au}^{II} = y_{Au}^{III} = y_{Au}^{IV} = 1$. In contrast, when $T \to \infty$, the configurational entropy of the mixture is maximal according to a corollary of the 2nd Law of thermodynamics which implies that $y_{Cu}^{I} = y_{Cu}^{II} = y_{Cu}^{III} = y_{Cu}^{IV} = X_{Cu}$. For this type of mixture, there exists a temperature T_C above which LRO completely disappears.

Bragg and Williams (Bragg and Williams, 1934; Bragg and Williams, 1935; Williams, 1935) were the first authors to propose a thermodynamic model that describes such a phenomenon in solid mixtures based exclusively on a single LRO parameter. Bethe (Bethe, 1935) also developed a general approach to model order/disorder transitions in solid mixtures by considering SRO which induces LRO for given equilibrium conditions and sufficiently strong energetic interactions between atoms. In contrast with LRO, SRO can subsists in a mixture well above T_C and disappears completely only at the limit where $T \to \infty$. SRO can be quantified by

comparing the fraction of various *i-j* nearest-neighbor pairs $X_{i\text{-}j}$ to X_{i-j}^{ideal} which is the ideal fraction of *i-j* nearest-neighbor pairs observed in a completely random or ideal mixture. For a given *A-B* binary system for which chemical species *A* and *B* can occupy all sublattices of a crystallographic structure having the same coordination number of first-nearest-neighbors, the SRO parameter σ can be defined as follows:

$$\sigma = X_{A-B} - X_{A-B}^{ideal} \tag{6.19}$$

$$X_{A-B}^{ideal} = 2X_A X_B \tag{6.20}$$

The possibility of modeling LRO in superlattices considering exclusively nearest-neighbor interactions was mathematically proven (Onsager, 1944) using the 2-dimensional square lattice model of Ising (Ising, 1925) originally developed to describe ferromagnetism. Quasi-chemical methods (Fowler and Guggenheim, 1940) derived from the theory of regular solutions are also adequate thermodynamic models to use in order to model such phenomena as they distinguish themselves in their mathematical simplicity (Yang, 1945). Oates and Wenzl (Oates and Wenzl, 1996) derived a thermodynamic model, the CSA, from the generalization of the Quasi-chemical method. The geometrical entity or cluster used in the CSA to model FCC solid mixtures is the tetrahedron (Oates and Wenzl, 1996). For the *A-B* binary system, the CSA model allows the simultaneous description of 3 ordered compositions: A_3B, A_2B_2 and AB_3. The CVM (Kikuchi, 1951) was introduced originally to better define the configurational entropy of mixing in highly ordered mixtures at the expense of an exponential growth of the mathematical complexity of the thermodynamic model.

An important problem arising from systems with stable solid mixtures showing order/disorder transitions is the potential presence of multiple local minima for a given set of equilibrium conditions. The Au-Cu phase diagram generated from a thermodynamic assessment (Cao and others, 2007) that uses the CSA model for the thermodynamic description of the solid mixtures appearing in this system is presented in figure 6-2. It is to be noted that the equilibrium calculations used to generate this phase diagram were performed using the minimization procedure proposed in this work. The strategy to calculate the zero phase fraction (ZPF) lines (Morral and Gupta, 1991) delimiting the phase assemblages was also elaborated in the course of the present work. All the phase transitions occurring in this binary system at 450K are identified

by letters A to H in figure 6-2 and figure 6-3. The Gibbs energy of mixing of the equilibrium state for the entire range of composition at 450K associated to the Au-Cu phase diagram is presented in figure 6-3 as a solid line, while the Gibbs energy of mixing of the disorder mixture including SRO is plotted as a dashed and dotted line. For a given composition comprised in the single-phase AuCu-$L1_0$ region delimited by points D and E, the Gibbs energy difference between the true equilibrium state and the metastable equilibrium related to the disorder mixture can be clearly seen in figure 6-3. In this region, an algorithm constructed to find local minima can potentially converge toward either local minimum depending on the provided first estimate of the equilibrium state. The Hessian (exact or approximated) of the GFE used in the minimization procedure to find a local minimum of this function is another critical aspect of the algorithm to control as disorder mixtures showing only SRO have a thermodynamic behavior that is closer to an ideal mixture in comparison with ordered mixtures for which both LRO and SRO are present.

6.6 Trivial solutions in disordered solid solutions

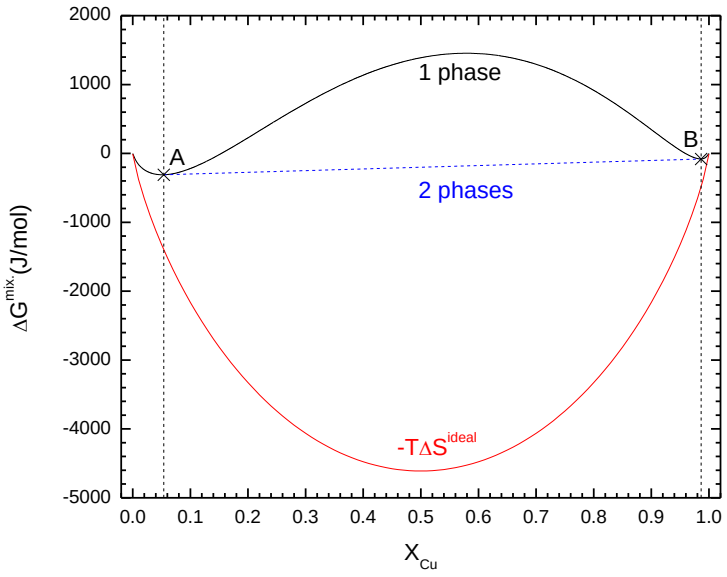


Figure 6-4: $\Delta G^{mix.}$ as a function of X_{Cu} for the Ag-Cu FCC solid solution modeled using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) at 800K and P=1 atm.

Cross A and cross B represent the composition of the disordered solutions in equilibrium at 800K.

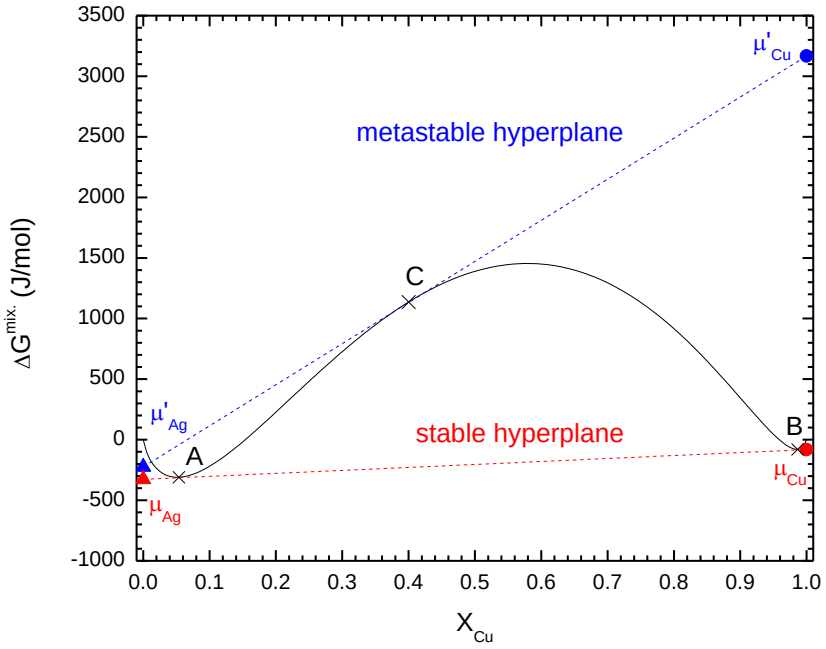


Figure 6-5: Presentation of a trivial solution (point C at X_{Cu}=0.4) for the Ag-Cu system at 800K calculated using the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) Cross A and cross B represent the composition of the disordered solutions in equilibrium at 800K. Chemical potentials μ are also identified as triangles $\left(\mu_{Ag}\right)$ and circles $\left(\mu_{Cu}\right)$.

A miscibility gap is another important thermodynamic phenomenon that could occur in solid solutions subjected to order/disorder transitions. The disordered FCC solid solution miscibility gap appearing in the Ag-Cu binary system (Owen and Rogers, 1935; Stockdale, 1931) is a good example of such immiscibility behavior. In that specific case, chemical species in the mixture have repulsive interactions that are counteracting the ideal entropy effects favouring mixing. At low temperature where ideal entropy effects are only dominating in the limiting diluted regions, repulsive energetic interactions between chemical species induce large

miscibility gaps. Miscibility gaps are disappearing as the temperature is increased because of the important entropy contribution induced by high temperatures. Above the critical temperature T_c, the miscibility gap completely disappears.

An example of an unsymmetrical miscibility gap appearing in a metallic solid solution is presented in figure 6-4 for the Ag-Cu system at 800K. The Gibbs energy of mixing $\Delta G^{mix.}$ presented in figure 6-4 has been calculated using optimized parameters obtained for the CSA model (Cao and others, 2007). According to our equilibrium calculations, a miscibility gap exists between X_{Cu}=0.054 (point *A* on Figs. 6-4 and 6-5) and X_{Cu}=0.986 (point *B* in fig. 4 and fig. 5) at 800K. In this range of composition, a common tangent defines the equilibrium state of the system while the lever rule defines the proportion of both mixtures for a given system global composition. Trangenstein (Trangenstein, 1987) introduced in his study the concept of a trivial solution which occurs in system showing immiscibility tendencies as in the Ag-Cu system. Figure 6-5 illustrates an example of an equilibrium calculation that has reached a trivial mathematical solution for the Ag-Cu system. At 800K and $(X_{Cu})_{system}$=0.4, two distinct disordered FCC solid mixtures of different compositions should be observed at equilibrium. A minimization algorithm implemented to find local minima would reach point *C* called a trivial solution in figure 6-5 if both mixtures originally introduced in the first estimate of the equilibrium state to find this miscibility gap converge toward the same internal composition. At point *C*, chemical potentials μ'_{Ag} and μ'_{Cu} are both higher than the true equilibrium chemical potentials μ_{Ag} and μ_{Cu} calculated from the 2-phase equilibrium (points *A* and *B* in fig. 4 and fig. 5) which implies that point C is a metastable equilibrium ($G_C > (G_A+G_B)_{XCu=0.40}$). By using adequate first estimates of the mixture internal and global compositions, the resolution of the constrained minimization problem (eq 6.17), defining the activity of potential stable mixtures in this system will identify the global composition of the two distinct disordered mixtures that lowers the chemical potential of both chemical species in the case where point C has been identified as a local minimum of the GFE.

6.7 First estimate algorithm

The general procedure proposed in this section was developed based on the original work of Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989). The extension of their procedure

was designed to improve the location efficiency of global minima in thermodynamic systems for which complex mixtures presenting order/disorder transitions are potentially stable under given equilibrium conditions of temperature, pressure and composition. The construction of a complete first estimate of the phase assemblage in a binary Au-Cu system presenting 0.2 moles of Cu and 0.8 moles of Au at T=400K and P=1atm will be used as an example throughout this section in order to explain in detail our proposed strategy.

The initial step in the determination of a good first estimate of the equilibrium state of a system is to define the standard Gibbs energy hyperplane (SGEH) above which all chemical species defining stoichiometric phases and mixtures are lying (Eriksson and Thompson, 1989). Starting with the pure chemical species having the most negative standard molar Gibbs energy for the equilibrium conditions of temperature and pressure imposed to the system, the algorithm sequentially searches for a new reference chemical species, defined as a dominant species (Eriksson and Thompson, 1989) that generates a more negative SGEH and that simultaneously allows the definition of the stoichiometry matrix of the entire system. In our example summarized in table 6-1, *CuCuAuAu* was identified as the most negative chemical species of the system at step 1 and *CuAuAuAu* at step 2.

The algorithm is stopped when the standard molar Gibbs energy of all chemical species of the system are greater or equal to 0 when referred to the standard molar Gibbs energy of each resulting *k* dominant species denoted as $g^{0}_{ref.,k}$ that adequately define the mass balances of the system. As an important rule, a mixture component is always selected at the expense of a stoichiometric phase for an equivalent standard molar Gibbs energy. This is justified by the fact that ideal entropy effects favour mixing of chemical species. This general rule simplifies the activation/introduction of mixtures in the convergence process of an estimate toward the equilibrium state. It is also always easier to estimate the activity of a stoichiometric phase and to add it to the phase assemblage in comparison with a mixture.

A first novelty in the proposed approach compared to the original strategy (Eriksson and Thompson, 1989) is to systematically consider the potential immiscibility behavior of a mixture for which more than one component have been selected in the identification procedure of the dominant species of the system. The major advantage of this approach is that the maximum number of allowed stable phases defined by the Gibbs phase rule is used in the first estimate of

the equilibrium state. This can considerably reduce the number of mixture activity evaluations (phase stability tests) in the minimization process in the eventuality that the predicted miscibility gap defines the equilibrium state of the system. If the predicted miscibility gap is metastable, the phase stability test will indicate the composition of the mixture or the stoichiometric phase that lowers the Gibbs energy of the system. If the phase assemblage proposed by this first estimate routine is not a local minimum, our algorithm developed to find local minima will automatically remove the unstable mixture(s) or converge toward a trivial solution. A precise analysis of each mixture composition allows the elimination of redundant mixtures when a local minimum is found. This situation occurs when a trivial solution is reached by the minimization algorithm. The application of the strategy presented in this section results in the simultaneous activation of the FCC #1 and the FCC #2 solid mixtures in our example as presented in table 6-1.

Excess Gibbs energy parameters are not considered in the evaluation of the stability of mixtures at this stage of the procedure. The immiscibility tendency of a mixture caused by positive energetic interactions between its components can only be found at this point if the thermodynamic model used to describe the energetic behavior of the mixture reflects these positive interactions in the definition of its component standard molar Gibbs energies. As an example, the presence of the solid mixture miscibility gap in the Ag-Cu system is found automatically by this procedure below the melting temperature of Ag as the standard molar Gibbs energy of each tetrahedron having Ag-Cu pairs is well above the SGEH defined by the *AgAgAgAg* and the *CuCuCuCu* tetrahedra according to the thermodynamic optimization of the Ag-Cu solid mixture using the CSA model (Cao and others, 2007).

Phase diagrams showing numerous miscibility gaps induced by large, positive and high exponential factors excess parameters such as the so-called “Rose diagrams” (Chen and others, 2007) are purely hypothetical and were not considered in the development of our strategy. The physical and thermodynamic implications of such complex thermodynamic functions for multicomponent systems completely altered the general assumptions made in order to derive the thermodynamic function (ex.: ideal entropy of mixing expression) used to describe the thermodynamic behavior of the considered mixture. There is no practical importance for such examples, and our first estimate routine was not designed to solve this issue.

In the first part of our approach, dominant species (including components of mixtures) have been identified based on their standard molar Gibbs energy and their associated mixture, in the case of mixture components, has been activated as explained previously. The application of our procedure to determine the dominant species of our example results in the identification of *CuAuAuAu* and *AuAuAuAu* (which are components of the FCC solid mixture modeled by the CSA model) as the dominant species of the system with $n_{ref.\#1}^{CuAuAuAu} = 0.2\,moles$ and $n_{ref.\#2}^{AuAuAuAu} = 0.05\,moles$ (see table 6-1). Each of these dominant species has activated an FCC solid mixture, that is, FCC #1 and FCC #2, as presented in table 6-1. As a general rule, pure components of a mixture where order/disorder transitions occur are associated to disordered mixtures while all the other components are associated to the potential presence of ordered mixtures. In our example, one disordered mixture is activated (FCC #2) as *AuAuAuAu* is a dominant species of the system for the imposed equilibrium conditions. The other dominant species, *CuAuAuAu,* induces the activation of an ordered solid mixture (FCC #1) in our first estimate of the equilibrium state.

Once mixtures have been "activated" using the approach presented previously, their internal composition should be estimated (at this point it corresponds to a mechanical mixture of the "stable" end-members) in order to get a complete first estimate of the equilibrium state. Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989) presented a procedure to evaluate the internal composition of simple/close-to-ideal mixtures. Their study did not cover the estimation of solid mixture composition showing order/disorder transitions. The following strategy is used to evaluate the internal composition of such mixtures. To estimate the internal composition of an ordered mixture, the following procedure is applied:

1. The global composition of an ordered mixture is estimated from the stoichiometry of its associated dominant species. To avoid problems related to the presence of an undefined chemical potential typically encountered in equilibrium calculations performed at exact stoichiometric compositions, the global composition of an ordered mixture is slightly shifted by a factor $\gamma \approx \pm 1.0E-6$. In our example, the estimated global composition X_{Cu} of the *CuAuAuAu* ordered mixture would be equal to $X_{Cu} \approx 0.249999$.
2. An initial occurrence probability for each component of an ordered mixture is calculated from an estimation of the site fraction occupancies that adequately models the possible

degree of LRO in the considered ordered mixture. In our example, site fraction occupancies of the *CuAuAuAu* ordered mixture (FCC #1) would be defined as $y_{Cu}^{I} = y_{Au}^{II} = y_{Au}^{III} = y_{Au}^{IV} = 1-\varepsilon$ and $y_{Au}^{I} = y_{Cu}^{II} = y_{Cu}^{III} = y_{Cu}^{IV} = \varepsilon$ respectively with $\varepsilon \approx 1.0E-5$. The low value of ε ensures that the potentially high degree of LRO at low temperature is well estimated by our approach. The occurrence probability of a given component is finally evaluated by a simple multiplication of its corresponding site fraction occupancies. In our example, the estimated occurrence probability $z_{CuAuCuAu}^{FCC\#1}$ of the *CuAuCuAu* component present in the *CuAuAuAu* ordered mixture (FCC #1) would be calculated as follows:

$$z_{CuAuCuAu}^{FCC\#1} = y_{Cu}^{I} \cdot y_{Au}^{II} \cdot y_{Cu}^{III} \cdot y_{Au}^{IV} = \left(1-\varepsilon\right)^{3} \cdot \varepsilon .$$

3. The occurrence probability of each component calculated in step 2 is used as a first estimate of their respective number of moles. The number of moles of each component is then i) normalized by the total number of moles of components n_{τ}^{tot} of mixture τ in order to obtain component molar fractions (in this strategy n_{τ}^{tot} should always be equals to one), and finally ii) adjusted by the reference amount of the associated dominant species of the mixture. In our example, the initial estimate of the number of moles of *CuAuCuAu* arising from mixture FCC #1 and defined as $n_{FCC\#1}^{CuAuCuAu}$ would be expressed as follows:

$$n_{FCC\#1}^{CuAuCuAu} = n_{ref.\#1}^{CuAuAuAu} \left[z_{CuAuCuAu}^{FCC\#1} / n_{FCC\#1}^{tot} \right].$$

4. In the last step of the procedure, it can be decided to i) start the minimization procedure with the initial internal composition obtained at step 3, or ii) minimize the internal composition of each ordered mixture using the new mass balance defined in step 1 to improve the quality of the first estimate.

The internal composition of disordered mixtures is estimated using the same algorithm. In the specific case where the internal composition of an activated ordered mixture has been optimized using step 4 ii), the internal composition of disordered mixture(s) is estimated from the minimization of equation (6.17) using the Lagrange multipliers of the ordered mixture

obtained from the minimization performed at step 4 ii). Results of the internal composition estimation procedure for the example treated in this section are presented in table 6-2.

If the global composition of the system exactly lies on a stoichiometric join (ex.: at X_{Cu}=0.25 in the Au-Cu system, the AuAuAuCu dominant species will completely define the mass balance of the system), one dominant species will have a reference amount of 0 moles (Eriksson and Thompson, 1989). To ensure that the mixture associated to this dominant species is incorporated in the first estimate of the equilibrium state, the total amount of this mixture is set to a value of 0.1% of the total number of moles of pure chemical species in the system.

The first estimate obtained from our proposed strategy violates to some extent the linear mass balances of equation (6.1). It results that the strategy for finding local minima has to be parameterized in order to decide whether it should emphasis improving the feasibility of the solution or decreasing the GFE of the system. The results obtained from a preliminary study clearly favour the first scenario in which a first feasible solution is obtained prior to the minimization of the GFE. Contrary to the approach of Ebel and others (Ebel and others, 2000), the first estimate routine presented in this section is applicable to any equilibrium conditions and did not rely on any assumption related to the presence of a particular mixture at equilibrium. Stixrude and Lithgow-Bertelloni (Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2011) presented a numerical technique to calculate the equilibrium state of a system and mentioned in their study that “the initial guess at the phases present need not be accurate”. These authors however applied their technique to a rather simple phase assemblage and did not explain how this first estimate was constructed. Finally, as our first estimate routine is an extension of the previous work of Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989) which is the first estimate technique actually used in *FactSage*, its implementation in this software is a natural and straightforward task.

Table 6-1: Results of the mixture activation and determination of ordering composition of associated mixtures using our proposed strategy obtained for a Cu-Au system containing 0.2 moles of Cu and 0.8 moles of Au at 400K and 1atm.

Phase	Species	Step 0	Step 1		Step 2		Step 3			
		g^0	Amount	Δg_j^{0*}	Amount	Δg_j^{0*}	Amount	Δg_j^{0*}	$\xi_\tau^{j-CuAuAuAu}$	$\xi_\tau^{j-AuAuAuAu}$
τ	j	$J/(g\cdot atom)$	Moles	$J/(g\cdot atom)$	Moles	$J/(g\cdot atom)$	Moles	$J/(g\cdot atom)$		
Liq.	Cu	-4.48945E+003	0.00	9.15997E+003	0.00	4.96699E+004	0.00	6.48406E+004	1.00	-0.75
	Au	-1.05975E+004	0.00	8.79852E+003	0.00	8.79852E+003	0.00	8.79852E+003	0.00	0.25
FCC #1	CuCuCuCu	-1.36494E+04	0.05	0.00000E+00	0.00	4.05100E+04	0.00	5.56807E+04	4.00	-3.00
	AuAuAuAu	-1.93960E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	0.00000E+00	0.00	0.00000E+00	0.00	1.00
	CuCuCuAu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuCuAuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuCuAuAu	-3.67777E+04	0.00	**-2.02550E+04**	0.10	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuCuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuAuCuAu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuAuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuAuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	**-3.79268E+03**	0.20	0.00000E+00	1.00	0.00
	AuCuCuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	AuCuCuAu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuCuAuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuCuAuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00

	AuAuCuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuAuCuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00
	AuAuAuCu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00
FCC #2	CuCuCuCu	-1.36494E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	4.05100E+04	0.00	5.56807E+04	4.00	-3.00
	AuAuAuAu	-1.93960E+04	0.20	0.00000E+00	0.15	0.00000E+00	0.05	0.00000E+00	0.00	1.00
	CuCuCuAu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuCuAuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuCuAuAu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuCuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	CuAuCuAu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuAuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	CuAuAuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00
	AuCuCuCu	-3.01659E+04	0.00	-1.50799E+04	0.00	1.53026E+04	0.00	2.66806E+04	3.00	-2.00
	AuCuCuAu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuCuAuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuCuAuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00
	AuAuCuCu	-3.67777E+04	0.00	-2.02550E+04	0.00	0.00000E+00	0.00	7.58535E+03	2.00	-1.00
	AuAuCuAu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00
	AuAuAuCu	-3.18795E+04	0.00	-1.39202E+04	0.00	-3.79268E+03	0.00	0.00000E+00	1.00	0.00

* $\Delta g_j^0 = g_j^0 - \sum_k \xi^{j-k} \cdot g_{ref,k}^0$

Table 6-2: Results of the estimation of the internal composition and the final total component amounts of the activated solid mixtures obtained for a Cu-Au system containing 0.2 moles of Cu and 0.8 moles of Au at 400K and 1atm.

Phase	Species	z_j^τ	$\left(n_\tau^j\right)_{Step\ 3}$	$\left(n_\tau^j\right)^*_{Step\ 4ii)}$	$\left(n_\tau^j\right)_{Equilibrium}$
τ	j		moles	moles	moles
FCC #1 (ordered)	CuCuCuCu	9.99990E-16	1.99998E-16	1.97215E-10	9.20979E-11
	AuAuAuAu	9.99970E-06	1.99994E-06	5.20515E-03	6.38661E-03
	CuCuCuAu	9.99980E-11	1.99996E-11	1.57609E-06	9.20817E-07
	CuCuAuCu	9.99980E-11	1.99996E-11	1.57609E-06	9.20817E-07
	CuCuAuAu	9.99970E-06	1.99994E-06	1.72964E-03	1.26425E-03
	CuAuCuCu	9.99980E-11	1.99996E-11	1.57609E-06	9.20817E-07
	CuAuCuAu	9.99970E-06	1.99994E-06	1.72964E-03	1.26425E-03
	CuAuAuCu	9.99970E-06	1.99994E-06	1.72964E-03	1.26425E-03
	CuAuAuAu	9.99960E-01	1.99992E-01	1.88941E-01	1.72778E-01
	AuCuCuCu	1.00000E-20	2.00000E-21	1.81828E-09	1.13933E-09
	AuCuCuAu	9.99990E-16	1.99998E-16	1.99543E-06	1.56425E-06
	AuCuAuCu	9.99990E-16	1.99998E-16	1.99543E-06	1.56425E-06
	AuCuAuAu	9.99980E-11	1.99996E-11	2.17976E-04	2.13777E-04
	AuAuCuCu	9.99990E-16	1.99998E-16	1.99543E-06	1.56425E-06
	AuAuCuAu	9.99980E-11	1.99996E-11	2.17976E-04	2.13777E-04
	AuAuAuCu	9.99980E-11	1.99996E-11	2.17976E-04	2.13777E-04

FCC #2 (disordered)	CuCuCuCu	1.00000E-20	5.00000E-22	2.47578E-09	5.14542E-11
	AuAuAuAu	9.99960E-01	4.99980E-02	2.15762E-02	4.79644E-02
	CuCuCuAu	9.99990E-16	4.99995E-17	2.76417E-06	1.84749E-07
	CuCuAuCu	9.99990E-16	4.99995E-17	2.76417E-06	1.84749E-07
	CuCuAuAu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	CuAuCuCu	9.99990E-16	4.99995E-17	2.76417E-06	1.84749E-07
	CuAuCuAu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	CuAuAuCu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	CuAuAuAu	9.99970E-06	4.99985E-07	6.46750E-03	4.47067E-03
	AuCuCuCu	9.99990E-16	4.99995E-17	2.76417E-06	1.84749E-07
	AuCuCuAu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	AuCuAuCu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	AuCuAuAu	9.99970E-06	4.99985E-07	6.46750E-03	4.47067E-03
	AuAuCuCu	9.99980E-11	4.99990E-12	4.23791E-04	9.10916E-05
	AuAuCuAu	9.99970E-06	4.99985E-07	6.46750E-03	4.47067E-03
	AuAuAuCu	9.99970E-06	4.99985E-07	6.46750E-03	4.47067E-03

* Reference to step 4 ii) presented in this section

6.8 Strategy for finding local minima of the GFE

In this section, we present the strategy actually implemented in *FactSage* to locate local minima and the reasons that justify the elaboration of a new optimization strategy developed specifically for identifying local minima in systems where at least one potentially stable solution is modelled using the CSA or the CVM. We also present a third alternative for solving GFE minimization problems by translating the problem using the AMPL algebraic modelling language. Three potential optimization packages available in the literature for locating local minima will also be briefly presented.

6.8.1 *ChemSage*: First order minimization technique

An important minimization technique of the GFE of a multicomponent system was presented by White, Johnson, and Dantzig (White, Johnson, and Dantzig, 1958). In their original approach, it is assumed that only a gas mixture coexists with immiscible stoichiometric phases at equilibrium. The gas mixture consists of various gaseous species that are weakly energetically interacting via Van der Waals interactions. The mathematical function that describes the thermodynamic behavior of the gas phase is expressed as follows:

$$G_{gas}\left(T,P_0,n\right)=n_{gas}{}^{T}g^{0}_{gas}\left(T,P_0\right)+RT\left(n_{gas}{}^{T}\cdot\beta_{gas}\right) \tag{6.21}$$

with:

$$g^{0}_{gas}\left(T,P_0\right)=\left(g^{0}_{1}\left(T,P_0\right),g^{0}_{2}\left(T,P_0\right),...,g^{0}_{s}\left(T,P_0\right)\right) \tag{6.22}$$

$$\beta_{gas}=\left(\ln\left(X_1^{gas}\right),\ln\left(X_2^{gas}\right),...,\ln\left(X_s^{gas}\right)\right) \tag{6.23}$$

where n_{gas} and $g^{0}_{gas}\left(T,P_0\right)$ are the number of moles and the gaseous species molar Gibbs energy vectors, R is the universal gas constant (8.3145 J mol^{-1} K^{-1}) and X_i is the gaseous species molar fraction vector defined as previously. White, Johnson and Dantzig (White, Johnson, and Dantzig, 1958) showed how it is possible to directly inject the analytical quadratic Taylor expansion of equation (6.21) into equation (6.11) expressing the KKT conditions, in order to obtain a simplified set of linear equations to be solved that does not require the explicit evaluation of second derivatives at each iteration as it is the case when solving equation (6.12). The number of independent variables to be optimized is also greatly reduced in this approach.

The second-order Taylor series approximation of the objective function is used in this procedure (White, Johnson, and Dantzig, 1958), that is, the analytical Hessian $\nabla^2 G_{gas}\left(n_k\right)$ of the GFE of the gas phase is implicitly considered at each iteration *k*. It results in a procedure having a quadratic convergence rate for feasible estimates close to local minima. The phase stability test presented previously can be applied to a stoichiometric phase ψ in order to establish if it should be introduced in the stable phase assemblage of the system. In the case of a stoichiometric phase, the variable δ_ψ defining its activity is expressed as follows:

$$\delta_\psi = \left[g_\psi^0 - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_\psi \right) \right] \tag{6.24}$$

The technique can be extended to complex multicomponent systems for which multiple mixtures can potentially coexist at equilibrium as it was done in the implementation of the *ChemSage* algorithm (Eriksson, 1975). Assuming that the Hessian $\nabla^2 G_\tau\left(n_k\right)$ of each potentially stable mixture can be approximated by the analytical Hessian $\nabla^2 G_{ideal}\left(n_k\right)$ of an equivalent ideal/gas mixture, which is always positive-definite (Shapiro and Shapley, 1965), a simplified set of linear equations similar to the one presented by White, Johnson, and Dantzig (White, Johnson, and Dantzig, 1958) is obtained. Eriksson (Eriksson, 1975) explained how exact first derivatives of a given thermodynamic model are introduced in the set of simplified equations in order to reach a local minimum. The phase stability test is also used in the approach of Eriksson (Eriksson, 1975) in order to determine if the local minimum is the global minimum of the system.

Even though the author did not comment on the convergence behavior of the proposed algorithm, the technique can be categorized as a Quasi-Newton method (Nocedal and Wright, 2006) since an approximate Hessian matrix is used in the minimization procedure. The major advantage of this technique is that no expensive Hessian matrix for each phase needs to be evaluated at every iteration; the counterpart of this approach being that a lot of chemical potentials (first derivatives) must be evaluated. For systems where mixtures have strong non-ideal behavior, the approximate Hessians might not capture adequately the curvature of the GFE resulting in a low convergence rate. For systems showing multiple local minima, it can also result in difficulty in identifying specific local minima. Moreover, an important condition for the

stability of a solution implies that the Hessian of the GFE is positive definite at equilibrium, that is, the eigenvalues of the Hessian of the GFE are all positive (Kress, 2003). In the *ChemSage* algorithm (Eriksson, 1975), the inertia of the KKT matrix is not monitored during the convergence of an estimate toward equilibrium. This can result in erratic and cyclic convergence problems and in the worst scenario in the impossibility of identifying the equilibrium state of the system.

6.8.2 SQP using an exact Newton method and a line search method

Our original attempt to implement, in the *ChemSage* algorithm, the non simplified CSA model (Oates and Wenzl, 1996) and the CVM for the FCC and the body-centered cubic (BCC) solid solutions in the tetrahedron approximation (Kikuchi, 1951) describing order/disorder transitions of solid mixtures failed as erroneous phase diagrams were predicted. In order to understand the origin of the problem which could arise from i) the first estimate routine, ii) the local minimization technique, or iii) the phase stability test implemented in *ChemSage*, a new local minimization algorithm has been developed in our work. The first estimate routine presented previously provides the initial guess of the equilibrium state of the system. Our new algorithm is based on an exact Newton technique combined with a line search method to guarantee global convergence. Wächter (Wächter, 2002) presented in detail this type of general SQP approach which is implemented in the open source optimization package *IPOPT* (Wächter, 2002; Wächter and Biegler, 2006). Modifications to their general optimization algorithm approach have been made in our thermodynamic-dedicated minimization algorithm in order to improve convergence toward specific local minima and to adapt the algorithm to the specific problem of minimizing the GFE.

To improve the feasibility of a first estimate that violates the mass balance linear constraints of equation (6.1), a merit function is defined as follows:

$$\phi\left(t_k\right) = G\left(n_k + t_k \cdot \delta n_k\right) + \omega_k \left\| \xi_\tau \left(n_\tau + t \cdot \delta n_\tau\right)_k + \xi_\psi \left(n_\psi + t \cdot \delta n_\psi\right)_k - b \right\|_2 \qquad (6.25)$$

In equation (6.25), $\left(\delta n_k, \delta \lambda_k\right)$, the search direction at iteration *k*, has been calculated from equation (6.12). To solve equation (6.12), the LBL^T symmetric indefinite factorization of

the full KKT matrix (matrix on the left hand side of equation 6.12) is performed using the PARDISO algorithm (Schenk, Bollhöfer, and Römer, 2008; Schenk, Wächter, and Hagemann, 2007). The KKT matrix is always indefinite (Nocedal and Wright, 2006). The projection of W_k onto the null space of A_k is positive definite if and only if the KKT matrix has *s* positive and *m* negative eigenvalues (Nocedal and Wright, 2006) with *s* being the total number of independent variables associated to the various numbers of moles. In principle, the inertia should be evaluated at each iteration in order to ensure that the search direction is a descent direction for some merit function. The LBL^T factorization performed by the PARDISO algorithm provides the matrix inertia. In the eventuality that the matrix has an inadequate inertia, some multiple of the identity matrix can be added to the (1,1) block until it becomes positive definite on null (A_k). Several multiples factor have to be tested, starting from low values, in order to both satisfy the inertia condition and to minimize the perturbation introduced in the KKT matrix (Vanderbei and Shanno, 1999). Tests performed in our work led to the following conclusions regarding the control of the inertia: i) in most of our tests, the addition of a multiple of the identity matrix favours the convergence of the algorithm toward local minima presenting disorder mixtures and to trivial solutions, ii) in multicomponent systems, the computational cost of an LBL^T factorization is potentially high, iii) The *IPOPT* algorithm (Wächter, 2002; Wächter and Biegler, 2006) used as a benchmark algorithm failed in some cases due to an unresolved problem of inadequate matrix inertia. Therefore, the inertia is analyzed in our algorithm only when a local minimum candidate is identified, unless for some specific cases presented in Section 6.11. For most of the equilibrium calculations performed in this work, this decision did not alter the possibility of finding the global minimum of the system. There are however specific equilibrium conditions under which the resulting convergence behavior of the proposed algorithm is erratic resulting in the impossibility of identifying a local minimum. Section 6.11 presents the heuristic strategy used in our work in order to ensure valid inertia for a minimized perturbation of the KKT matrix.

For δn_k to be a descent direction for the merit function $\phi(t_k)$, that is, to ensure that the directional derivative $\phi'(0;\delta n_k)$ is strictly smaller than 0, the ω_k parameter in equation (6.25) must satisfy the following inequality:

$$\omega_k > \frac{\nabla G\left(n_k\right)^T \cdot \delta n_k}{\left\| \left(\xi_\tau \cdot n_\tau + \xi_\psi \cdot n_\psi\right)_k - b \right\|_2} \tag{6.26}$$

In our algorithm, ω_k has been parameterized using the following equations:

$$\omega_k = \frac{\nabla G\left(n_k\right)^T \cdot \delta n_k}{\left\| \left(\xi_\tau \cdot n_\tau + \xi_\psi \cdot n_\psi\right)_k - b \right\|_2} + c_2 \left| \frac{\nabla G\left(n_k\right)^T \cdot \delta n_k}{\left\| \left(\xi_\tau \cdot n_\tau + \xi_\psi \cdot n_\psi\right)_k - b \right\|_2} \right| \tag{6.27}$$

In our work, the constant c_2 has been set to 100 to favour improvement of feasibility of the estimate at the beginning of the algorithm. The Armijo condition (Armijo, 1966) can then be applied to the merit function to ensure a sufficient decreases of $\phi\left(t_k\right)$:

$$\phi\left(t_k\right) \le \phi\left(0\right) + c_1 \cdot t_k \cdot \phi'\left(0; \delta n_k\right) \tag{6.28}$$

In equation (6.28), c_1 was set to a value of 10^{-3} (Nocedal and Wright, 2006). It is to be noted that a similar restrictive coefficient t_k for the search direction to ensure that the step length results in sufficient decrease of ϕ_k was applied by White, Johnson, and Dantzig (White, Johnson, and Dantzig, 1958) and by Oliver, Stephanou, and Baier (Oliver, Stephanou, and Baier, 1962) but not by Eriksson (Eriksson, 1971).

A restrictive coefficient $t_{neg.}$ is imposed to the search direction in order to avoid negative amounts at iteration *k+1* (Oliver, Stephanou, and Baier, 1962). A simple procedure to remove unstable mixtures identified in the convergence of an estimate toward a local minimum has also been implemented in our algorithm. In our study, an unstable mixture is defined as a phase for which the search direction, obtained from the resolution of the KKT system of problem (12) and potentially shortened by applying the Armijo condition (Armijo, 1966) is continuously leading to negative component amounts for this mixture. An adjustable parameter χ controls the maximum number of consecutive iterations for which a given mixture presents negative amount components.

The direct consequence of these two procedures is that the inequality constraints in equation (611) are never active and can be removed from the definition of GFE minimization problem (Trangenstein, 1987). For generic algorithms devoted to the calculation of local minima

such as *KNITRO* (Byrd, Nocedal, and Waltz, 2006), *IPOPT* (Wächter, 2002; Wächter and Biegler, 2006), and *SNOPT* (Gill, Murray, and Saunders, 2002) these inequality constraints cannot be removed as neither the elimination of an unstable mixture nor the modification of the search direction or the trust region to avoid negative amounts are taken into consideration.

Finally a dampener coefficient $t_{damp.}$ is introduced at the beginning of the minimization procedure when the linear mass balance constraints are not satisfied. This dampener coefficient is set to an initial value of 0.1 and is increased by 0.1 at each iteration until it reaches unity. This procedure forces to some extent the algorithm to keep the general form of the initial estimate, which takes into consideration the potential presence of ordered mixtures while searching for a feasible solution. According to our tests, this procedure improves noticeably the search of local minima that are weakly attractive.

6.8.3 The *AMPL* language and the nonlinear optimization algorithms *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO*.

The elaboration of a robust, stable and large-scale constrained minimization algorithm intended to identify local minima is a difficult task prone to numerous potential difficulties: i) generation of the requisite computational data needed to solve the problem such as the evaluation of the Jacobian of the constraints, the gradient and the Hessian of the Lagrangian, ii) rigorous evaluation and analysis of the local and global convergence behavior of the proposed algorithm, iii) portability, compatibility, maintenance and performance optimization of the algorithm. From that point of view, a third alternative to evaluate the equilibrium state of a multicomponent system is to exploit numerical tools offered by the mathematical optimization community. One promising option is to translate the GFE constrained minimization problem defined previously into the AMPL (Fourer, Gay, and Kernighan, 1990) modeling language. This language allows the algebraic definition of the various parameters, variables, constraints and the objective function to be optimized. The AMPL language (Fourer, Gay, and Kernighan, 1990) also performs automatic differentiation providing first and second derivatives. This is a key feature as potential errors related to the evaluation of first and second derivatives are avoided. Moreover, numerous open source codes and optimization software packages have an interface with the AMPL modeling language.

Three optimization packages have been tested in the present work: i) *SNOPT* (Gill, Murray, and Saunders, 2002), an implementation of the SQP framework which uses a limited-memory quasi-Newton approximation of the Hessian and an augmented Lagrangian merit function, and ii) the open source code *IPOPT* (Wächter, 2002; Wächter and Biegler, 2006), an interior-point method which allows the possibility to use both the limited-memory quasi-Newton approximation or the exact Hessian for many merit functions and filter methods; these two optimization algorithms being globalized via a line search method, and iii) *KNITRO* (Byrd, Nocedal, and Waltz, 2006) which is a trust region method with the possibility to use both an approximate or an exact Hessian in an interior-point method or an active-set method. *KNITRO* also offers the possibility to use projected conjugate gradient (CG) iterations in the interior-point method. The CG method has the attractive feature of avoiding the potentially computer-intensive task of evaluating and factorizing the exact Hessian of the Lagrangian, especially for GFE minimization problems where multicomponent solid solutions presenting order/disorder transitions are present.

6.9 Quality of the first estimate routine: Ag-Cu-Au and Al-Ti-Nb case studies

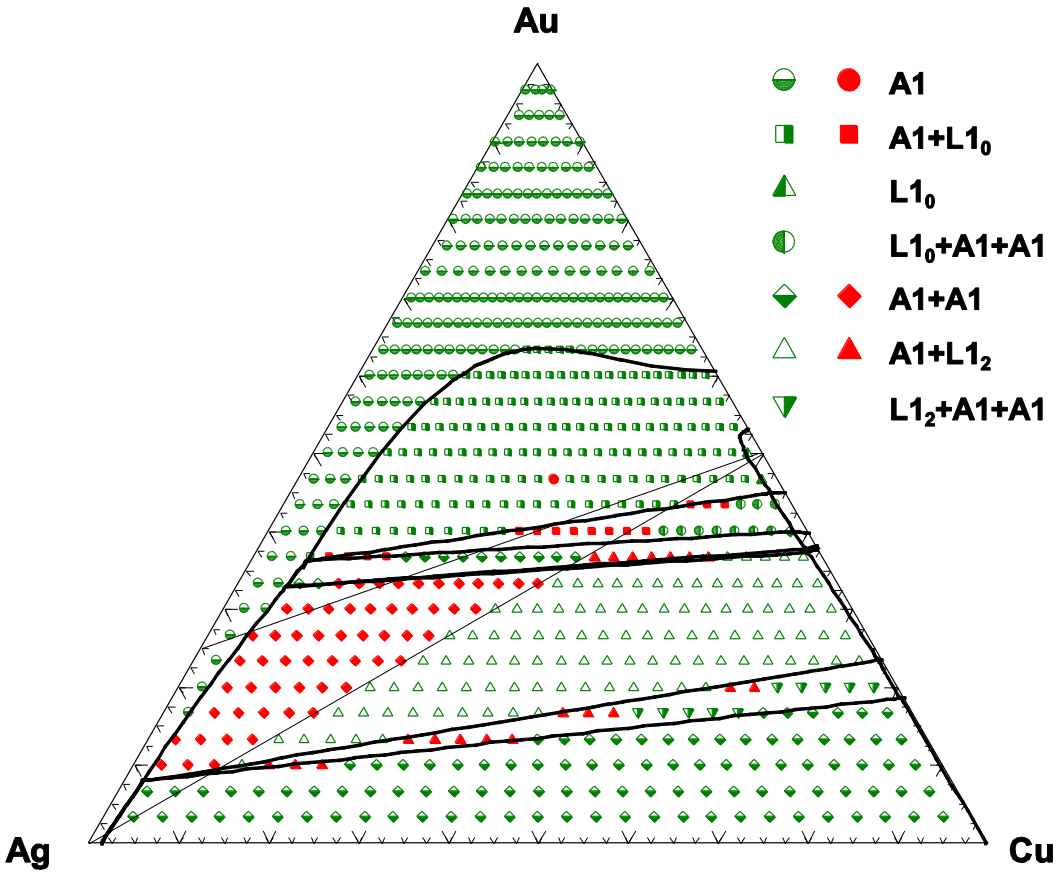


Figure 6-6: Isothermal section of the Au-Ag-Cu system at 573K obtained from the thermodynamic assessment of Cao and others (Cao and others, 2007) in which FCC order/disorder solid solutions are modeled using the CSA.

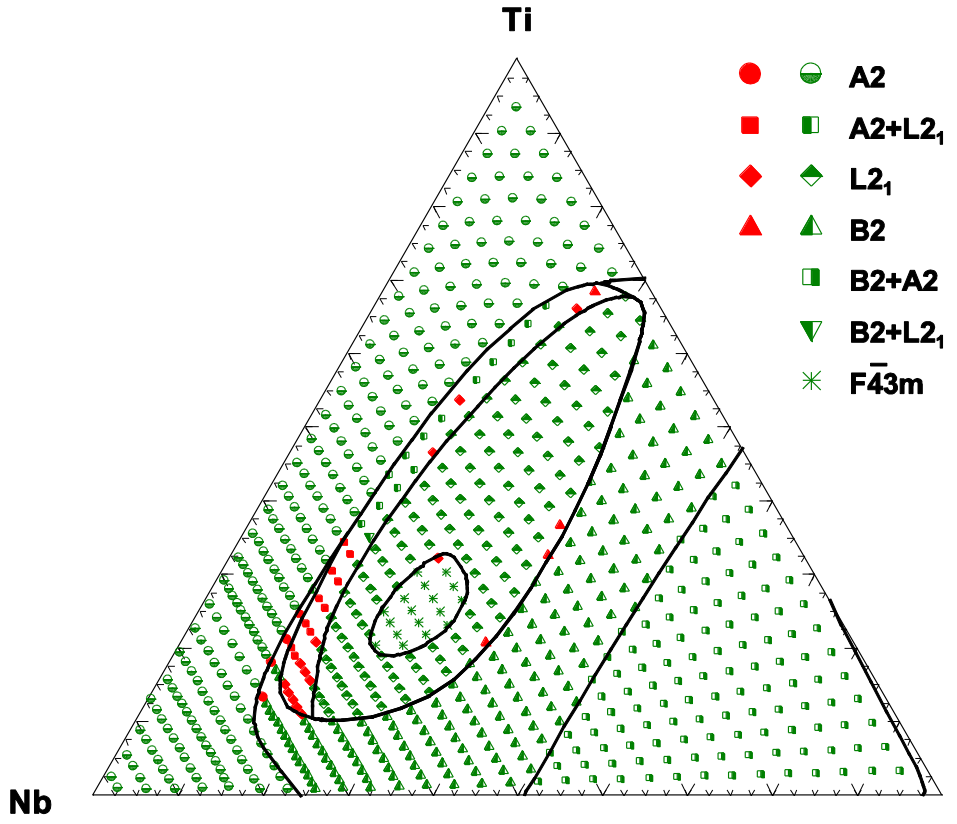


Figure 6-7: Isothermal section of the Al-Nb-Ti system at 1073K obtained from the thermodynamic assessment of Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) in which BCC order/disorder solid solutions are modeled using the CVM-BCC in the irregular tetrahedron approximation.

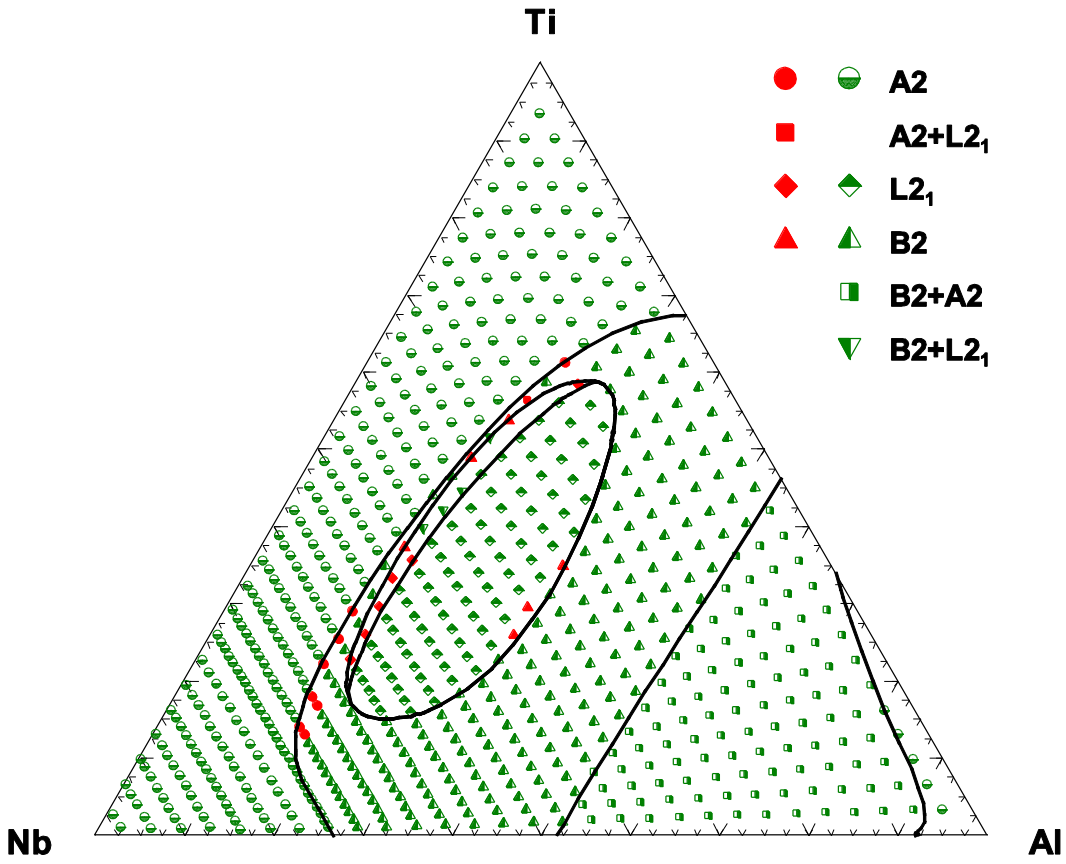


Figure 6-8: Isothermal section of the Al-Nb-Ti system at 1273K obtained from the thermodynamic assessment of Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) in which BCC order/disorder solid solutions are modeled using the CVM-BCC in the irregular tetrahedron approximation

The first estimate algorithm technique presented in Section 6.7 has been tested for 2 different ternary metallic systems for which order/disorder phase transitions are observed. The first benchmark system is the Au-Cu-Ag thermodynamically assessed by Cao and others (Cao and others, 2007) The energetic behavior of all the FCC solid solutions of this system (disordered A1, and ordered $L1_2$ and $L1_0$) was modeled using the CSA (Cao and others, 2007) while the liquid phase was modeled using a simple ideal configurational entropy with a polynomial expression for the excess Gibbs energy of mixing. Equilibrium results obtained from our first estimate routine and the application of our proposed strategy to search for local minima are presented as symbols on the isothermal section at 573K in figure 6-6, along with the calculated ZPF lines obtained from our work. Apart from the Ag-rich side of the A1-$L1_2$ two-

phase region, our strategy allows the identification of most of the equilibrium states of this system without performing activity tests (eq 6.17). This is a major advantage as the introduction of a phase requires the perturbation of the metastable equilibrium state, a stationary point of the GFE. For some specific equilibrium conditions, this can be a difficult task, especially if the unwanted local minimum is strongly attractive in comparison with the local minimum associated to the equilibrium state of the system. The usefulness of the subroutine elaborated to remove solutions with recurrent negative amounts can be seen in figure 6-6. For a ternary system, the first estimate routine always activates 3 solutions/stoichiometric phases. All one- and two-phase(s) regions calculated in figure 6-6 were obtained by applying this subroutine.

The region of the isothermal section presenting the lowest efficiency of our first estimate routine is located in the A1-$L1_2$ two-phase region presented in figure 6-6. The inability of our first estimate strategy to correctly identify the adequate phase assemblage in that region is caused by the impossibility to solve the mass balance constraints of the system when considering stoichiometric dominant species. The dashed lines in figure 6-6 define the triangle of dominant species identified by the algorithm proposed by Eriksson and Thompson (Eriksson and Thompson, 1989) in that global composition region. The possible non stoichiometry related to the presence of a solution is not considered in this strategy and is recognized as the main limitation of our approach.

A rigorous analysis of the ZPF lines of the isothermal section presented in figure 6-6 also highlights discrepancies with the original isothermal section presented by Cao and others (Cao and others, 2007) A private communication with the authors elucidated the origin of the problem. The original thermodynamic database used to perform the thermodynamic calculations of their study is not in agreement with the thermodynamic parameters presented in their work. The significant number of incorrect parameters justifies the presentation, in table 6-4 of the Appendices of the present work, of a corrected version of all the binary thermodynamic parameters. Moreover, the authors mentioned that they "*inadvertently omitted in the publication"* the presence of a ternary interaction parameter in order to fit the available ternary thermodynamic data of this system. This ternary parameter was not considered in our study as neither its presence nor its exact mathematical form was presented by the authors.

The first estimate routine has been similarly tested for two isothermal sections of the Al-Nb-Ti ternary metallic system which was thermodynamically assessed by Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) The BCC solid solutions that are present in this system (A2, $L2_1$, B2 and $F\bar{4}3m$) were modeled using the BCC-CVM in the irregular tetrahedron approximation (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999). In this approximation, the CVM configurational entropy of mixing is a function of both tetrahedra, triangle, first and second nearest pairs and sites probabilities (Kikuchi and Van Baal, 1974). The first estimate technique performance is excellent according to the isothermal section at 1073K (fig. 7) and at 1273K (fig. 8). Finally, the constrained minimization problem defined in equation (6.17) in order to evaluate phase activities along with our ZPF plotting line strategy appears to successfully improve the accuracy of the calculated isothermal sections at 1073K and 1273K in comparison with the same isothermal sections proposed by Chaumat, Colinet, and Moret (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) At 1073K, our ZPF plotting line strategy combined with our proposed algorithm to identify the equilibrium state of a system for given equilibrium conditions were able to clearly define the stability domain of the $F\bar{4}3m$ solid solution which was not completely identified previously (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999). At 1273K, the A2+$L2_1$ region (Chaumat, Colinet, and Moret, 1999) does not exist according to our calculations.

6.10 Performance of *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO*: the Au-Cu case study

The dimensionality of GFE problems involving the presence of solutions modeled using the CVM and the non-simplified version of the CSA grows exponentially as the number of species in the system is increased (Oates and Wenzl, 1996). We have explored in this section the possibility of using different open source and optimization packages specifically designed for large-scale optimizations problems by translating our GFE constrained minimization problems into the AMPL language. To successfully generate phase diagrams, a single convergence failure is not admissible. Moreover, the estimate of the equilibrium state is always constructed to target specifically a potential local minimum. To be a potential candidate for solving GFE minimization problems, an optimization package must not converge toward a different local

minimum, as this would imply that the strategy to locate the global minimum of the system has to be redesigned.

A total of 36 equilibrium conditions that are critical when generating the Au-Cu phase diagram optimized by Cao and others (Cao and others, 2007) were considered in this section. Equilibrium conditions highlighted using a star symbol in table 6-3 represent cases for which *Pandat*, the only software where the CSA has been implemented up to now, was not able to identify the true equilibrium state of the system.

First estimates of the equilibrium state used in this section are not necessarily coming from the technique presented previously as it is not a sufficient approach to systematically identify the equilibrium state of the system. In some cases, the first estimate of the equilibrium state was built after estimating the composition of a phase that lowers the GFE of the system obtained by solving equation (6.17). The total amount of the phase to be introduced is set by the approach proposed in Section 6.7.

Equilibrium calculations performed using our proposed global minimum search strategy are presented in the first column of table 6-3. These results are the comparison basis to evaluate the performance of the other selected optimization packages. In table 6-3, equilibrium conditions along with the number of iterations *n*, the phase assemblage and the Gibbs energy ΔG of the following chemical reaction (1 mol of atom) are presented:

$$i \cdot Au(s) + j \cdot Cu(s) \overset{(T,P)}{\rightarrow} x \cdot A1 + y \cdot L1_2 + z \cdot L1_0 \tag{6.29}$$

All the underlined values of ΔG presented in table 6-3 represent local minima that are not associated to equilibrium states; these minima represent metastable equilibria. Each optimization package was tested using its default parameters unless specified in this section. A first important conclusion that can be drawn from our preliminary analysis of the different optimization packages is the inefficiency of quasi-Newton approaches in the location of specific local minima related to a phase showing order/disorder transitions. *SNOPT* was the package with the lowest identification of targeted local minima in conjunction with the highest failing occurrence related to the exploration of undefined regions caused by the presence of natural logarithms in the GFE function. This conclusion is also supported by preliminary calculations performed using *KNITRO* when using the approximated Hessian (L-BFGS) option.

The importance of key strategic differences between our algorithm and *IPOPT* presented in Section 6.8.2 are evident according to table 6-3. Two major differences account for the moderate performance of *IPOPT* in comparison with our algorithm. The merit function and the dampener coefficient used at the beginning of our minimization procedure when the mass balances are not satisfied first ensure the preservation of the original form of the first estimate of the equilibrium state provided to the algorithm. For most of the studied cases presented in table 6-3, a severe or inadequate merit function favours convergence toward a simple disorder solution. The other important difference is related to the procedure used to control the matrix inertia of the KKT matrix. As mentioned previously, no perturbation of the KKT matrix is made unless erratic convergence behavior of the algorithm is detected. This explains why our strategy did not fail in regions where *IPOPT* was not able to resolve the matrix inertia problem.

According to table 6-3, the best optimization package, apart from our reference technique proposed previously, for solving GFE minimization problems involving the presence of solid phases presenting order/disorder transitions is *KNITRO*. The importance of keeping the general form of the first estimate is obvious when comparing the performance of *KNITRO* when the following options are specified: i) emphasis on keeping the first estimate, and ii) emphasis on ensuring feasibility of the solution first. Performance and local minima identified by *KNITRO* when trying to ensure feasibility of the solution first are almost similar to the results obtained using *IPOPT*.

There are equilibrium conditions presented in table 6-3 under which *KNITRO* did not locate the adequate local minimum. These local minima are associated to cases where a particular mixture should be removed from the phase assemblage as its component amounts are always negative. *KNITRO* is not an open source optimization package and it was not possible in the course of the present work to implement a strategy that automatically removes unstable mixtures.

None of the optimization packages presented in this section can actually be used in conjunction with our strategy to identify the equilibrium state of a system for given equilibrium conditions to generate phase diagrams. Implementation of special routines in these packages should be made in order to better take into consideration the particularities of GFE problems.

Table 6-3: Convergence performance of our minimization strategy and of *IPOPT* and *KNITRO* for various equilibrium conditions in the Au-Cu system thermodynamically assessed by Cao and others (Cao and others, 2007)

Equilibrium state (calculated from the proposed strategy presented in the present work)					*IPOPT*-MA57			*KNITRO*/Keep first estimate (interior direct method)			*KNITRO*/Feasibility first (interior direct method)		
X_{Cu}	T	n	Phase(s)	ΔG	n	Phase(s)	ΔG	n	Phase(s)	ΔG	n	Phase(s)	ΔG
0.100	350	17	A1+$L1_2$	-2185.908	38	A1	-2124.053	13	A1+$L1_2$	-2185.908	29	A1	-2124.053
0.200	350	17	A1+$L1_2$	-4304.137	32	A1	-4100.749	14	A1+$L1_2$	-4304.137	23	A1	-4100.749
0.255	350	29	$L1_2$	-5455.682	27	A1	-5131.431	---	Failed	---	20	A1	-5131.431
0.400	350	20	$L1_2$+$L1_0$	-7723.426	55	$L1_0$+A1	-7608.183	15	$L1_2$+$L1_0$	-7723.426	32	$L1_0$+$L1_2$	-7723.426
0.500	350	28	$L1_0$	-9257.162	---	Failed	---		$L1_0$+A1	-9257.159	27	$L1_0$	-9257.162
0.600	350	22	$L1_0$+$L1_2$	-8556.229	61	$L1_0$+$L1_2$	-8556.229	16	$L1_0$+$L1_2$	-8556.229	33	$L1_0$+$L1_2$	-8556.229
0.710	350	22	$L1_0$+$L1_2$	-7745.740	103	$L1_2$	-7745.055	19	$L1_0$+$L1_2$	-7745.740	25	$L1_2$	-7745.055
0.755	350	29	$L1_2$	-7251.093	---	Failed	---	34	$L1_2$+A1	-7251.092	42	$L1_2$	-7251.093
0.850	350	22	$L1_2$+A1	-4613.661	34	A1	-4555.133	15	$L1_2$+A1	-4613.661	31	A1	-4555.133
0.950	350	29	A1	-1735.207	36	A1	-1735.207	---	Failed	---	30	A1	-1735.207
0.050	450	26	A1	-1297.369	42	A1	-1297.369	27	A1	-1297.369	32	A1	-1297.369
0.158	450	22	A1+$L1_2$	-3632.878	31	A1	-3632.853	20	A1+$L1_2$	-3632.878	24	A1	-3632.853
0.244	450	21	A1+$L1_2$	-5413.710	26	A1	-5335.967	18	A1+$L1_2$	-5413.710	23	A1	-5335.967
0.330	450	23	$L1_2$+$L1_0$	-6870.290	24	A1	-6829.250	19	$L1_2$+$L1_0$	-6870.290	16	A1	-6829.250
0.468	450	22	$L1_2$+$L1_0$	-8959.507	60	A1+$L1_0$	-8958.525	19	$L1_2$+$L1_0$	-8959.507	29	$L1_2$+$L1_0$	-8959.507
0.542	450	21	$L1_2$+$L1_0$	-9183.174	77	$L1_2$+$L1_0$	-9183.174	19	$L1_2$+$L1_0$	-9183.174	28	$L1_2$+$L1_0$	-9183.174

0.652	450	22	$L1_2$+$L1_0$	-8435.508	22	A1	-8321.947	20	$L1_2$+$L1_0$	-8435.508	29	$L1_2$	-8433.108
0.868	450	27	A1	-4397.041	32	A1	-4397.041	33	A1	-4397.041	32	A1	-4397.041
0.320	506	12	A1	-6936.700	24	A1	-6936.700	15	A1	-6936.700	20	A1	-6936.700
0.349	492	34	$L1_2$	-7321.702	22	A1	-7320.397	37	$L1_2$+ A1	-7321.605	18	A1	-7320.397
0.355	500	12	A1	-7448.316	20	A1	-7448.316	13	A1	-7448.316	19	A1	-7448.316
0.36	492	26	$L1_2$+$L1_0$	-7482.689	22	A1	-7481.625	22	$L1_2$+$L1_0$	-7482.689	18	A1	-7481.625
0.363	497	12	A1+$L1_0$	-7549.678	21	A1	-7548.990	6	A1+$L1_0$	-7549.678	19	A1	-7548.990
0.462*	498	17	A1+$L1_0$	-8986.877	18	A1	-8661.452	9	A1+$L1_0$	-8986.877	15	A1	-8661.452
0.463*	491	25	$L1_2$+$L1_0$	-8983.169	69	$L1_0$+A1	-8983.131	21	$L1_2$+$L1_0$	-8983.169	28	$L1_0$+A1	-8983.131
0.474	496	31	$L1_0$	-9153.698	20	A1	-8738.076	23	$L1_0$+A1	-9153.697	45	$L1_0$	-9153.698
0.546	566	32	$L1_0$	-9486.589	18	A1	-9332.865	27	$L1_0$+A1	-9486.587	17	A1	-9332.865
0.562	558	26	$L1_2$+$L1_0$	-9379.238	19	A1	-9285.094	23	$L1_2$+$L1_0$	-9379.238	15	A1	-9285.094
0.600	564.6	12	$L1_0$+A1	-9213.252	17	A1	-9211.877	6	$L1_0$+A1	-9213.252	15	A1	-9211.877
0.606	560	27	$L1_2$+$L1_0$	-9160.777	19	A1	-9159.759	24	$L1_2$+$L1_0$	-9160.777	19	A1	-9159.759
0.615	569	12	$L1_2$+A1	-9157.142	21	A1	-9157.091	8	$L1_2$+A1	-9157.142	18	A1	-9157.091
0.660	615	12	$L1_2$+A1	-9044.176	22	A1	-9043.533	7	$L1_2$+A1	-9044.176	17	A1	-9043.533
0.730	650	31	$L1_2$	-8317.430	24	A1	-8297.318	---	Failed	---	20	A1	-8297.318
0.729	666	12	A1	-8395.969	27	A1	-8395.969	15	$L1_2$+A1	-8395.968	16	A1	-8395.969
0.80	630	30	A1	-6808.553	26	A1	-6808.553	34	A1	-6808.553	31	A1	-6808.553
0.68*	635	12	$L1_2$+A1	-8932.568	23	A1	-8931.355	16	A1	-8931.355	16	A1	-8931.355

6.11 Modifications of the Hessian: CVM-FCC in the tetrahedron approximation

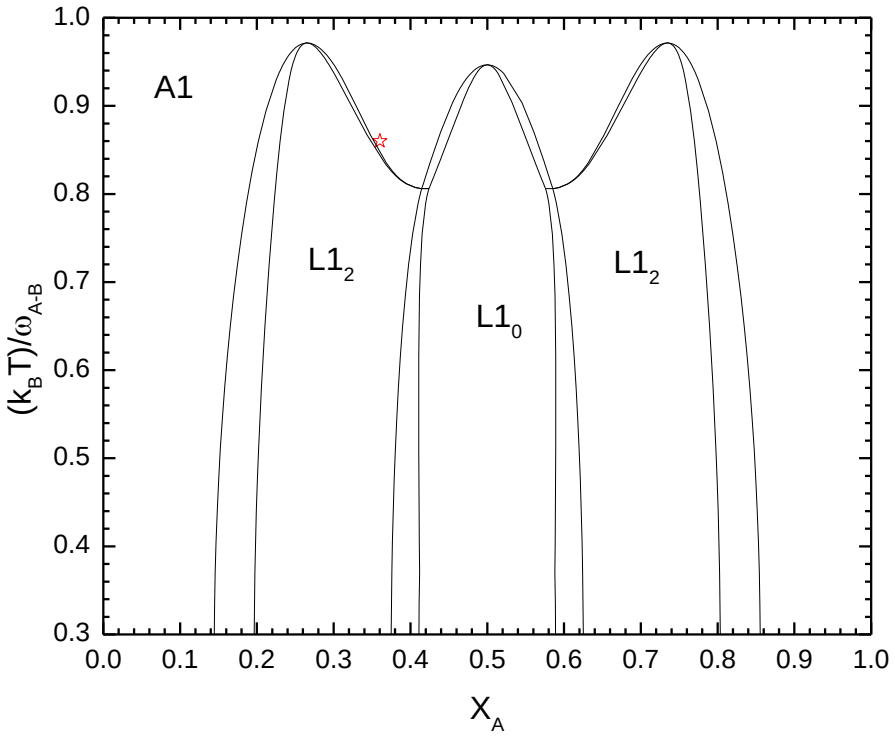


Figure 6-9: The binary A-B phase diagram prototype of the FCC-CVM in the tetrahedron approximation. The star represents the equilibrium conditions where the matrix intertia must be modified.

As mentioned previously, there are equilibrium conditions under which the perturbation of the KKT matrix is necessary if a local minimum is to be calculated. These problematic cases can be easily identified as the convergence rate of our algorithm is erratic and far from being quadratic as expected for a technique based on an exact Newton approach close to a local minimum. An example of such a situation is observed in the A-B prototype phase diagram of the FCC-CVM in the tetrahedron approximation presented in figure 6-9 and calculated using our minimization and ZPF line strategies. The star symbol (X_{Cu}=0.3601, $k_BT/\omega_{A-B}=0.86$) presented in figure 6-9 represents the equilibrium conditions where a local minimum cannot be identified,

starting from our first estimate of the phase assemblage, when the good matrix inertia of the KKT condition is not satisfied at each iteration. The following heuristic was specifically designed for our GFE problems in order to satisfy the matrix inertia condition:

$$W_k^{'} = W_k + \sum_{n=0}^{l} \left(RT \cdot 10^n \right) \cdot I \tag{6.30}$$

The Hessian W_k is modified by sequentially adding multiple of the identity matrix as presented in equation (6.30) until the matrix inertia is valid. The exponential function used in the multiplicative factor of the identity matrix is justified by the inverse proportionality to the equilibrium amount of the component second derivative coefficient. Using this approach, we were able to converge toward the local minimum associated to the one-phase disorder mixture for the equilibrium conditions given previously. To reduce the perturbation of the Hessian of the GFE in the convergence toward a local minimum, the multiplicative factor of equation (6.30) is divided by 10 each time the matrix inertia is corrected at the first iteration of the heuristic process. In the example presented in this section, the Hessian has been modified 2 times using equation (6.30) before reaching a local minimum in a total of 43 iterations.

6.12 Conclusions

We have explored in this work a new optimization strategy based on an exact Newton SQP line search method used in combination with the subroutine devoted to the determination of the activity of a mixture necessary to validate the global nature of a given targeted local minimum. This algorithm was specifically designed to identify equilibrium states in the NVT and the NPT ensembles of multicomponent systems where order/disorder phase transitions are induced by the CVM or the non-simplified CSA. An efficient first estimate routine has been presented and tested in ternary systems in which solid solutions where modelled using the CSA and the BCC-CVM in the tetrahedron approximation respectively. The possibility of using open source and large-scale optimization packages such as *SNOPT*, *IPOPT* and *KNITRO* was explored. The necessity of using the exact Hessian of the GFE and the importance of the first estimate of the identified local minimum were also highlighted. The heuristic procedure used to modify the KKT matrix inertia was presented.

Results obtained in our work show that the specific and complex nature of GFE functions require a special attention in many steps of the constrained minimization procedure. The remarkable performances of *KNITRO* in the identification of specific local minima are promising regarding the eventuality of using an existing optimization package to calculate equilibrium states of complex multicomponent systems. However, specific routines would have to be implemented in this package to ensure that all the particularities related to GFE minimizations problems are considered. The optimization packages tested in the present work are designed to solve large-scale constrained problems. This is an essential condition in the calculations of equilibrium in which multicomponent solid solutions modelled using the CVM are encountered as the number of components grows exponentially as the number of chemical species is increased.

6.13 Acknowledgments

This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We would also like to gratefully tank Dr. Catherine Colinet for providing us key Fortran minimization routines based on the natural iteration method to validate our calculations and Dr. Weisheng Cao for providing his private database of the Au-Ag-Cu system.

6.14 Appendices

Gibbs energy of the CSA:

$$G^{CSA} = 4\cdot\left[\sum_i\left(g_i^0\cdot\nu_i + R\cdot T\cdot\gamma\cdot\nu_i\ln\left(\frac{\nu_i}{\nu^{tot}}\right)\right) - (\gamma-0.25)\cdot R\cdot T\cdot\nu^{tot}\cdot\sum_j\left(L\left(y_j^I\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right)\right] + \nu^{tot}\cdot G_{R-K}^{XS}$$

With:

$$L\left(y_i^\alpha\right) = y_i^\alpha\cdot\ln\left(y_i^\alpha\right)$$

$$G_{R-K}^{XS} = \sum_i x_p\cdot x_q\cdot L_{p-q}^{(i)}\cdot\left(x_p - x_q\right)^i$$

Gibbs energy of the CVM-BCC in the irregular tetrahedron approximation:

$$G^{CVM-BCC} = 4\cdot\left[\sum_i g_i^0\cdot\nu_i + R\cdot T\cdot\nu^{tot}\cdot\left(\begin{array}{l} 6\cdot\sum_{ijkl}L\left(z_{ijkl}\right) \\ -3\cdot\sum_{ijk}\left(L\left(u_{ijk}^{I-II-III}\right)+L\left(u_{ijk}^{I-II-IV}\right)+L\left(u_{ijk}^{I-III-IV}\right)+L\left(u_{ijk}^{II-III-IV}\right)\right) \\ +\frac{3}{2}\sum_{ij}\left(L\left(w_{ij,2NN}^{I-II}\right)+L\left(w_{ij,2NN}^{III-IV}\right)\right) \\ +\sum_{ij}\left(L\left(w_{ij,1NN}^{I-III}\right)+L\left(w_{ij,1NN}^{I-IV}\right)+L\left(w_{ij,1NN}^{II-III}\right)+L\left(w_{ij,1NN}^{II-IV}\right)\right) \\ -\frac{1}{4}\sum_j\left(L\left(y_j^I\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right) \end{array}\right)\right]$$

with:

$$L\left(z_{ijkl}\right) = z_{ijkl}\cdot\ln\left(z_{ijkl}\right)$$

$$L\left(u_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\right) = u_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\cdot\ln\left(u_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}\right)$$

$$L\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right) = w_{ij}^{\alpha-\beta}\cdot\ln\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right)$$

$$L\left(y_i^\alpha\right) = y_i^\alpha\cdot\ln\left(y_i^\alpha\right)$$

$u_{ijk}^{\alpha-\beta-\gamma}$ = Fraction of the triangle formed by species *i*, species *j* and species *k* present on site α, site β and site γ.

$w_{ij}^{\alpha-\beta}$ = Fraction of the pair formed by species *i* and species *j* present on site α and site β.

1NN= First nearest neighbor pair.

2NN= Second nearest neighbor pair.

Gibbs energy of the CVM-FCC in the tetrahedron approximation:

$$G^{CVM-FCC} = 4\cdot\left[\sum_i g_i^0\cdot\nu_i + R\cdot T\cdot\nu^{tot}\cdot\left(\begin{array}{l} 2\cdot\sum_{ijkl} L\left(z_{ijkl}\right) \\ -\sum_{ij}\left(\begin{array}{l} L\left(w_{ij}^{I-II}\right)+L\left(w_{ij}^{I-III}\right) \\ +L\left(w_{ij}^{I-IV}\right)+L\left(w_{ij}^{II-III}\right) \\ +L\left(w_{ij}^{II-IV}\right)+L\left(w_{ij}^{III-IV}\right)\end{array}\right) \\ +\frac{5}{4}\sum_j\left(L\left(y_j^I\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right)\end{array}\right)\right]$$

With

$$L\left(z_{ijkl}\right) = z_{ijkl}\cdot\ln\left(z_{ijkl}\right)$$

$$L\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right) = w_{ij}^{\alpha-\beta}\cdot\ln\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right)$$

$$L\left(y_i^{\alpha}\right) = y_i^{\alpha}\cdot\ln\left(y_i^{\alpha}\right)$$

$w_{ij}^{\alpha-\beta}$ = Fraction of the pair formed by species *i* and species *j* present on site α and site β.

Phase stability test comparison for a 1-2 binary system modeled using a simple regular-solution model

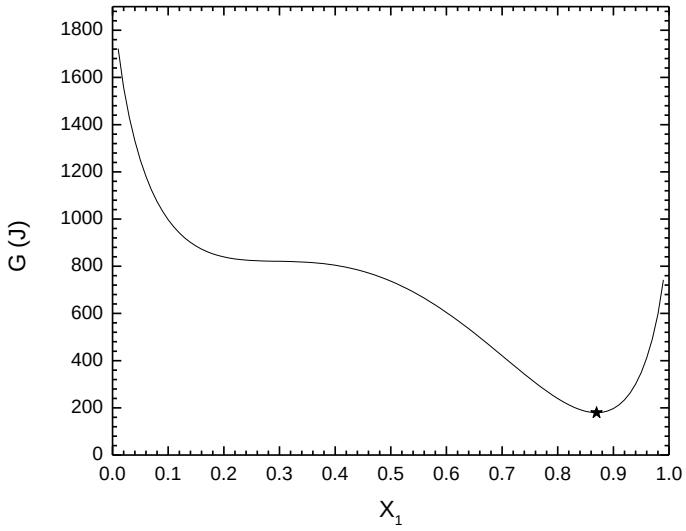


Figure 6-10: Evolution of the function δ defining the activity of a phase for a simple A-B binary system modeled by a regular-solution model ($W = 20kJ$); with $\Delta u_1 = 1kJ$, $\Delta u_2 = 2kJ$.

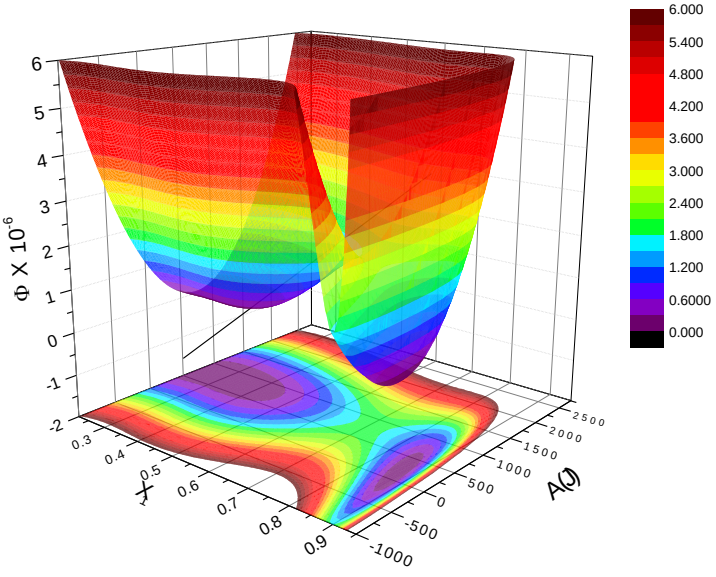


Figure 6-11: Evolution of the function Φ defining the activity of a phase for a simple A-B binary system modeled by a regular-solution model ($W = 20kJ$); with $\Delta u_1 = 1kJ$, $\Delta u_2 = 2kJ$.

In our study, we have considered the following constrained minimization problem in order to determine the stability of phase *P*:

$$\min_{n_P \in \mathbb{R}^n} \quad \delta = \left(\frac{n_P}{n_P^{tot}} \right)^T \cdot \left[\mu_P \left(n_P, T, P_0 \right) - \left(\lambda^{*T} \cdot \xi_P \right)^T \right] \tag{A.1A}$$

$$s.t. \qquad n_P \geq 0 \tag{A.1B}$$

$$e^T \left(\frac{n_P}{n_p^{tot}} \right) = 1 \tag{A.1C}$$

This is in contrast with the work of Ghiorso (Ghiorso, 1994) in which the phase stability is evaluated from a different constrained minimization problem:

$$\min_{n_P \in \mathbb{R}^n} \quad \Phi\left(n_p, A \right) = \sum_{i=1}^{m} \left(RT \ln\left(a_i^P \right) - A + \Delta\mu_i \right)^2 \tag{A.2A}$$

$$s.t. \qquad n_P \geq 0 \tag{A.2B}$$

$$e^T \left(\frac{n_P}{n_p^{tot}} \right) = 1 \tag{A.2C}$$

With:

$$\Delta\mu_i \equiv g_i^0 - \sum_{j=1}^{s_P} \xi_P^{j-i} \lambda_i^* \tag{A.3}$$

In equation (A.2a), *A* is the chemical affinity and a_i^P is the activity of chemical species *i* in phase *P* defined as follows:

$$RT \ln\left(a_i^P \right) \equiv \mu_i^P - g_i^0 \tag{A.4}$$

In equation (A.3), s_P is the number of components in phase *P*, ξ_P^{j-i} is a stoichiometric factor as detailed in our work and g_i^0 is the standard molar Gibbs energy of chemical species *i*. Combining equations (A.3-A.4) into equation (A.2A) results in the following equation:

$$\Phi\left(n_p, A \right) = \sum_{i=1}^{m} \left(\mu_i^P - A - \sum_{j=1}^{s_P} \xi_P^{j-i} \lambda_i^* \right)^2 \tag{A.5}$$

To show that the phase stability test proposed by Ghiorso (Ghiorso, 1994) increases unnecessarily the complexity of the problem to be solved in order to evaluate the stability of phase *P*, the example proposed by Ghiorso (Ghiorso, 1994) for a binary system containing chemical species 1 and 2 is revisited. Ghiorso (Ghiorso, 1994) proposed to determine the affinity of a binary solid phase composed of species 1 and species 2. The activity of each species in the solid phase is expressed by a regular-solution model as follows:

$$a_1^{sol} = X_1 \exp\left(\frac{W\left(1-X_1\right)^2}{RT}\right) \tag{A.6A}$$

$$a_2^{sol} = \left(1-X_1\right)\exp\left(\frac{W\left(X_1\right)^2}{RT}\right) \tag{A.6B}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \tag{A.6C}$$

From the definition of the activity (eq A.4), the chemical potential vector can be expressed as follows:

$$\mu_P = \left(\left[RT\ln\left(X_1\right)+W\left(1-X_1\right)^2+g_1^0\right],\left[RT\ln\left(1-X_1\right)+W\left(X_1\right)^2+g_2^0\right]\right) \tag{A.7}$$

The stoichiometric matrix ξ_P of the solid phase is simply equals to:

$$\xi_P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.8}$$

$$\delta = \begin{pmatrix} +X_1\left[RT\ln\left(X_1\right)+W\left(1-X_1\right)^2+g_1^0\right] \\ +\left(1-X_1\right)\left[RT\ln\left(1-X_1\right)+W\left(X_1\right)^2+g_2^0\right]-X_1\lambda_1^*-\left(1-X_1\right)\lambda_2^* \end{pmatrix} \tag{A.9A}$$

Or

$$\delta = \begin{pmatrix} +X_1\left[RT\ln\left(X_1\right)+W\left(1-X_1\right)^2+\Delta u_1\right] \\ +\left(1-X_1\right)\left[RT\ln\left(1-X_1\right)+W\left(X_1\right)^2+\Delta u_2\right] \end{pmatrix} \tag{A.9B}$$

Using the parameters presented in the paper of Ghiorso (Ghiorso, 1994) (R=8.31451, T=1000K), we can plot the value of δ as a function of X_1 which is presented in figure 6-10. According to figure 6-10, there is only one local minimum at (0.869834486805, 179.38340834668122) denoted as point A. By substituting the activities defined in equation 6, we obtained the following function:

$$\Phi(X_1, A) = \left(RT\ln(X_1) + W(1-X_1)^2 - A + \Delta\mu_1\right)^2 + \left(RT\ln(1-X_1) + W(X_1)^2 - A + \Delta\mu_2\right)^2 \quad \text{(A.10)}$$

As it can be seen from figure 6-11, there are 2 local minima for this function situated at point *A* (0.294726214980, 812.207704532, 958.5538678713962) and point *B* (0.869834486805, 179.38340834668122, 0) respectively. The good local minimum is situated at point *B* according to the criterion of Ghiorso (Ghiorso, 1994). With his definition of the phase stability problem, Ghiorso (Ghiorso, 1994) has introduced an artificial local minimum (point *A*) which appears to be more attractive than point *B* for a wide range of initial guesses. This explains why we did not consider the approach of Ghiorso (Ghiorso, 1994) in our algorithm to determine the global minimum of the GFE function.

Table 6-4: Corrected CSA model parameters for the FCC phases of the Cu-Ag-Au system developed by Cao *et al. (*Cao and others, 2007) with $\gamma = 1.5$. The parameters are in $\left(\frac{J}{g \cdot atom}\right)$

Cu-Ag binary	$\omega_{CuAg_3} = 1471.4,\ \omega_{Cu_2Ag_2} = 1839.2,\ \omega_{Cu_3Ag} = 2207.0$
	$g^0_{CuAg_3} = 0.25 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.75 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 3 \cdot \omega_{CuAg_3}$
	$g^0_{Cu_2Ag_2} = 0.5 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.5 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 4 \cdot \omega_{Cu_2Ag_2}$
	$g^0_{Cu_3Ag} = 0.75 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 3 \cdot \omega_{Cu_3Ag}$
	$L^{(0)}_{Cu-Ag} = 3443 - 0.382T$
Cu-Au binary	$\omega_{CuAu_3} = -4644 + 2.26T - 0.38T\ln(T)$
	$\omega_{Cu_2Au_2} = -5109 + 2.39T - 0.38T\ln(T)$
	$\omega_{Cu_3Au} = -5022 + 2.26T - 0.38T\ln(T)$
	$g^0_{CuAu_3} = 0.25 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.75 \cdot G^{FCC}_{Au} + 3 \cdot \omega_{CuAu_3}$
	$g^0_{Cu_2Au_2} = 0.5 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.5 \cdot G^{FCC}_{Au} + 4 \cdot \omega_{Cu_2Au_2}$
	$g^0_{Cu_3Au} = 0.75 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Au} + 3 \cdot \omega_{Cu_3Au}$
	$L^{(0)}_{Cu-Au} = 43801.2,\ L^{(1)}_{Cu-Au} = -4578.6,\ L^{(2)}_{Cu-Au} = -2616.4$
Ag-Au binary	$\omega_{Ag_2Au_2} = -1800$
	$g^0_{AgAu_3} = 0.25 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.75 \cdot G^{FCC}_{Au} + 3 \cdot \omega_{Ag_2Au_2}$
	$g^0_{Ag_2Au_2} = 0.5 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.5 \cdot G^{FCC}_{Au} + 4 \cdot \omega_{Ag_2Au_2}$
	$g^0_{Ag_3Au} = 0.75 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Au} + 3 \cdot \omega_{Ag_2Au_2}$

Cu-Ag-Au	$L^{(0)}_{Ag-Au} = 4263.47 + 4.62T$
	$g^0_{Cu_2AgAu} = 0.5 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Au} + 2 \cdot \omega_{Cu_3Ag} + 2 \cdot \omega_{Cu_3Au} + \omega_{Ag_2Au_2}$
	$g^0_{CuAg_2Au} = 0.25 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.5 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Au} + 2 \cdot \omega_{CuAg_3} + \omega_{Cu_2Au_2} + 2 \cdot \omega_{Ag_2Au_2}$
	$g^0_{CuAgAu_2} = 0.25 \cdot G^{FCC}_{Cu} + 0.25 \cdot G^{FCC}_{Ag} + 0.5 \cdot G^{FCC}_{Au} + \omega_{Cu_2Ag_2} + 2 \cdot \omega_{CuAu_3} + 2 \cdot \omega_{Ag_2Au_2}$

6.15 References

Abe, T., Chen, Y., Yamabe-Mitarai, Y., and Numakura, H., 2008, Combined ab initio/CALPHAD modeling of fcc-based phase-equilibria in the Ir-Nb system: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 32, p. 353-360.

Alonso, P. R., Gargano, P. H., Bozzano, P. B., Ramirez-Caballero, G. E., Balbuena, P. B., and Rubiolo, G. H., 2011, Combined ab initio and experimental study of A2 + L21 coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems: Intermetallics, v. 19, p. 1157-1167.

Alonso, P. R., Gargano, P. H., Ramirez-Caballero, G. E., Balbuena, P. B., and Rubiolo, G. H., 2009, First principles calculation of L21+A2 coherent equilibria in the Fe-Al-Ti system: Phys. B (Amsterdam, Neth.), v. 404, p. 2845-2847.

Andersson, J. O., Helander, T., Hoglund, L., Shi, P., and Sundman, B., 2002, Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 26, p. 273-312.

Armijo, L., 1966, Minimization of functions having Lipschitz continuous first partial derivatives: Pacific J. Math., v. 16, p. 1-3.

Asimow, P. D., and Ghiorso, M. S., 1998, Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations: Am. Mineral., v. 83, p. 1127-1132.

Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I. H., Kang, Y. B., Melancon, J., Pelton, A. D., Robelin, C., and Petersen, S., 2009, FactSage thermochemical software and databases - recent developments: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 33, p. 295-311.

Bethe, H. A., 1935, Statistical theory of superlattices: Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 150, p. 552-75.

Biegler, L. T., Nocedal, J., and Schmid, C., 1995, A reduced Hessian method for the large-scale constrained optimization: SIAM Journal on Optimization, v. 5, p. 314-347.

Biegler, L. T., Nocedal, J., Schmid, C., and Ternet, D., 2000, Numerical Experience with a Reduced Hessian Methodfor Large Scale Constrained Optimization: Comput. Optim. Appl., v. 15, p. 45-67.

Binder, K., 1980, Ordering of the face-centered-cubic lattice with nearest-neighbor interaction: Phys. Rev. Lett., v. 45, p. 811-14.

Bragg, W. L., and Williams, E. J., 1934, Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys: Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 145, p. 699-730.

-, 1935, Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. II: Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 151, p. 540-66.

Burgos-Solorzano, G. I., Brennecke, J. F., and Stadtherr, M. A., 2004, Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium: Fluid Phase Equilib., v. 219, p. 245-255.

Byrd, R. H., Nocedal, J., and Waltz, R. A., 2006, Knitro: An integrated package for nonlinear optimization.

Cao, W., 2006, Application of the cluster/site approximation to calculation of multicomponent alloy phase diagrams and coherent interphase energies, p. 191 pp.

Cao, W., Chang, Y. A., Zhu, J., Chen, S., and Oates, W. A., 2004, Application of the cluster/site approximation to the calculation of multicomponent alloy phase diagrams: Acta Mater., v. 53, p. 331-335.

-, 2007, Thermodynamic modeling of the Cu-Ag-Au system using the cluster/site approximation: Intermetallics, v. 15, p. 1438-1446.

Cao, W., Zhu, J., Yang, Y., Zhang, F., Chen, S., Oates, W. A., and Chang, Y. A., 2005, Application of the cluster/site approximation to fcc. phases in Ni-Al-Cr system: Acta Mater., v. 53, p. 4189-4197.

Castier, M., Rasmussen, P., and Fredenslund, A., 1989, Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems: Chem. Eng. Sci., v. 44, p. 237-48.

Chaumat, V., Colinet, C., and Moret, F., 1999, Study of phase equilibria in the NbTiAl system theoretical study: CVM calculation of the phase diagram of bcc. NbTiAl: J. Phase Equilib., v. 20, p. 389-398.

Chen, S. L., Zhang, F., Daniel, S., Xie, F. Y., Yan, X. Y., Chang, Y. A., Schmid-Fetzer, R., and Oates, W. A., 2003, Calculating phase diagrams using PANDAT and PanEngine: Jom, v. 55, p. 48-51.

Chen, S. L., Zhang, J. Y., Lu, X. G., Chou, K. C., Oates, W. A., Schmid-Fetzer, R., and Chang, Y. A., 2007, Calculation of rose diagrams: Acta Mater., v. 55, p. 243-250.

Colinet, C., 2002a, Applications of the cluster variation method to empirical phase diagram calculations: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 25, p. 607-623.

-, 2002b, Phase diagram calculations: Contribution of ab initio and cluster variation methods: CALPHAD Alloy Thermodyn., Proc. Symp., p. 21-52.

Davidon, W. C., 1991, Variable metric method for minimization: SIAM J. Optim., v. 1, p. 1-17.

Davies, R. H., Dinsdale, A. T., Gisby, J. A., Robinson, J. A. J., and Martin, S. M., 2002, MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 26, p. 229-271.

Dupin, N., Fries, S. G., Joubert, J. M., Sundman, B., Sluiter, M. H. F., Kawazoe, Y., and Pasturel, A., 2006, Using first-principles results to calculate finite-temperature thermodynamic properties of the Nb-Ni μ phase in the Bragg-Williams approximation: Philos. Mag., v. 86, p. 1631-1641.

Ebel, D. S., Ghiorso, M. S., Sack, R. O., and Grossman, L., 2000, Gibbs energy minimization in gas + liquid + solid systems: J. Comput. Chem., v. 21, p. 247-256.

Eleno, L., Balun, J., Inden, G., and Schoen, C., 2007, Phase equilibria in the Fe-Rh-Ti system II. CVM calculations: Intermetallics, v. 15, p. 1248-1256.

Eriksson, G., 1971, Thermodynamic studies of high-temperature equilibriums. III. SOLGAS, a computer program for calculating the composition and heat condition of an equilibrium mixture: Acta Chem. Scand., v. 25, p. 2651-8.

-, 1975, Thermodynamic studies of high-temperature equilibriums. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems: Chem. Scr., v. 8, p. 100-3.

Eriksson, G., and Thompson, W. T., 1989, A procedure to estimate equilibrium concentrations in multicomponent systems and related applications: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 13, p. 389-400.

Fourer, R., Gay, D. M., and Kernighan, B. W., 1990, A modeling language for mathematical programming: Management Science, v. 36, p. 519-554.

Fowler, R. H., and Guggenheim, E. A., 1940, Statistical thermodynamics of superlattices: Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 174, p. 189-206.

Ghiorso, M. S., 1985, Chemical mass transfer in magmatic processes. I. Thermodynamic relations and numerical algorithms: Contrib. Mineral. Petrol., v. 90, p. 107-20.

-, 1994, Algorithms for the estimation of phase stability in heterogeneous thermodynamic systems: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 58, p. 5489-501.

Ghiorso, M. S., and Sack, R. O., 1995, Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures: Contrib. Mineral. Petrol., v. 119, p. 197-212.

Gibbs, J. W., 1876: Transactions of the Connecticut Academy, v. 3, p. 108-248.

Gill, P. E., Murray, W., and Saunders, M. A., 2002, SNOPT: An SQP algorithm for large-scale constrained optimization: SIAM J. Optim., v. 12, p. 979-1006.

Harvey, J. P., Gheribi, A. E., and Chartrand, P., 2011, Accurate determination of the Gibbs energy of Cu-Zr melts using the thermodynamic integration method in Monte Carlo simulations: J. Chem. Phys., v. 135, p. 084502/1-084502/13.

Hua, J. Z., Brennecke, J. F., and Stadtherr, M. A., 1996, Reliable prediction of phase stability using an interval Newton method: Fluid Phase Equilib., v. 116, p. 52-9.

-, 1998, Enhanced Interval Analysis for Phase Stability: Cubic Equation of State Models: Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 1519-1527.

Ising, E., 1925, The theory of ferromagnetism: Z. Phys., v. 31, p. 253-8.

Kikuchi, R., 1951, A theory of cooperative phenomena: Physical Review, v. 81, p. 988-1003.

-, 1974, Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method: J. Chem. Phys., v. 60, p. 1071-80.

Kikuchi, R., and Van Baal, C. M., 1974, Phase diagrams of fcc. and bcc. ordered alloys: Scr. Met., v. 8, p. 425-8.

Kopp, H., 1865, Investigations of the specific heat of solid bodies: Phil. Trans. R. Soc. Lond., v. 155, p. 71-202.

Kress, V. C., 2003, On the mathematics of associated solutions: Am. J. Sci., v. 303, p. 708-722.

Lanzini, F., Romero, R., and Stipcich, M., 2011, The contribution of order to the phase stability of β-Cu-Zn-Al: J. Phys. Condens. Matter, v. 23, p. 405404/1-405404/7.

Lele, S., and Sarma, B. N., 2009, Computational thermodynamics of Sc-Zr and Sc-Ti alloys using cluster variation method: J. Mater. Sci., v. 44, p. 2334-2342.

Lukas, H. L., Fries, S. G., and Sundman, B., 2007, Computational Thermodynamics: the Calphad Method: Cambridge, Cambridge University Press.

Lukas, H. L., Weiss, J., and Henig, E. T., 1982, Strategies for the calculation of phase diagrams: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 6, p. 229-51.

Masuda-Jindo, K., Van Hung, V., and Turchi, P. E. A., 2007, First principles calculations of thermodynamic quantities and phase diagrams of high temperature bcc Ta-W and Mo-Ta alloys: Adv. Mater. Res. (Zuerich, Switz.), v. 26-28, p. 205-208.

McKinnon, K., and Mongeau, M., 1998, A Generic Global Optimization Algorithm for the Chemical and Phase Equilibrium Problem: Journal of Global Optimization, v. 12, p. 325-351.

Michelsen, M. L., 1982, The isothermal flash problem. Part I. Stability: Fluid Phase Equilib., v. 9, p. 1-19.

-, 1994, Calculation of multiphase equilibrium: Comput. Chem. Eng., v. 18, p. 545-50.

Mohri, T., 2010, CVM-based first-principles calculations for Fe-based alloys: MRS Online Proc. Libr., v. 1296, p. No pp given.

Mohri, T., Chen, Y., and Jufuku, Y., 2009, First-principles calculation of L10-disorder phase equilibria for Fe-Ni system: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 33, p. 244-249.

Morral, J. E., and Gupta, H., 1991, Phase boundary, ZPF, and topological lines on phase diagrams: Scr. Metall. Mater., v. 25, p. 1393-6.

Myers, A. K., and Myers, A. L., 1986, Numerical solution of chemical equilibria with simultaneous reactions: J. Chem. Phys., v. 84, p. 5787-95.

Nanu, D. E., and Boettger, A. J., 2007, Phase stabilities of Pd-based alloys for membranes for hydrogen gas separation: A statistical thermodynamics approach: J. Alloys Compd., v. 446-447, p. 571-574.

Nghiem, L. X., and Li, Y. K., 1984, Computation of multiphase equilibrium phenomena with an equation of state: Fluid Phase Equilib., v. 17, p. 77-95.

Nichita, D. V., Gomez, S., and Luna, E., 2002, Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method: Comput. Chem. Eng., v. 26, p. 1703-1724.

Nocedal, J., and Wright, S. J., 2006, Numerical Optimization: New York, Springer.

Oates, W. A., and Wenzl, H., 1996, The cluster/site approximation for multicomponent solutions -- A practical alternative to the cluster variation method: Scripta Materiala, v. 35, p. 623-627.

Oates, W. A., Zhang, F., Chen, S. L., and Chang, Y. A., 1999, Improved cluster-site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions: Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., v. 59, p. 11221-11225.

Oliver, R. C., Stephanou, S. E., and Baier, R. W., 1962, Calculating free-energy minimization. I. Review of equilibrium-constants solution. II. Procedure for free energy minimization. III. Application of the free energy method: Chem. Eng., v. 69, p. 121-8.

Onsager, L., 1944, Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition: Phys. Rev., v. 65, p. 117-49.

Owen, E. A., and Rogers, J., 1935, X-ray study of the copper-silver alloys: J. Inst. Met., v. 57, p. 173-84.

Pasturel, A., Colinet, C., Paxton, A. T., and Van Schilfgaarde, M., 1992, First-principles determination of the nickel-aluminum phase diagram: J. Phys. Condens. Matter, v. 4, p. 945-59.

Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., and Dessureault, Y., 2000, The modified quasichemical model I - binary solutions: Metall. Mater. Trans. B, v. 31B, p. 651-659.

Pretti, M., 2005, On the Convergence of Kikuchi's Natural Iteration Method: Journal of Statistical Physics, v. 119, p. 659-675.

Schenk, O., Bollhöfer, M., and Römer, R. A., 2008, On Large-scale diagonalization techniques for the Anderson model of localization: SIAM Review, v. 50, p. 91-112.

Schenk, O., Wächter, A., and Hagemann, M., 2007, Matching-based preprocessing algorithms to the solution of saddle-point problems in large-scale nonconvex interior-point optimization: Comput. Optim. Appl., v. 36, p. 321-341.

Seider, W. D., and Widagdo, S., 1996, Multiphase equilibria of reactive systems: Fluid Phase Equilib., v. 123, p. 283-303.

Shapiro, N. Z., and Shapley, L. S., 1965, Mass action laws and the Gibbs free energy function: J. Soc. Ind. Appl. Math., v. 13, p. 353-75.

Stixrude, L., and Lithgow-Bertelloni, C., 2011, Thermodynamics of mantle minerals - II. Phase equilibria: Geophys. J. Int., v. 184, p. 1180-1213.

Stockdale, D., 1931, The solid solutions of the copper-silver system: J. Inst. Metals, Advance copy, v. No. 559, p. 14 pp.

Sundman, B., Fries, S. G., and Oates, W. A., 1998, A thermodynamic assessment of the Au-Cu system: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 22, p. 335-354.

Sundman, B., Jansson, B., and Andersson, J. O., 1985, The Thermo-Calc databank system: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 9, p. 153-90.

Sundman, B., and Mohri, T., 1990, Implementation of cluster variation method in the framework of a general thermodynamic databank: Z. Metallkd., v. 81, p. 251-4.

Tessier, S. R., Brennecke, J. F., and Stadtherr, M. A., 2000, Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models: Chem. Eng. Sci., v. 55, p. 1785-1796.

Trangenstein, J. A., 1987, Customized minimization techniques for phase equilibrium computations in reservoir simulation: Chem. Eng. Sci., v. 42, p. 2847-2863.

Vanderbei, R. J., and Shanno, D. F., 1999, An interior-point algorithm for nonconvex nonlinear programming: Computational Optimization and Applications, v. 13, p. 231-252.

Wächter, A., 2002, An interior point algorithm for large-scale nonlinear optimization with applications in process engineering, Chemical Engineering: Pennsylvania, Carnegie mellon university, p. 229.

Wächter, A., and Biegler, L. T., 2006, On the implementation of a primal-dual interior point filter line search algorithm for large-scale nonlinear programming.: Mathematical Programming, v. 106, p. 25-57.

Wang, J. C., Osawa, M., Yokokawa, T., Harada, H., and Enomoto, M., 2007, Modeling the microstructural evolution of Ni-base superalloys by phase field method combined with CALPHAD and CVM: Comput. Mater. Sci., v. 39, p. 871-879.

White, W. B., Johnson, S. M., and Dantzig, G. B., 1958, Chemical equilibrium in complex mixtures: J. Chem. Phys., v. 28, p. 751-5.

Williams, E. J., 1935, Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. III: Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 152, p. 231-52.

Wilson, R. B., 1963, A Simplicial Method for Convex Programming: Boston, Harvard University.

Yang, C. N., 1945, Generalization of the quasi-chemical method in the statistical theory of superlattices: J. Chem. Phys., v. 13, p. 66-76.

Zhang, C., Zhu, J., Bengtson, A., Morgan, D., Zhang, F., Cao, W. S., and Chang, Y. A., 2008a, Modeling of phase stability of the fcc. phases in the Ni-Ir-Al system using the cluster/site approximation method coupling with first-principles calculations: Acta Mater., v. 56, p. 2576-2584.

Zhang, C., Zhu, J., Bengtson, A., Morgan, D., Zhang, F., Yang, Y., and Chang, Y. A., 2008b, Thermodynamic modeling of the Cr-Pt binary system using the cluster/site approximation coupling with first-principles energetics calculation: Acta Mater., v. 56, p. 5796-5803.

Zhang, C., Zhu, J., Morgan, D., Yang, Y., Zhang, F., Cao, W. S., and Chang, Y. A., 2009, Thermodynamic modeling of the Cr-Ir binary system using the cluster/site approximation (CSA) coupling with first-principles energetic calculation: CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 33, p. 420-424.

Zhang, F., Chang, Y. A., Du, Y., Chen, S. L., and Oates, W. A., 2003, Application of the cluster-site approximation (CSA) model to the fcc. phase in the Ni-Al system: Acta Mater., v. 51, p. 207-216.

Zhang, J., Oates, W. A., Zhang, F., Chen, S. L., Chou, K. C., and Chang, Y. A., 2001, Cluster/site approximation calculation of the ordering phase diagram for Cd-Mg alloys: Intermetallics, v. 9, p. 5-8.

Zhu, J., Cao, W., Yang, Y., Zhang, F., Chen, S., Oates, W. A., and Chang, Y. A., 2007, Application of the cluster/site approximation to fcc. phases in the Ni-Al-Cr-Re system: Acta Mater., v. 55, p. 4545-4551.

Zhu, J., Zhang, C., Ballard, D., Martin, P., Fournelle, J., Cao, W., and Chang, Y. A., 2009, Study of the Ni-rich multi-phase equilibria in Ni-Al-Pt alloys using the cluster/site approximation for the face-centered cubic phases: Acta Mater., v. 58, p. 180-188.

CHAPITRE 7 THERMODYNAMIC INTEGRATION BASED ON CLASSICAL ATOMISTIC SIMULATIONS TO DETERMINE THE GIBBS FREE ENERGY OF CONDENSED PHASES: CALCULATION OF THE ALUMINUM-ZIRCONIUM SYSTEM

J.-P. Harvey, A. E. Gheribi and P. Chartrand

Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Station Downtown, Montréal (Québec), CANADA, H3C 3A7

Soumis le 9 mai 2012 à la revue *Physical Review B*.

7.1 Abstract

In this work, an *in silico* procedure to generate a fully coherent set of thermodynamic properties obtained from classical molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) simulations is proposed. The procedure is applied to the Al-Zr system because of its importance in the development of high strength Al-Li alloys and of bulk metallic glasses. Cohesive energies of the studied condensed phases of the Al-Zr system (the liquid phase, the FCC solid solution and various orthorhombic stoichiometric compounds) are calculated using the modified embedded atom model (MEAM) in the second-nearest-neighbour formalism (2NN). The Al-Zr MEAM-2NN potential is parameterized in this work using *ab initio* and experimental data found in the literature for the $AlZr_3$-$L1_2$ structure while its predictive ability is confirmed for several other solid structures and for the liquid phase. The thermodynamic integration (TI) method is implemented in a general MC algorithm in order to evaluate the absolute Gibbs energy of the liquid and the FCC solutions. The entropy of mixing calculated from the TI method, combined to the enthalpy of mixing and the heat capacity data generated from MD/MC simulations performed in the NPT/NVT ensembles are used to parameterize the Gibbs energy function of all the condensed phases in the Al-rich side of the Al-Zr system in a CALPHAD approach. The modified quasichemical model in the pair approximation and the cluster variation method in the

tetrahedron approximation are used to define the Gibbs energy of the liquid and the FCC solid solution respectively for their entire range of composition. Thermodynamic and structural data generated from our MD/MC simulations are used as input data to parameterize these thermodynamic models. A detailed analysis of the validity and transferability of the Al-Zr MEAM-2NN potential is presented throughout our work by comparing the predicted properties obtained from this formalism with available *ab initio* and experimental data for both liquid and solid phases.

7.2 Introduction

The advent of supercomputers along with the improvement of quantum-mechanical and atomistic methods that accurately describe chemical interactions between atoms in condensed phases by simultaneously taking into account different energetic contributions have opened the possibility to predict phase equilibrium using a limited amount of experimental data. A classical approach to combine both quantum-mechanical and statistical-thermodynamic contributions to generate a theoretical phase diagram is presented, among others, by Colinet *et al.*[1] In this approach, ground state properties of various stoichiometric compounds of the Al-Ni system are calculated first using a tight-binding bond model approach. The resulting energy of formation of the various compounds is then used as input data to set the amplitude of the effective-pair interactions implemented in a Cluster Variation Method (CVM) originally proposed by Kikuchi[2] in order to estimate the Helmholtz, or equivalently the Gibbs energy, of the associated solid solutions. In the study of Colinet *et al.*,[1] the hard-sphere Yukawa reference system[3] is used to determine the chemical Short Range Order (SRO) present in the liquid phase and to similarly define its free energy. As a result of this procedure, Colinet *et al.*[1] calculated that the fusion temperature of the AlNi-B2 phase occur at around 2200K, an overestimation of 262K in comparison with the assessed temperature proposed by Okamoto.[4] The importance of the precision of the ground state total energy of the considered phases calculated from quantum-mechanical in this procedure is highlighted by the study of Pasturel *et al.*[5] The energy of formation of -75.6 kJ/mol calculated by these authors for the AlNi-B2 phase using Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) first-principle calculations leads to a congruent melting occurring at 2600K. The large melting temperature uncertainty is attributed to the overestimation of the AlNi-B2 phase stability in comparison with its experimental value[6] (energy of formation of -

$58.8\,kJ/mol$). As a comparison, the more empirical approach of Sigli and Sanchez[7] in which experimental data are used as input data to parameterize CVM models for both the Face-Centered Cubic (FCC) and Body-Centered Cubic (BCC) solid solutions in an iterative procedure leads to a more precise description of the experimental phase diagram. An exhaustive list of all the binary and ternary metallic systems that have been studied using both *ab initio* and cluster variation methods can be found in the work of Colinet.[8]

In most of the studies quoted previously, only the configurational entropy of mixing is considered in the description of the total entropy of mixing of solid and liquid solutions. As pointed out by Colinet *et al.*,[9] a lot of key information is provided by phase diagrams at high temperature such as liquidus and solidus temperatures. At high temperature, it is not sufficient to approximate excess mixing properties of a solution to be equal to 0 as these quantities can drastically modify the topology of phase diagrams and, consequently, the prediction of thermodynamic properties. The evaluation and quantification of the different excess entropy contributions at high temperature is one of the important challenges to be overcome in order to improve the thermodynamic description of solutions using theoretical approaches. Recently, the Thermodynamic Integration (TI) method[10] was applied successfully in numerous thermodynamic approaches in material science. Michelon and Antonelli[11] have applied this methodology to study the thermodynamics of order-disorder transformations of the Ni_3Al alloy, while Los and Pellenq[12] used the TI method to evaluate the bulk melting temperature of pure nickel as a function of the size of the studied supercell. Harvey *et al.*[13] have presented a methodology to determine accurately the free energy of Cu-Zr melts using the TI along with structural data provided by Monte Carlo (MC) simulations.

The effect of temperature on the resulting lattice stability is another important thermodynamic property to evaluate theoretically as it provides the heat capacity of the considered phase which describes the temperature dependence of its free energy. Molecular Dynamics (MD) and MC simulations are powerful tools that can be used to account for the effect of temperature on the lattice stability of condensed phases. Apart from *ab initio* calculations, other techniques such as interatomic potential methods have been developed over the past years to evaluate with a good precision the lattice stability of a given structure. Even though a parameterization of the interatomic potentials using experimental data or *ab initio* calculations is

needed, the interatomic potential semi-empirical approach presents the remarkable advantage of increasing almost exponentially the possible number of configurations to be explored in order to generate a larger statistical sampling of a condensed phase for given equilibrium conditions in comparison with *ab initio* calculations. A more precise statistical distribution of both physical and thermodynamic properties obtained during the course of MD or MC simulations performed using interatomic potentials ultimately improves the thermodynamic description of both solid and liquid solutions. Another major advantage of the classical approach is to consider the available experimental data in the parameterization of the interatomic potential in order to improve the accuracy of the calculated properties which in turn improves its predictive ability as long as the optimized parameters are directly linked to fundamental physical parameters.

There is a clear interest in applying first-principle methods and classical simulations to better understand the thermo-physical behaviour of metallic systems, especially for systems with potential industrial applications. The Al-Zr system which is an important sub-system for the development of Al-Li structural alloys, and of bulk metallic glasses is one of them. A tremendous amount of first-principle calculations[14-21] and classical simulations[22-24] are reported in the literature for the Al-Zr system. Experimental data are also available for this system regarding the enthalpy of formation of Al-rich stoichiometric compounds,[25-28] the evolution of the heat content as a function of the temperature for solid and liquid Al-Zr alloys,[29] the heat of mixing (partial and integral) of Al-Zr melts[30-32] and other phase equilibrium data.[26, 33-40] Thermodynamic assessments of the Al-Zr system are also reported in the literature[41-43] and provide good indications about the consistency of all the experimental and theoretical data found in the literature. According to our literature review, there are large discrepancies between several theoretical and experimental thermodynamic data for the Al-Zr system. The aim of this work is an attempt to provide a set of self-consistent thermodynamic data that can be directly used to parameterize thermodynamic models in order to predict the Al-rich side of the Al-Zr phase diagram.

With this in mind, we are exploring in this work the possibility of predicting thermodynamic properties such as Gibbs energy of solid and liquid solutions and the resulting stable/metastable liquidus and solidus temperatures for the Al-Zr system using the TI method. As for the approach proposed by Colinet *et al.*,[1] the CVM in the tetrahedron approximation is used to describe the configurational entropy of mixing of FCC solutions (A1, $L1_2$, $L1_0$). The Modified

Quasichemical Model in the Pair Approximation (MQMPA) proposed by Pelton *et al.*[44] is used to describe the thermodynamic behaviour of the metallic liquid solution of this system. Our work is therefore intended to: i) partially overcome the lack of experimental thermodynamic data of various condensed phases in the open literature for the Al-Zr system; ii) provide an accurate thermodynamic description of Al-Zr melts and of the Al-Zr FCC solid solution; iii) present modifications of the Gibbs energy of the CVM in order to finely tuned its amplitude in order to reproduce experimental data in dilute regions; and iv) predict the metastable solubility of Al_3Zr-$L1_2$ in the Al-FCC solution and its corresponding metastable liquidus. The partial Al-Zr phase diagram in the Al-rich region, generated after the application of our proposed *in silico* thermodynamic optimization procedure to the liquid and the FCC solid solutions and from the parameterization of the stoichiometric compounds studied by MC and MD simulations, is presented at the end of this work.

7.3 Modified embedded atom parameterization method for the Al-Zr system

The Modified Embedded Atom Method (MEAM) potential is a modification of the widely used EAM potential to include the directionality of the bonding between the atoms. In the original MEAM formalism,[45] only first neighbour interactions are considered. Lee *et al.*[46, 47] proposed a new modification of the EAM to consider the interactions between second nearest neighbours atoms: this is the second nearest neighbours MEAM (MEAM-2NN) potential. According to the MEAM formalism, the total energy of a monatomic system of a collection of N atoms, each located at position r, is approximated as the sum of the atomic energy of each constituent atom. The total energy per atom i defined as E_i, is expressed as a sum of two contributions: an embedding function F, and a pair potential function Φ:

$$E_i = F_i\left(\overline{\rho_i}\right) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} S_{ij}\Phi_{ij}\left(\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|\right) \tag{7.1}$$

where $\overline{\rho_i}$ is the background electronic density at the atomic site i and is approximated by the superposition of electronic densities from its surrounding atoms and expressed as follows:

$$\overline{\rho_i} = \sum_i \overline{\rho}_{at,i}\left(\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|\right) \tag{7.2}$$

The embedding function is a nonlinear function describing the interaction of atom *i* with its surrounding. The embedding term describes the complex many-atom interactions. In addition, it is an explicit function of atomic positions so that variations in local atomic density can be simply accounted for. The pair potential interaction is not defined explicitly. In fact, it is defined as a function when it is combined with the embedding function that reproduces the Universal Binding Energy Relationship (UBER)[48] for the considered reference structure. The S_{ij}'s are multi-body screening factor functions introduced to account for relative contributions from atoms at different locations and can be considered as a forced cut-off technique.[46, 47, 49] In this work, we use the many-body screening function proposed by Lee and Baskes[46] defined using an elliptical construction.

To determine the cross potential of an alloy, the pair interaction between each constituent of the alloy should be determined. The parameterization procedure used in this work is similar to that of pure Al and Zr elements.[46, 47] For a given reference structure, the total energy is calculated using the UBER. The pair interaction between each species of the alloy is then determined from the total energy and embedding energy of the reference structure. The detailed description of the MEAM-2NN is well documented elsewhere.[46] In the present work, the MEAM-2NN parameters for Al and Zr are taken without any modification from Jelinek *et al.*[50] and from Kim *et al.*[47] respectively.

In this study, $AlZr_3$-$L1_2$ is chosen as the reference structure for the determination of the cross potential between Al and Zr atoms as this reference structure is the only available reference (implemented in both our MC simulator and in the *KISS* MD simulator provided by Lee[51]) associated to a true stable stoichiometric compound for this system. Preliminary results regarding the calculation of various properties for each stoichiometric compound studied in this work are also best predicted using this reference structure. The binary potential is described by a set of 13 parameters. Four parameters describe the UBER of the reference structure: *i.e.* the cohesive energy E_c, the equilibrium radius r_e, the isothermal bulk modulus B_0, and the anharmonic parameter *d*, which is directly linked to the pressure derivative of the isothermal bulk modulus *B'* as explained by Rose *et al.*[48] In addition to the parameters describing the UBER, the electronic density scaling factor ratio $\rho_0^{Al} / \rho_0^{Zr}$ between Al and Zr atoms and four c_{min} and c_{max} parameters, which quantify the degree of screening,[45, 52] must be determined.

Parameters of the cross potential between Al and Zr atoms are optimized following the procedure described by Padararu *et al.*[53] To fit the potential according to this procedure, we have to consider the lattice parameter *a*, the cohesive energy, the bulk modulus and its pressure derivative, and the various elastic constants at 0K of the $AlZr_3$-$L1_2$ structure (reference structure). Elastic constants at 0K determined by Wang *et al.*[19] using *ab initio* calculations are used as target values in order to obtain a fully predictive cross potential. Results of the fitting procedure are presented in Table 7-1 while the MEAM-2NN optimized parameters of the Al-Zr cross potential are given in Table 7-2. The precision of the fitting procedure is also given in Table 7-1 and evaluated as the absolute % difference between optimized and target values referred to the target values. Experimental Young modulus *E* and shear modulus *G*, as well as the thermal expansion α of polycrystalline $AlZr_3$ measured by Turner *et al.*[54] and Tewari *et al.*[55] are given in Table 7-1 as a comparison basis. At the exception of the lattice parameter, experimental data are not taken into account in the optimization scheme of the Al-Zr cross potential. A set of EAM potential parameters for the Al-Zr system is also presented by Cheng *et al.*[56] The calculated physical properties of their study are also shown in Table 7-1. Care must be taken with the approach of Cheng *et al.*[56] as it appears that a large Finnis-Sinclair empirical development is used to fit simultaneously energetic properties of all intermetallic of the Al-Zr system at the expense of the other properties. All the *ab initio* physical properties of the $AlZr_3$-$L1_2$ reference structure, at the exception of C_{44} elastic constant, are reproduced with a high degree of precision using our fitted Al-Zr cross potential. It is to be noted that our set of MEAM-2NN potential parameters reproduces the physical properties better than the previous EAM potential study of Cheng *et al.*[56] for the $AlZr_3$-$L1_2$ structure. Moreover, a complete comparison study between our predicted elastic properties for other solid structures, available experimental and *ab initio* data and the predicted data of Cheng *et al.* is presented in the supplementary material of this work.[57]

Predicted enthalpy of formation for different Al-rich orthorhombic structures resulting from our parameterized Al-Zr cross potential are given in Table 7-3 and are compared to the *ab initio* calculations of Ghosh and Asta[17] and the available experimental data[25-28] obtained by different techniques. It is to be noted that contrary to what was originally claimed by Murray *et al.*,[41] enthalpy of formation indirectly determined by Kematick and Hansen[26] using equilibrium Al(g) partial pressures do not have to be corrected. The third law method used to calculate the

enthalpy of formation of the Al-Zr compounds in the work of Kematick and Hansen[26] is based on the assumptions that the enthalpy and the heat of vaporization of Al(s) and Zr(s) are constant as a function of temperature and that the entropy of formation of the associated stoichiometric compound is equal to 0. There is therefore no reason to include the enthalpy of fusion of Al in these calculations.

The ability of the potential to predict other physical and thermodynamic properties of other condensed phases of the Al-Zr system, *i.e.* Al-rich stoichiometric compounds, the FCC solid solution and the liquid phase, will be presented throughout this work.

7.4 Simulation methodology

Two types of classical simulations are performed in our work in order to generate all the thermodynamic properties needed to parameterize the Al-Zr FCC and the liquid solution thermodynamic models, along with the molar Gibbs energy of the four following Al-rich stoichiometric compounds: Al_3Zr-$D0_{23}$, Al_2Zr, Al_3Zr_2, and AlZr-B33. MC simulations are used to perform all the isobaric-isothermal (NPT) and the canonical (NVT) ensemble calculations of the liquid phase. Details of our implemented MC simulator can be found in our previous work on Cu-Zr melts.[13] In all our MC simulations, $5X10^6$ to $1X10^7$ MC steps are used to equilibrate each studied supercell. A statistical sampling of $5X10^6$ to $1X10^7$ MC steps is made after each equilibrating run for all the studied equilibrium conditions to generate a characteristic Boltzmann-like statistical distribution of supercell volumes and internal energies in order to evaluate the various physical and thermodynamic properties. Specials MC simulations are performed for specific solid structures to study vibrational and configurational energetic effects. The possibility to prevent atom/atom and void/atom permutations and atomic displacements in our MC simulator allows us to study these effects.

For the MD simulations, the open source MD package *KISS* provided by Lee[51] is used. MD simulations are performed to study the evolution of the internal energy of each solid supercell as a function of temperature. All the heating MD simulations are started between 0K and 300K and are conducted using a sufficiently slow heating rate to simulate a fully equilibrated heating curve. For each temperature, a total simulation time ranging from 0.03 to 0.1ns combined

with a time step comprised between $4X10^{-4}$ and $4X10^{-3}$ps are sufficient to reach fully equilibrated structures.

The TI method[10] is implemented in our MC simulator in order to determine the Gibbs energy of the FCC and the liquid solutions for their entire range of composition at 300K and 2000K respectively. A zero pressure is assumed for all our MC simulations. As a consequence, Helmholtz energy functions are strictly equal to Gibbs energy functions. In the TI method, a hybrid potential $U_{hybrid}(\lambda, r)$ is defined as a linear combination of $U_{ref.}(r)$ and $U_{MEAM}(r)$ which are respectively the reference potential of known absolute free energy and the MEAM-2NN interatomic potential: $U_{hybrid}(\lambda, r) = (1-\lambda)\cdot U_{ref.}(r) + \lambda \cdot U_{MEAM}(r)$. The λ parameter modulates the influence of each interatomic potential during the simulation. It is demonstrated elsewhere[10] that the Gibbs energy *G* of the considered solution is then evaluated using the following equation:

$$G = G_{ref.} + \int_0^1 \left\langle U_{MEAM}(r) - U_{ref.}(r) \right\rangle_\lambda d\lambda \qquad (7.3)$$

The average values of $\left\langle U_{MEAM}(r) - U_{ref.}(r) \right\rangle_\lambda$ are obtained from distinct MC simulations. The integrand in eq. 7.3 represents the work needed to bring the supercell from an original state defined by the reference potential to a final state defined by the MEAM-2NN. The Lennard-Jones (LJ) fluid and the Einstein crystal are used as references for liquid and solid calculations respectively. The TI method implemented for the liquid phase is presented in detail in a prior work.[13] It is to be noted that the exact same LJ parameters are used for the Al-Zr liquid reference as in the previously quoted work, *i.e.* $\varepsilon = 0.12eV$ and $\sigma = 2.37\text{Å}$. This set of parameters ensures that the liquid supercell stays in a single-phase region as the hybrid potential evolves from a pure LJ fluid potential to a pure MEAM-2NN potential. For the simulations performed in the solid state, the Einstein potential $U_{Einstein}$ is used:

$$U_{Einstein} = \sum_i \left(\alpha_i \left(r_i - r_{i,ref.} \right) + u_i^0 \right) \qquad (7.4)$$

with the α spring constant for Al and Zr being equal to $\alpha_{Al} = 12.8 eV/Å^2$ and $\alpha_{Zr} = 13.0 eV/Å^2$. The ground state reference energy u_i^0 in eq. 7.4 is set to $u_{Al}^0 = -3eV$ and $u_{Zr}^0 = -6eV$. It is

important to mention that the amplitude of these parameters has no influence on the final evaluation of the Gibbs energy of the various structures studied in our work. The following equation of state of the Einstein crystal is used to evaluate the Gibbs energy of a pure solid structure as given by Los and Pellenq:[12]

$$\frac{G_{Einstein,i}}{k_B T \cdot N_{tot.}} = \frac{u_i^0}{k_B T} + 3\ln\left(\lambda_{dB,i}\right) - \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha_i}\right) - \frac{1}{N_{tot.}}\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{N_{tot.}\alpha_i}{2\pi k_B T}\right) + \ln\left(\frac{V_{tot.}}{N_{tot.}}\right)\right] \tag{7.5}$$

where $\lambda_{dB,i}$ is the *de Broglie* thermal wavelength of species *i*, and $N_{tot.}$ and $V_{tot.}$ are the total number of atoms and the total volume of the considered supercell. For solid mixtures modeled by the Einstein crystal of eq. 7.4, we assume that the total Gibbs energy of the mixture is expressed as follows:

$$\frac{G_{Einstein,mixture}}{k_B T \cdot N_{tot.}} = \underbrace{\sum_i \left[X_i \cdot \left(\frac{G_{Einstein,i}}{k_B T \cdot N_{tot.}}\right)\right]}_{\text{pure elements contribution}} + \underbrace{\sum_i \left[X_i \ln\left(X_i\right)\right]}_{\text{ideal mixing contribution}} \tag{7.6}$$

According to eq. 7.6, the total Gibbs energy of an Einstein solid mixture is the summation of the independent contributions of each species *i* (eq. 7.5) weighted by their molar fraction X_i and of the ideal configurational entropy of mixing (second summation in eq. 7.6). This hypothesis originates from the consideration of the following chemical reaction between Al-FCC and Zr-FCC occurring at constant volume V_0 and temperature T_0:

$$X_{Al} \cdot Al(V_0, T_0) + X_{Zr} \cdot Zr\left(V_0, T_0\right) \rightarrow \left(Al, Zr\right)\left(V_0, T_0\right) \tag{7.7}$$

With

$$\frac{\Delta G}{k_B T \cdot N_{tot.}} = \sum_i \left[X_i \ln\left(X_i\right)\right] \tag{7.8}$$

In the Einstein crystal potential defined in eq. 7.4, each atom vibrates independently. There are therefore no internal energetic effects upon mixing, *i.e.* $\Delta H / N_{tot.} = 0$ for the chemical reaction defined in eq. 7.7. Moreover, the presence of both chemical Long Range Order (LRO) and short range order is not considered in this potential. It implies that if atomic permutations are allowed in the course of a MC simulation, the Einstein crystal potential will induce a nil rejection probability. For $\lambda = 0$ (Pure Einstein potential), all possible permutations will be allowed,

resulting in the formation of a completely disordered structure for sufficiently long MC simulations. This justifies the presence of the ideal entropy of mixing contribution in eq. 7.8.

As in the previous studies[11-13] devoted to the determination of the complete Gibbs energy function of solid and liquid structures using the TI method, a supercell of at least 500 atoms, depending on the original studied structure, is employed in each MC/MD simulation. Michelon and Antonelli[11] mentioned that this supercell size is large enough to avoid energetic periodicity artefacts in the TI calculations. Finally, a radial cutoff distance of 5Å is used in our work as in our previous study on Cu-Zr melts.[13]

7.5 TI method applied to pure Al-FCC and Zr-FCC at 300K and 10K

In order to validate the implementation of the TI method for solid structures, the ability of the selected MEAM interatomic potentials of pure Al and pure Zr to describe precisely their energetic behavior and the accuracy of the resulting thermodynamic properties calculated from the TI method, we have applied our procedure to the evaluation of the absolute entropy at 300K for pure Al and pure Zr in the FCC structure. Results of the calculations are presented in Table 7-4 in which $I = \int_0^1 \left\langle U_{MEAM} - U_{ref.} \right\rangle_\lambda d\lambda$. The first important evidence presented in this table is the systematic overestimation of the absolute entropy using our approach in comparison with the assessed values proposed by Dinsdale.[58] This systematic overestimation of the absolute entropy can be explained by the fact that MC simulations performed in this study are carried out by using classical statistical mechanics, *i.e.* assuming that the considered phase behave classically. At temperatures below the Debye Temperature θ_D or equivalently below the Einstein temperature θ_E, this hypothesis is not justified as the vibrational kinetic energy, $E = (3/2)k_B T$, becomes smaller than $\hbar\omega$. Under these conditions, the occurrence probability of an atom displacement or jump defined in the Monte Carlo algorithm should lead to a probability distribution different from the Boltzmann distribution. Yoon *et al.*[59] have proposed a strategy to adapt MC simulations at low temperatures to account for quantum effects in Lennard-Jones fluids. As a direct consequence of running classical MC simulations, the entropy at 300K is overestimated in comparison with the entropy value predicted by the Debye or the Einstein model which take into

consideration quantum effects. In typical classical MD or MC simulations, the heat capacity value at 0K is very close to 3R as predicted by the Dulong-Petit rule and almost constant up to room temperature. The correction term of the enthalpy $\Delta h_{correction}$ is estimated to be:

$$\Delta h_{correction} \equiv h_{MEAM}^{0\to 300K} - h_{Einstein}^{0\to 300K} = \int_{T=0}^{300K} \left(c_{P,MEAM} - c_{P,Einstein} \right) dT \tag{7.9}$$

With

$$c_{P,MEAM} \approx 3R \tag{7.10}$$

$$c_{P,Einstein} = 3R\left(\left(\theta_E / T \right)^2 \exp\left(\theta_E / T \right) \right) \Big/ \left(\exp\left(\theta_E / T \right) - 1 \right)^2 \tag{7.11}$$

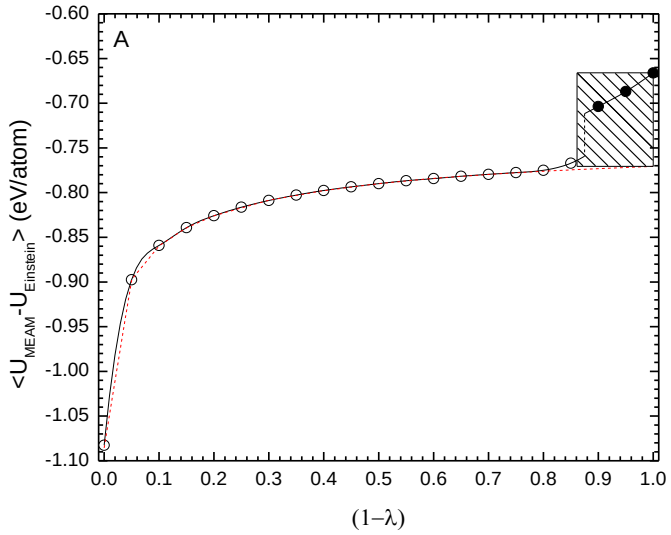
It is possible to estimate from eqs. (7-9)-(7-11) the magnitude of the overestimation of the absolute entropy for both Al-FCC and Zr-FCC:

$$\Delta s = \frac{-\Delta h_{correction}}{T} \tag{7.12}$$

Using an Einstein temperature of 227K for Zr-FCC[60] and of 240K for Al-FCC,[61] an overestimation of $\Delta s_{Zr} = 8.3\, J/\left(mol \cdot K \right)$ for Zr-FCC and of $\Delta s_{Al} = 8.7\, J/\left(mol \cdot K \right)$ for Al-FCC respectively are calculated using eqs. (7-9-7-12). Corrected absolute entropy values denoted as $s_{Corrected}$ are also presented in Table 7-4. According to our results, the corrected entropy value for Zr-FCC is in good agreement with the proposed value of Dinsdale[58] while the corrected entropy value for Al-FCC appears to be slightly underestimated in comparison with the assessment of this author. The impact of the selection of the MEAM interatomic potential parameters used to define the energetic behavior for Al on the entropy evaluation can be seen in Table 7-4. The comparison of the absolute entropy of Al-FCC calculated from the MEAM interatomic potential parameterization of Lee *et al.*[62] and of Jelinek *et al.*[50] provides a good estimation of the absolute entropy error induced by the uncertainty regarding the potential parameterization procedure. The rigorous error analysis used to evaluate the absolute error of the calculated entropy for Al-FCC using the potential of Lee *et al.*[62] presented in Table 7-4 can be found in the supplementary material of this work.[57] The same error amplitude is expected for all our entropy calculations throughout this work.

To confirm the necessity of correcting classical MC or MD simulations to take quantum effects at low temperature into account, TI method simulations are also performed in our work for Al-FCC and Zr-FCC at 10K. The results of these simulations are presented in Table 7-5. By applying the TI method at 10K, negative entropy values are calculated for both structures as shown in Table 7-5. The quantum energetic correction $h_{quantic}$ indirectly determined by assuming that the absolute entropy at 10K should be equal to 0 is given in Table 7-5 for both structures. At 10K, the absolute enthalpy of the structure is not accurately determined and has a major impact on the evaluation of the absolute entropy of the solid structure. Another striking example of the non-negligible uncertainty induced by the omission of quantum effects at low temperatures in the evaluation of the enthalpy of a structure and its resulting absolute entropy using the TI method can be found in the supplementary material of this work.[57]

7.6 TI method applied to the Al_3Zr-$L1_2$, the $AlZr$-$L1_0$ and the $AlZr_3$-$L1_2$ structures at 300K



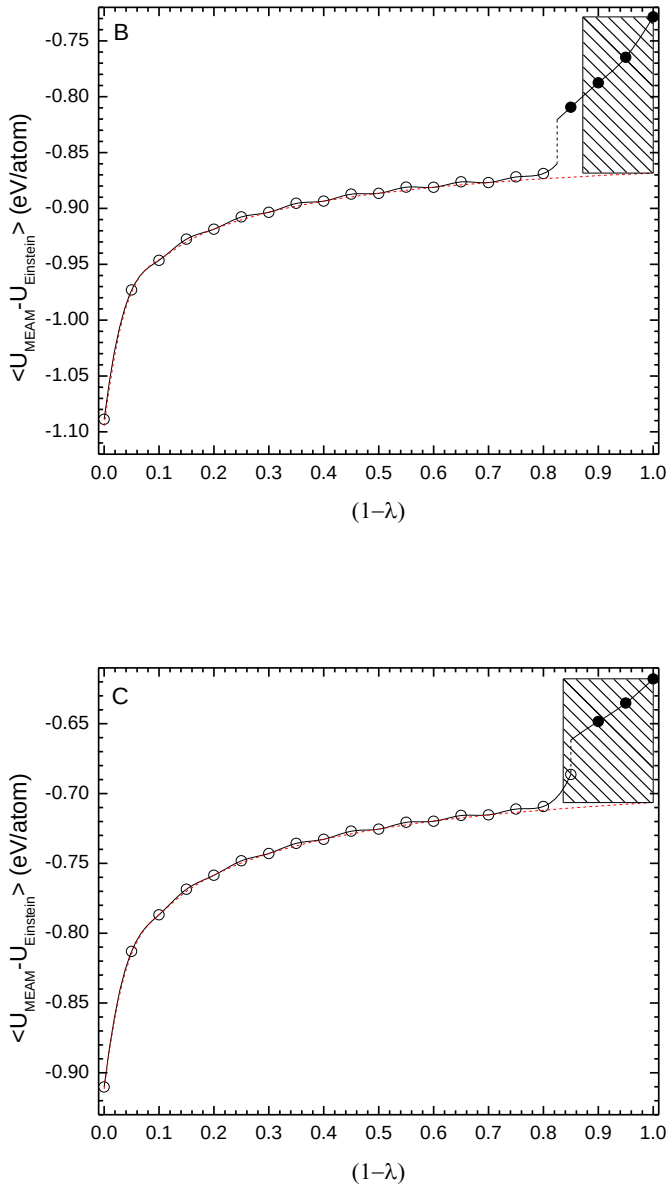


Figure 7-1: Evolution of the integrand $\int_0^1 \left\langle U_{MEAM} - U_{ref.} \right\rangle_\lambda d\lambda$ used in the TI method as a function of $(1-\lambda)$ for A) Al_3Zr-$L1_2$, B) $AlZr$-$L1_0$ and C) $AlZr_3$-$L1_2$ performed at 300K. Open and filled circles represent simulations performed in ordered and disordered structures respectively. The solid and dashed lines represent cubic spline interpolations of the TI method results obtained from MC simulations performed by allowing atomic displacement and permutations (solid lines)

and atomic displacements only (dashed lines) respectively. The dashed square regions illustrate the Gibbs energy $\left(-T\Delta s_{ideal}\right)$ needed to completely randomize the various ordered structures.

The TI method is used in this work to estimate the molar entropy of formation $\Delta s_{formation}$ of the FCC ordered structures (Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$) referred to the absolute entropy of Al-FCC and Zr-FCC calculated in Section 7.5. As it was pointed out previously, there is a systematic overestimation of the absolute entropy when the TI method is implemented in a classical MC procedure scheme. The Einstein temperature of both Al-FCC and Zr-FCC being close, a similar entropy overestimation is evaluated for both structures. By supposing that the Einstein temperature of Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$ are close to both reported values for Al-FCC and Zr-FCC (or equivalently assuming that excess heat capacity for each structure is negligible, *i.e.* that the Kopp-Neumann rule is applicable), the entropy overestimation is completely cancelled out in the evaluation of the entropy of formation of the ordered structures. In all calculations performed in this section, uncorrected absolute entropy values determined from TI method simulations and presented in Table 7-6 are used to calculate the various molar entropy of formation $\Delta s_{formation}$ of the previously quoted stoichiometric compounds.

Fig. 7-1 shows the evolution of the integrand $\int_0^1 \left\langle U_{MEAM} - U_{ref.} \right\rangle_\lambda d\lambda$ of eq. 7.3 used to evaluate the Gibbs energy of the Al_3Zr-$L1_2$, the $AlZr$-$L1_0$ and the $AlZr_3$-$L1_2$ structures respectively using the Einstein crystal reference. The linear modulation of λ as a function of the MC time induces a continuous decaying of the Einstein model influence at the expense of the MEAM potential in the mixed potential used in the TI method to evaluate the stability of the structure for given equilibrium conditions. The inability of the Einstein potential to account for both LRO and SRO leads to an artificial order/disorder transition as a function of λ. The presence of an artificial order/disorder transition induced by the TI method when the Einstein crystal is used as the reference is clear from the results presented in Fig. 7-1. For each structure, we have estimated the value of $\left(1-\lambda\right)$ above which LRO disappears based on the discontinuity observed in the TI simulation results presented in Fig. 7-1. Simulations performed for ordered and disordered structures are presented as open and filled circles respectively in Fig. 7-1. A cubic

spline interpolation technique is used to model the evolution of the integrand as function of $(1-\lambda)$ for the ordered and for the disordered simulations separately. The discontinuities in the evolution of the integrand presented in Fig. 7-1 are also used to estimate the enthalpy variation of the order/disorder transition $(\Delta h_{O/D})_{TI}$ for each structure. Resulting $(\Delta h_{O/D})_{TI}$ values are presented in Table 7-6 and are compared to the predicted values of the FCC CVM model in the tetrahedron approximation parameterized in Section 7.9.2.

The vibrational entropy of mixing $\Delta s_{vib.,\,ideal}$ of each structure is evaluated using the TI method by allowing atom displacements only in the course of the various MC simulations without any possible permutation. At low temperature, excess electronic contributions upon mixing $\Delta s_{electronic}$ are negligible as the evolution of the density of states at the Fermi level in a given mixture as a function of its composition is nearly linear in purely metallic systems.[18, 63-65] It implies that only vibrational effects account for the excess entropy of the system when atomic permutations are not allowed. It should also be pointed out that the CVM model in the tetrahedron approximation parameterized in Section 7.9.2 for the Al-Zr FCC solution predicts a configurational entropy of mixing for each FCC ordered structure to be equal to 0 at 300K. This prediction is also corroborated by the fact that no atomic permutation is observed for these stoichiometric compounds (starting from perfectly ordered structure) in this range of temperature when MC simulations are performed using the pure MEAM-2NN interatomic potential to evaluate the cohesive energy of the system. As a direct consequence, the calculated entropy of formation $\Delta s_{formation}$ of the various stoichiometric compounds presented in Table 7-6 and evaluated using simulations where both atom displacements and permutations are allowed should be equal to $\Delta s_{vib.,\,ideal}$. The vibrational entropy of mixing $\Delta s_{vib.,\,ideal}$ for each structure calculated using this approach is presented in Table 7-7.

As it can be concluded from a careful analysis of Table 7-7, there is clear difference between $\Delta s_{vib.,\,ideal}$ and $\Delta s_{formation}$ for each studied structure evaluated in separate simulations as described previously. A potential explanation of this difference can be found in Fig. 7-1. The impact of allowing atomic permutations in the course of our MC simulations when performing the TI method using the Einstein crystal reference potential is clearly defined in Fig. 7-1. The

dashed boxes in Fig. 7-1 represent the Gibbs energy $\left(\Delta g_{random}\right)$ to completely randomize the ordered structures. This energetic cost is simply calculated from the ideal configurational entropy of mixing, *i.e.* $\Delta g_{random} = RT\left(\sum_{i=Al,Zr} X_i \cdot \ln X_i\right)$. Each box in Fig. 7-1 is drawn using the following procedure: i) We determine the value $\left\langle U_{MEAM} - U_{Einstein}\right\rangle_{\lambda=0}$ for the ordered structure obtained without allowing atomic permutations (dashed lines at $\lambda = 0$ when only atomic vibrations are allowed) ; and ii) Using $\left\langle U_{MEAM} - U_{Einstein}\right\rangle_{\lambda=0}$ for the MC simulations where both atomic permutations and displacements are allowed, *i.e.* the value for the completely disordered structure, we calculate L_λ, the characteristic box length, that induces an energetic integral equals to Δg_{random}. As mentioned previously, the configurational entropy of mixing at 300K for these structures is equal to 0. The small energetic contributions of the integrand of eq. 7.3 in the various FCC solid structures not compensated by the ideal entropy of mixing (shaded boxes) when permutations are allowed are therefore associated to vibrational-configurational coupled entropy contributions induced by chemical alloying effects. In other words, the vibration of each atom described by the Einstein model does not consider the potential effect of the chemical surrounding. This result suggests that the vibrational entropy of mixing should be, to some extent, a function of the configuration of the solution.

Vibrational entropy of mixing calculated by Clouet *et al.*[16] using the calculation of the phonon DOS in the linear-response theory framework and by Liu *et al.*[66] calculated by first principles methods employing supercell calculations and the transferable-force-constant approach are also provided in Table 7-7. According to this table, there are noticeable differences in the evaluation of the vibrational entropy of mixing using the TI method in comparison with the predicted values based on the phonon DOS calculations enounced previously. Using the high-temperature expression of the free energy of the Debye model expressed as follows:

$$G_{vib.}^{Debye} = RT\left(-1+3\cdot\ln\left(\theta_D/T\right)\right) \tag{7.13}$$

we can estimate a thermal Debye temperature for each structure presented in Table 7-7 that reproduces the calculated total vibrational entropy of mixing $\Delta s_{vib.,total}$ obtained in our work using the TI method. Experimental Debye temperatures of $\theta_D^{Al} = 431K$ for Al and of

$\theta_D^{Zr} = 299K$ for Zr are used respectively, as reported by Clouet *et al.*,[16] in order to calculate the thermal Debye temperature of each structure presented in Table 7-7. The estimated thermal Debye temperature of 406K for the Al_3Zr-$L1_2$ structure using the proposed estimation technique is corroborated by the experimental Debye temperature for $AlZr_3$-$D0_{23}$ indirectly evaluated by Fisher *et al.*[67] using resistivity measurements. The other experimental Debye temperature for Al_3Zr-$D0_{23}$ reported by Nakamura and Kimura[68] evaluated from the average speed of sound velocity in this structure appears to be unusually high as explained by Fisher *et al.*[67] Another evidence of the potential overestimation of the Debye temperature given by Nakamura and Kimura[68] using elastic constants is the strong departure from the Kopp-Neumann rule expressed as follows:

$$\theta_D\left(Al_{1-X_{Zr}}Zr_{X_{Zr}}\right)_{Kopp-Neumann} = \left(X_{Zr}\cdot\left(\theta_D^{Zr}\right)^{-3} + \left(1-X_{Zr}\right)\cdot\left(\theta_D^{Al}\right)^{-3}\right)^{-1/3} \tag{7.14}$$

As explained by Grimvall,[69] the Kopp-Neumann rule generally fails when: i) important non-vibrational contributions such as magnetic contributions are present, ii) the temperature is well below the Debye temperature θ_D of one of the components, or iii) there are large anharmonic effects in one or both of the components. In the present case, an unusual large deviation from the Kopp-Neumann rule for Al_3Zr-$L1_2$ cannot be justified based on one of the previously quoted reasons. The other thermal Debye temperatures evaluated from our simulations results presented in Table 7-7 are also deviating only slightly from the Kopp-Neumann rule.

7.7 TI method applied to the Al-Zr liquid phase at 2000K

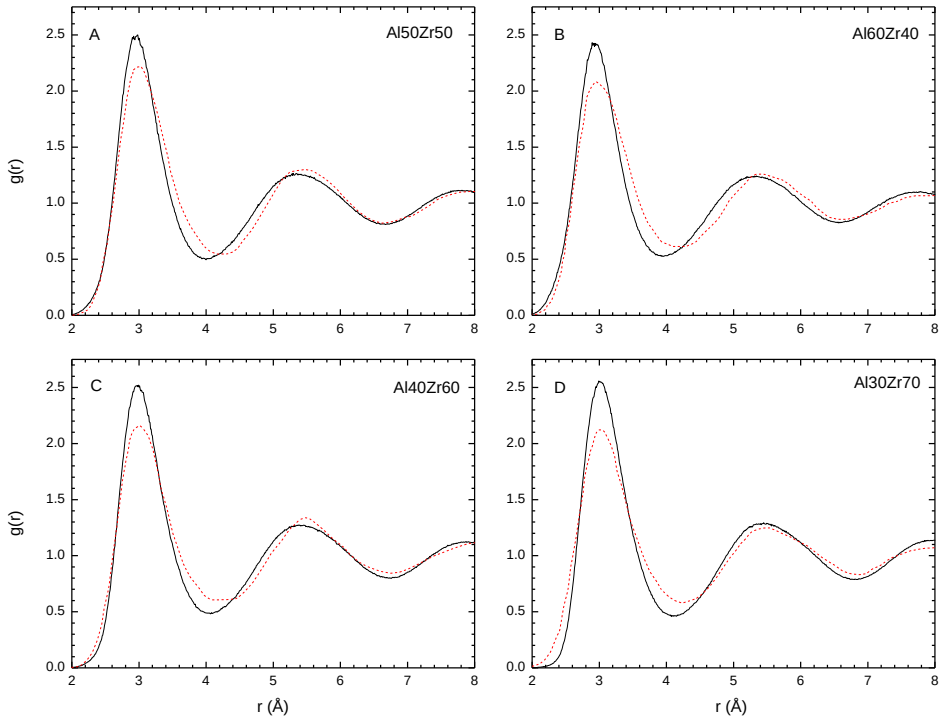


Figure 7-2: Comparison between total radial distribution functions of liquid Al-Zr melts at 2000K obtained from our MC simulations (solid lines) and from the AIMD simulations of Wang *et al.*[20] (dashed lines) for 4 different compositions: A) $Al_{50}Zr_{50}$, B) $Al_{60}Zr_{40}$, C) $Al_{40}Zr_{60}$, and D) $Al_{30}Zr_{70}$ ($Al_{0.333}Zr_{0.667}$ in the study of Wang *et al.*[20])

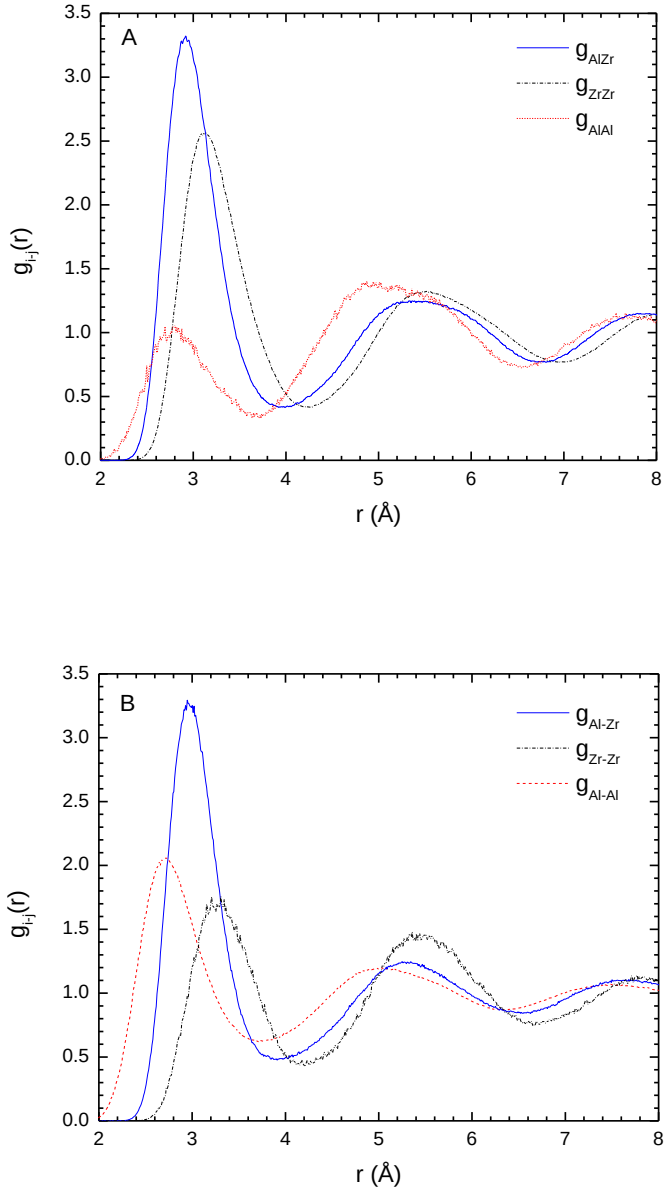


Figure 7-3: Partial radial distribution functions of A) an $Al_{20}Zr_{80}$ melt, and B) an $Al_{80}Zr_{20}$ melt at 2000K obtained from our MC-NPT simulations.

To estimate liquidus temperatures from our proposed *in silico* method, the TI method needs to be applied to the liquid phase as in the work presented by Harvey *et al.*[13] This procedure allows the precise evaluation of the Gibbs energy of the Al-Zr liquid solution for its entire range of composition and provides all thermodynamic data needed to parameterize the MQMPA model. Results of our simulations are summarized in Table 7-8. Enthalpy values along with

atomic densities presented in Table 7-8 and needed to evaluate the Gibbs energy of the liquid solution are obtained from preliminary classical MC simulations performed in the NPT-ensemble.

According to the results presented in Table 7-8, the absolute entropy of pure liquid Al at 2000K is in good agreement with the assessed value of Dinsdale[58] while the absolute entropy of pure liquid Zr is underestimated by 10% in comparison with the assessed value of the same author. Even though the absolute entropy for Zr-liq. at 2000K calculated from the TI method presented in Table 7-8 is close to the value for Zr-BCC presented by Dinsdale, both the radial distribution function and the equilibrium atomic volume obtained from our MC simulations in the NPT-ensemble confirmed that the Zr supercell used in our simulations is effectively in a liquid state. The underestimation of both the HCP-to-BCC heat of transition and the heat of fusion presented by Kim *et al.*[70] regarding the parameterization of the Zr MEAM interatomic potential used in our work partly explain the absolute entropy discrepancy of this structure with the data of Dinsdale. We acknowledge that the MEAM interatomic potential for Zr allows the possibility of predicting the absolute entropy within an accuracy of 10% using the TI method in this specific case. The main objective of the present study being to evaluate the mixing properties of the liquid phase in order to parameterize a thermodynamic model for this mixture, absolute entropy and enthalpy values presented in Table 7-8 are not considered in the definition of the standard Gibbs energy of the pure substances. The evolution of the molar enthalpy of mixing $\Delta h_{mix.}$ as a function of the composition for the liquid phase calculated from our simulations and presented in Table 7-8 is corroborated by several experimental investigations[30-32] for Al-rich compositions.

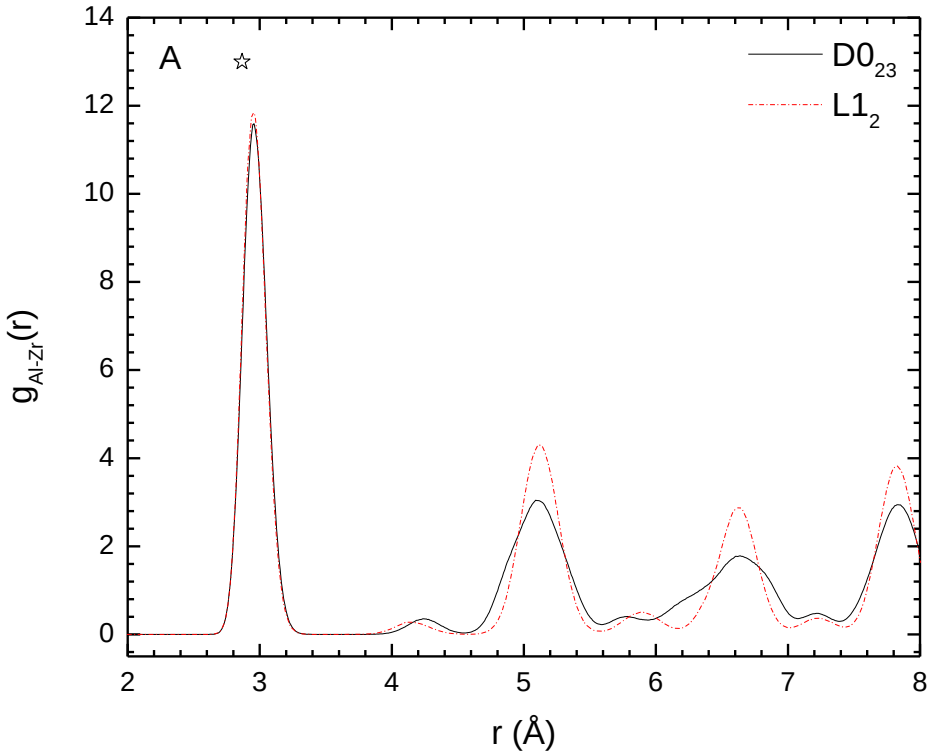
A recent *ab initio* molecular dynamics (AIMD) study of Al-Zr melts performed by Wang *et al.*[20] provides a comparison basis to judge the predictive ability, in the liquid state, of the Al-Zr MEAM interatomic potential parameterized in our work. As presented in Fig. 7-2, the position of the first peak in each radial distribution function (RDF) is in good agreement for both studies. The overestimation of the amplitude of the first peak in our MC/MD simulations is believed to origin from the interatomic potential of Zr as presented in the supplementary material of this work.[57] The major difference between the two studies is the width of the first peak which is larger for AIMD simulations. As a direct consequence, total coordination numbers of the AIMD

simulations of Wang *et al.*[20] are higher than the one obtained in our simulations. As an example, a total coordination number of 12.2 is calculated from the integration of the RDF obtained in our work for the $Al_{50}Zr_{50}$ melt at 2000K. Assuming the same atomic density for the AIMD simulations of Wang *et al.*[20] as the one obtained in our work and presented in Table 7-8, a total coordination number of 14.2 is estimated from their RDF. No structural experimental data were found for Al-Zr melts to corroborate these results. There are other supporting evidences that tend to favor the lower total coordination number found in our work. As it is experimentally validated for many metallic elements[71] and binary alloys in the literature, the internal structure of metallic liquids, deeply undercooled melts and glasses is strongly correlated to their original solid compacity. The *strukturbericht* of AlZr being the same as for NiZr, *i.e.* B33, it is reasonable to compare the total coordination number of an $Al_{50}Zr_{50}$ melt with the experimental total coordination number of a $Ni_{50}Zr_{50}$ glass which varies between 10.9 and 12.3 respectively as given by Liu *et al.*[72] using an extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) probe and by Fukunaga *et al.*[73] using neutron diffraction.

Partial radial distribution functions (PRDF) of an $Al_{20}Zr_{80}$ melt obtained from our MC-NPT simulations at 2000K are presented in Fig. 7-3A. In a previous work,[13] the potential presence of a second-nearest-neighbour peak higher than the first-nearest-neighbour (1NN) peak in the g_{Zr-Zr} PRDF predicted by Jakse and Pasturel[74] from AIMD simulations for a $Cu_{80}Zr_{20}$ melt could not be reproduced using the MEAM interatomic potentials proposed by Kim and Lee.[75] Harvey *et al.*[13] mentioned that a large negative value for the Cu-Zr interaction in the MEAM-2NN formalism is needed in order to reproduce this effect, resulting in an unrealistically negative enthalpy of mixing for CuZr melts in comparison with the experimental data found in the literature. Fig. 7-3A provides new evidences regarding the possibility of observing this effect in MD/MC simulations performed using the MEAM-2NN formalism. In the Zr-rich side of the Al-Zr system, the Al-Zr 1NN-binding energy is so high in comparison with the Al-Al 1NN-binding energy that the probability of finding two Al solute atoms as first nearest neighbours is greatly reduced compared to an ideal mixture. The magnitude of the Al-Zr binding energy being higher than for Cu-Zr, it explains the noticeably more negative enthalpy of mixing for Al-Zr melts in comparison with Cu-Zr melts. For Al-rich melts, this effect could not be observed in our MC simulations as presented in Fig. 7-3B for an $Al_{80}Zr_{20}$ melt. The relatively high Zr-Zr binding

energy in comparison with the Al-Al interaction leads to a g_{Zr-Zr} PRDF for which the 1NN-peak is higher than the second-nearest-neighbour peak. It would be interesting to study Al-rich Al-Ni melts using the MEAM-2NN formalism as this phenomenon is observed experimentally in $Al_{80}Ni_{20}$ melts as presented by Maret *et al.*[76] Previous EAM studies[77, 78] do not predict a higher second-nearest-neighbour peak, while the AIMD simulations of Jakse *et al.*[79] slightly overestimate this phenomenon.

7.8 Relative stability of the Al_3Zr-$D0_{23}$ and the Al_3Zr-$L1_2$ structures



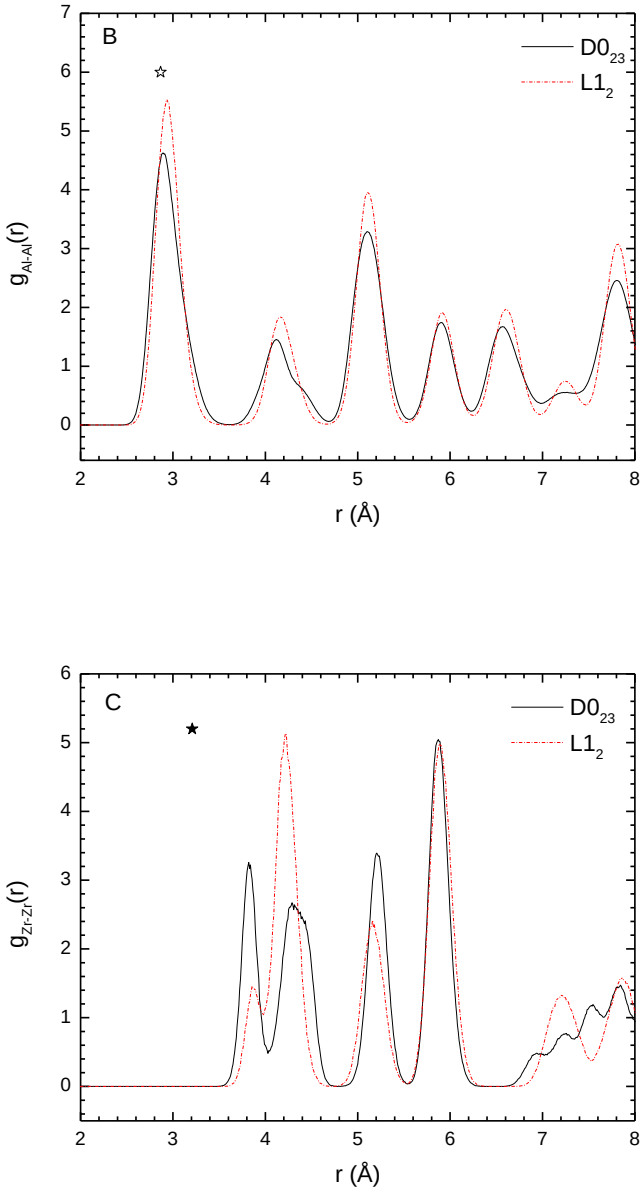


Figure 7-4: Partial radial distribution functions of Al_3Zr-$D0_{23}$ (solid lines) and of Al_3Zr-$L1_2$ (dashed and dotted lines) : a) $g_{Al-Zr}(r)$, b) $g_{Al-Al}(r)$, and c) $g_{Zr-Zr}(r)$ obtained from our MC simulations (NPT-ensemble) at 300K. Stars represent the first nearest neighbor distance in the equilibrated Al-FCC (open stars) and in the Zr-FCC (filled star) structure respectively at room temperature obtained from our MC/MD simulations.

The thermodynamic assessment of the Al-Zr system is performed in our work with emphasis on reproducing liquidus and solidus experimental data available in the Al-rich side of the system where Al_3Zr-$D0_{23}$ saturates both the FCC and the liquid solution.[35] The enthalpy of formation of Al_3Zr-$D0_{23}$ presented in Table 7-3 is slightly more negative when compared to the Al_3Zr-$L1_2$ structure. The resulting ground state stability of the $D0_{23}$ structure over the $L1_2$ structure is supported by *ab initio* calculations reported in the literature.[14-17, 21, 80] The difference in lattice stability between these two structures is however more pronounced according to *ab initio* calculations in comparison with our calculations as presented in Table 7-3. Two limitations related to our MC/MD simulations performed using MEAM interatomic potentials to describe the energetic behavior of the studied structures are identified to be at the origin of the underestimation of the lattice stability of the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure. Amador *et al.*[15] originally explained how the c/a ratio of the $D0_{23}$ tetragonal structure needs to be relaxed in *ab initio* calculations in comparison with the experimental ratio, as well as the cell-internal displacements of the Al and Zr atoms, in order to optimize its internal energy. Full potential LMTO calculations of Amador *et al.*[15] did not predict a relative stabilization of the $D0_{23}$ structure over the $L1_2$ structure after the c/a ratio relaxation, which is contradicted by the first-principle calculations of Colinet and Pasturel.[80] Both studies however confirm that the $D0_{23}$ structure is the stable structure when it is allowed to fully relax. Our MD/MC simulations performed in the NPT-ensemble did not increase significantly the stability of the $D0_{23}$ structure over the $L1_2$ structure, even after performing a full relaxation of the structure by optimizing the *c/a* ratio and by allowing full Al and Zr atom displacements.

PRDF obtained from our MC/MD simulations presented in Fig. 7-4 provides explanations about the similar lattice stability of the Al_3Zr-$L1_2$ structure and the $D0_{23}$ structure based on a pure structural point of view. The PRDF of both structures present Al-Al and Al-Zr as the only 1NN pair interactions in these structures. The Al-Zr 1NN-peak in the partial RDF presented in Fig. 7-4 appears at the same distance for both structures. For equivalent atomic densities, *i.e.* $\rho_{Al_3Zr-L1_2} = 0.0548\left(at./\overset{\circ}{A}^3\right)$ and $\rho_{Al_3Zr-D0_{23}} = 0.0549\left(at./\overset{\circ}{A}^3\right)$ respectively, the partial coordination number z_{Al-Zr} and z_{Zr-Al} of each structure defined as

$z_{i-j} = \left[4\pi \int_0^{r_{1nn}} r^2 \cdot g_{i-j}(r) \cdot \rho \cdot dr \right] \cdot X_j$ are equal to $z_{Al-Zr} = 4$ and $z_{Zr-Al} = 12$. The partial coordination number z_{Al-Al} calculated similarly is close to 8 in both cases. The small cohesive energy difference between both structures at 300K arises from the morphology of the Al-Al 1NN-peak presented in Fig. 7-4 which is wider and more centered around the equilibrium distance of pure Al-FCC for the $D0_{23}$ structure, making its cohesive energy slightly more negative than $L1_2$. As for the impact of the Zr-Zr second-nearest neighbor pairs, MC simulations performed in the NPT-ensemble at room temperature for Al_3Zr-$L1_2$ and Al_3Zr-$D0_{23}$ using cut-off distances between 3.5Å and 5Å show that there is virtually no impact of Zr-Zr second-nearest-neighbors on the resulting internal energy. It is also to be noted that the final *c/a* ratio obtained in our simulations for the $D0_{23}$ structure is equal to 4.15 which is between the ideal ratio of 4 and the experimental ratio of 4.32 given by Kematick and Franzen,[26] supporting the evidence that we are not able to distinguish clearly between a stacking, in the *z* direction, of 4 Al_3Zr-$L1_2$ unit cells and the $D0_{23}$ unit cell. These observations lead to the following assumptions:

i) The ground state of the $D0_{23}$ structure might be significantly different from that of the $L1_2$ structure, leading to inaccurate cohesive energy prediction from the Rose potential parameterized in our case for the $AlZr_3$-$L1_2$ structure.

ii) The MEAM formalism used in our work is based on the notion of screened atomic interactions. As pointed out by Lee *et al.*,[47] the screening function is based on a simple geometric construction. In the specific case of the Al-Zr system, this screening function might not be able to describe accurately the screening effects of all the different solid structures.

7.9 Thermodynamic modelling of the Al-Zr system using our *in silico* procedure

A major objective of the present work is to generate a set of fully consistent thermodynamic and structural data that can be used to parameterize a thermodynamic model describing the energetic behavior of solid and liquid solutions using a unique and universal set of MEAM-2NN interatomic potential parameters to describe all these condensed phases. Once binary interactions are parameterized in an adequate thermodynamic model, interpolation

techniques in multicomponent systems allow the possibility of predicting complex phase equilibria along with exploring a wide range of equilibrium conditions. The major advantage of such classical thermodynamic equilibrium calculations lies in the possibility to perform precise multi-phase calculations with a high degree of accuracy which is a unique feature if compared to actual *ab initio* calculations and other classical atomistic approaches. Thermodynamic models are flexible mathematical functions that can be finely tuned to reproduce, with a high degree of accuracy, available thermodynamic data. In contrast, purely theoretical calculations such as *ab initio* calculations are exact results and cannot be easily adapted to account for subtle chemical or electronic effects. The qualitative agreement usually encountered in such calculations induces errors that can drastically alter the resulting phase equilibrium. The following work is an effort to reduce the gap between fundamental physics and applied thermodynamics.

7.9.1 Parameterization of the Gibbs energy of the Al_3Zr-$D0_{23}$ stoichiometric compound

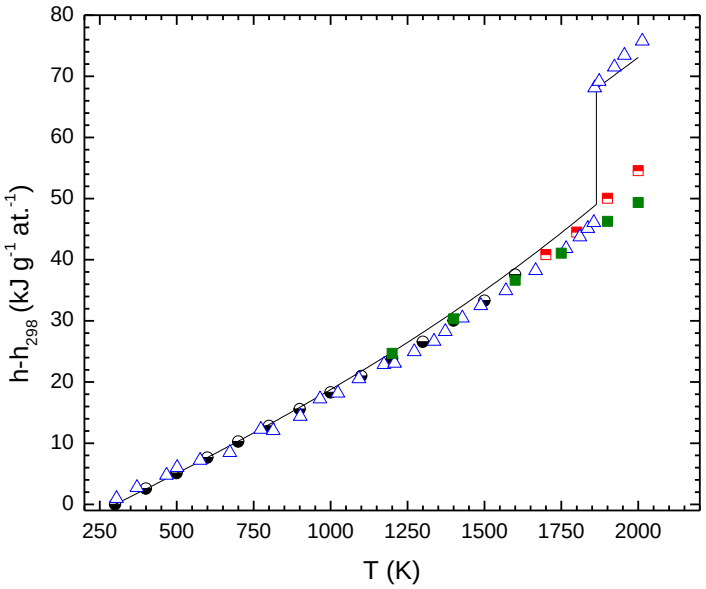


Figure 7-5: Calculated evolution of $h - h_{298}$ of Al_3Zr-$D0_{23}$ as a function of temperature. The half-filled circles and half-filled squares represent data obtained respectively from MD and MC simulations in the NPT-ensemble. MC simulations performed in the NPT-ensemble in which

atomic permutations are deactivated are presented as filled squares. Experimental data of Esin *et al.*[29] are presented as open triangles.

The standard molar Gibbs energy of the Al_3Zr-$D0_{23}$ compound $g^0_{Al_3Zr-D0_{23}}$ can be described, under the assumption that it is a perfectly ordered structure, as follows:

$$g^0_{Al_3Zr-D0_{23}}(T) = h_{Al_3Zr-D0_{23}} - T \cdot s_{Al_3Zr-D0_{23}} \tag{7.15a}$$

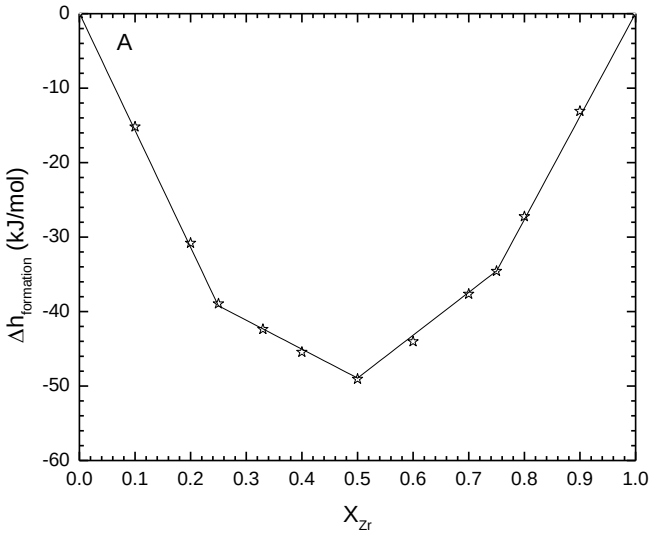
$$h_{Al_3Zr-D0_{23}} = \Delta h^0_{298,Al_3Zr-D0_{23}} + \int_{298}^{T} c_{P,Al_3Zr-D0_{23}}(T)\,dT \tag{7.15b}$$

$$s_{Al_3Zr-D0_{23}} = s^0_{298,Al_3Zr-D0_{23}} + \int_{298}^{T} \left(c_{P,Al_3Zr-D0_{23}}(T)/T \right) dT \tag{7.15c}$$

In eq. 7.15, $\Delta h^0_{298,Al_3Zr-D0_{23}}$, $s^0_{298,Al_3Zr-D0_{23}}$, and $c_{P,Al_3Zr-D0_{23}}(T)$ are the molar enthalpy of formation, the absolute molar entropy, and the molar heat capacity of Al_3Zr-$D0_{23}$ respectively. The molar heat capacity function $c_{P,Al_3Zr-D0_{23}}(T)$ of the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure is obtained by reproducing the variation of the molar enthalpy (referred to h_{298} its molar enthalpy at room temperature) as a function of temperature obtained from MD simulations performed in the NPT-ensemble using an expression of the form: $c_P(T) = A + BT^2$. The variation of $h - h_{298}$ as a function of temperature for the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure is presented in Fig. 7-5. The choice of the molar heat capacity expression can be justified by the rapid rise of the heat content close to the melting temperature of Al_3Zr-$D0_{23}$ induced by chemical disordering. The important chemical disordering effect prior to melting at high temperature can be clearly seen in Fig. 7-5 for the MC simulations performed in the NPT-ensemble by considering (half-filled squares) or not (filled-squares) Al/Zr atomic permutations. It is to be noted that no MD simulation data were obtained for the one-phase Al_3Zr-$D0_{23}$ equilibrium region above 1600K as local liquid regions appear in the supercell. Deactivating atom/vacancy permutations in the course of our MC simulations allowed us to calculate the internal energy of the $D0_{23}$ structure at higher temperatures. The absolute molar entropy of Al_3Zr-$D0_{23}$ derived from the Gibbs energy function presented in Table 7-9 is estimated by assuming the same entropy of formation as that of the Al_3Zr-$L1_2$ structure evaluated using the TI method (see Section 7.6).

Finally, the molar enthalpy of formation of the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure is set using the following approach. As it was explained previously, it is not possible to adequately predict the fine energetic difference between the $D0_{23}$ and the $L1_2$ structures. In order to generate a coherent set of thermodynamic parameters that reproduces all the experimental evidences of the Al-Zr system, it is decided to adjust the molar enthalpy of formation of Al_3Zr-$D0_{23}$ in our thermodynamic modelling using the available experimental liquidus data of Fink and Willey[35] and the melting temperature determined by McPherson and Hansen.[38] Thermodynamic equilibrium calculations performed using the molar Gibbs energy function of Al_3Zr-$D0_{23}$ (eq. 7.15) for which the thermodynamic parameters are presented in Table 7-9, along with the hermodynamic description of the liquid phase described in detail in Section 7.9.3, result in a melting temperature for this structure of 1862K which is in good agreement with the experimental value of 1850K given by McPherson and Hansen.[38] The resulting variation of the enthalpy for the $D0_{23} \rightarrow L_{12}$ phase transition is equal to $3.2\,kJ/mol$, also in close agreement with the *ab initio* values reported in the literature.

7.9.2 Parameterization of the CVM model in the tetrahedron approximation for the Al-Zr FCC solid solution



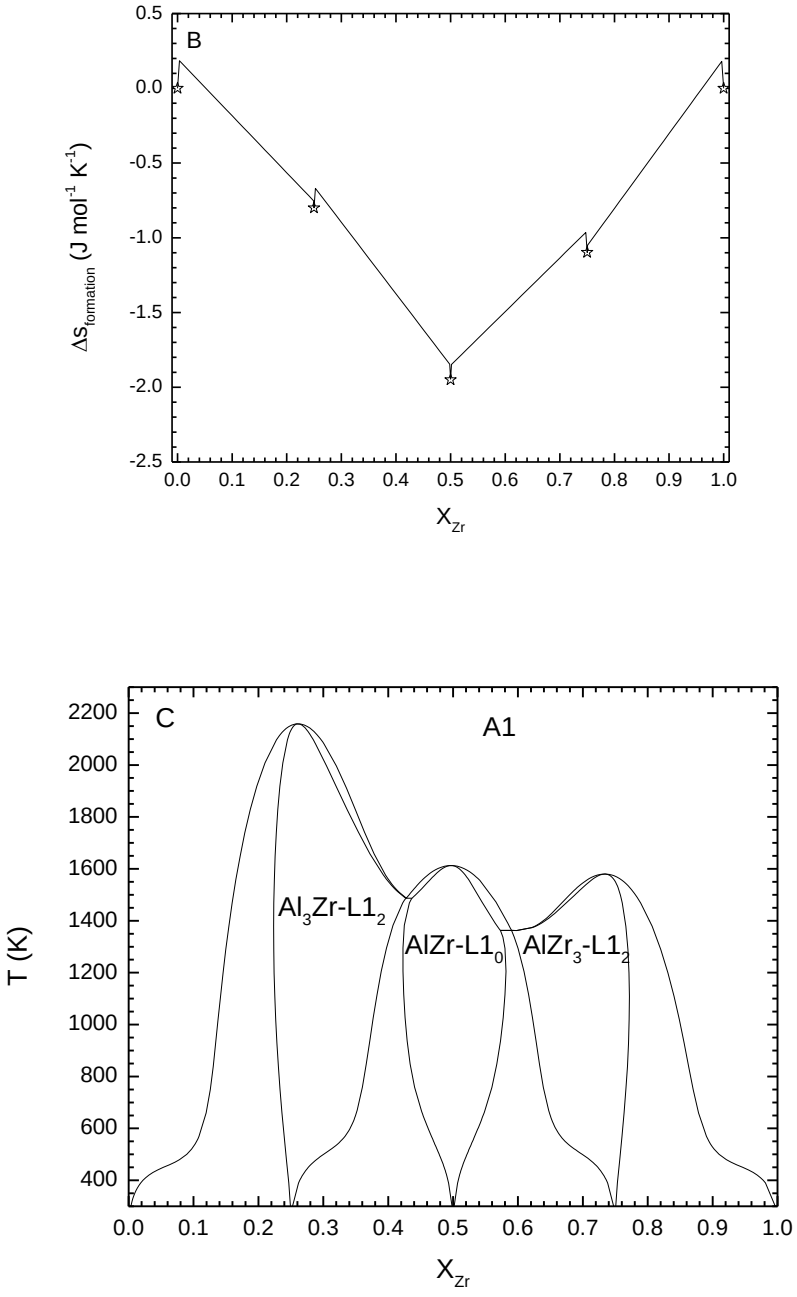


Figure 7-6: Calculated mixing thermodynamic properties of the Al-Zr FCC solid solution modeled by the original CVM in the tetrahedron approximation after adding a regular-like excess parameter to account for the elastic enthalpy needed to reach equilibrium volumes of the FCC solid solution as a function of composition from pure Al-FCC and Zr-FCC. The figure presents the evolution of A) the molar enthalpy of formation, B) the molar entropy of formation of the

FCC solid solution as a function of X_{Zr} at 300K, and C) the metastable Al-Zr FCC phase diagram. Stars symbols represent the mixing properties obtained from our MD/MC simulations.

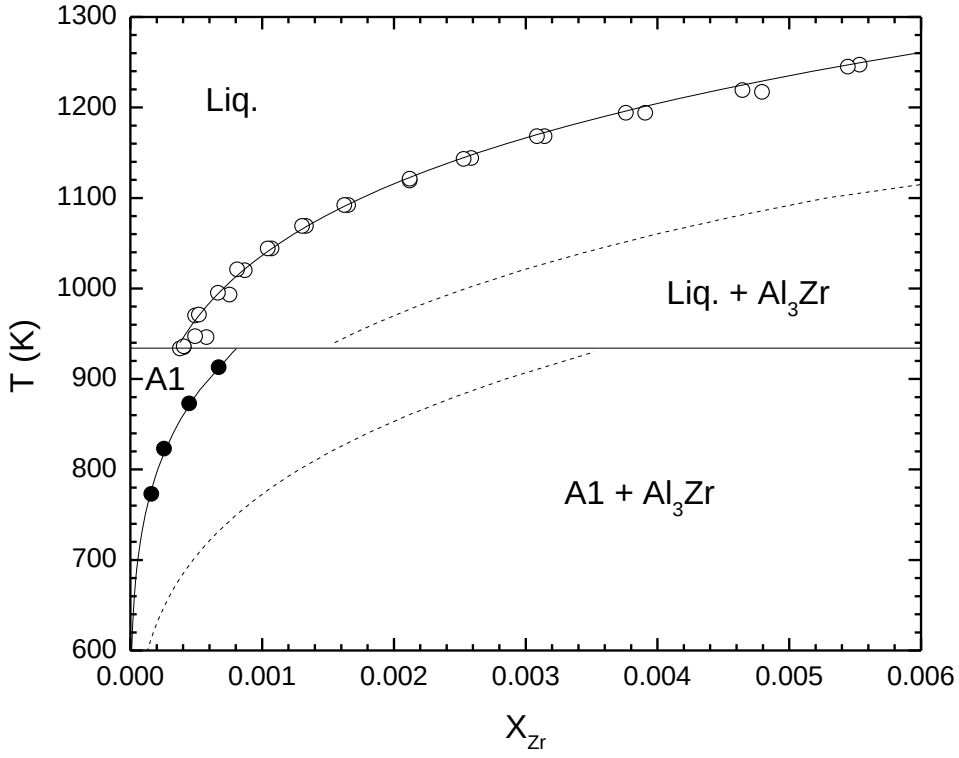


Figure 7-7: Calculated Al-rich side of the Al-Zr phase diagram after adding new configuration-dependent excess parameters to the FCC-CVM in the tetrahedron approximation. Solid and dashed lines are associated to phase equilibria involving the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure and the Al_3Zr-$L1_2$ structure respectively calculated from our thermodynamic assessment of the Al-Zr system. Solvus and liquidus data of Fink and Willey[35] are presented as filled and open circles respectively.

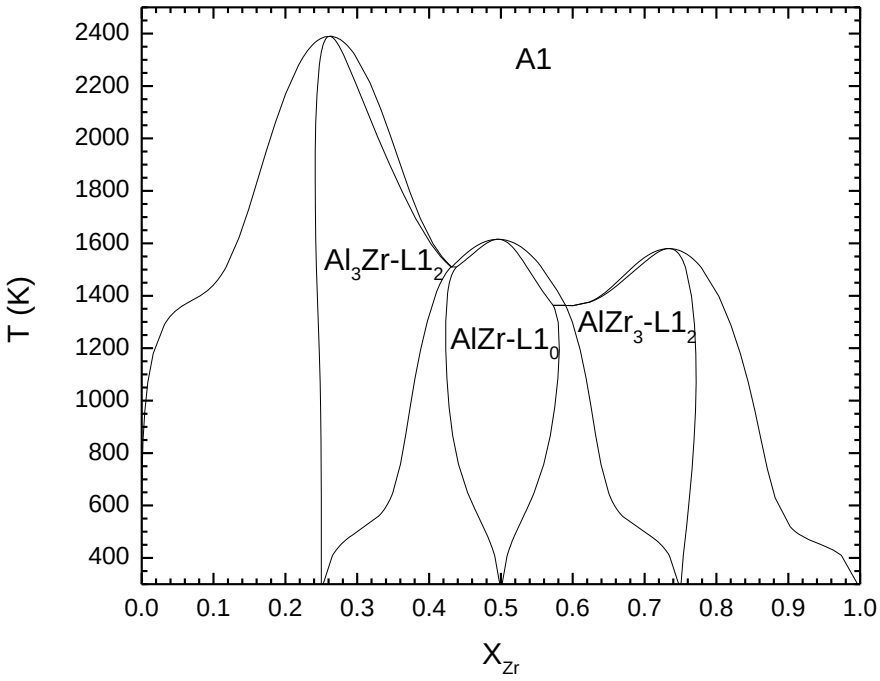


Figure 7-8: Calculated metastable Al-Zr FCC phase diagram after adding new configuration-dependent excess parameters to the FCC-CVM in the tetrahedron approximation.

The technological importance of the FCC solid solution in the Al-Zr system is well documented.[81] As reported by Colinet and Pasturel,[80] the precipitation of the matrix-coherent Al_3Zr-$L1_2$ intermetallic is preferable for structural applications in comparison with the Al_3Zr-$D0_{23}$ tetragonal structure which crystallizes at equilibrium. A better fundamental understanding of both the mechanical alloying and the precipitation during rapid solidification processes, at the origin of the presence of the Al_3Zr-$L1_2$ intermetallic in Al-Zr alloys, first lies in a good description of its energetic behavior using an adequate classical thermodynamic model. The CVM in the tetrahedron approximation[2] is an excellent candidate to model the FCC solid solution of this system as 3 order compositions (in this specific case: Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$ and $AlZr_3$-$L1_2$) along with disorder solutions can be described by a single Gibbs energy function (per mole of atoms) defined as follows:

$$G^{CVM-FCC} = 4\cdot\left[\sum_i g_i^0\cdot\nu_i + R\cdot T\cdot\nu_{tot.}\cdot\left(\begin{array}{l} 2\cdot\sum_{ijkl} L\left(z_{ijkl}\right) \\ -\sum_{ij}\left(\begin{array}{l} L\left(w_{ij}^{I-II}\right)+L\left(w_{ij}^{I-III}\right) \\ +L\left(w_{ij}^{I-IV}\right)+L\left(w_{ij}^{II-III}\right) \\ +L\left(w_{ij}^{II-IV}\right)+L\left(w_{ij}^{III-IV}\right)\end{array}\right) \\ +\frac{5}{4}\sum_j\left(L\left(y_j^I\right)+L\left(y_j^{II}\right)+L\left(y_j^{III}\right)+L\left(y_j^{IV}\right)\right)\end{array}\right)\right] \quad (7.16)$$

With:

$$L\left(z_{ijkl}\right) = z_{ijkl}\cdot\ln\left(z_{ijkl}\right) \quad (7.17)$$

$$L\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right) = w_{ij}^{\alpha-\beta}\cdot\ln\left(w_{ij}^{\alpha-\beta}\right) \quad (7.18)$$

$$L\left(y_i^{\alpha}\right) = y_i^{\alpha}\cdot\ln\left(y_i^{\alpha}\right) \quad (7.19)$$

z_{ijkl} = Molar fraction of the tetrahedron formed by species *i*, *j*, *k* and *l*.

$w_{ij}^{\alpha-\beta}$ = Molar fraction of the pair formed by species *i* and species *j* present on site α and site β.

y_j^{α} = Molar site fraction of species *j* on site α.

In eq. 7.16, ν_i represents the number of moles of each tetrahedron (or clusters) defining the internal structure and the thermodynamic description of the solution while $\nu_{tot.}$ defines the total number of moles of tetrahedron of a given solution. For each cluster *i*, a molar standard Gibbs energy function g_i^0 must be defined. The last term in eq. 7.16 represents the configurational entropy of mixing developed by Kikuchi[2] for the FCC solid solution in the tetrahedron approximation. According to this formalism, no second-nearest-neighbor energetic interactions are explicitly considered in the definition of the molar standard Gibbs energy of the clusters used to model the internal structure of the solution. The configurational entropy of mixing of eq. 7.16 does not consider the correlation associated to second-nearest neighbors as mentioned by Chen *et al.*[82] in their study of the FePt-$L1_0$ order/disorder transition. These authors have shown the impact of considering second-nearest-neighbors within the framework of the CVM using the octahedron-tetrahedron approximation on the resulting FCC order/disorder phase

diagram. The temperature at which the order/disorder transition of the FePt-$L1_0$ structure occurs is overestimated by 470K in comparison with the experimental evidences when the CVM in the tetrahedron-octahedron approximation is used. Mohri and Chen[83] were able to reproduce almost perfectly the order/disorder transition of this structure using the CVM in the tetrahedron approximation by taking into account thermal vibration based on a quasi-harmonic approximation. The conclusion of these authors along with the necessity of defining 2^8 basic clusters in the octahedron-tetrahedron approximation of the CVM motivates our decision of using the CVM in the tetrahedron approximation for the present study. Clouet and Nastar[84] presented a partial phase diagram of the Al-Zr system in the Al-rich side using the CVM in the octahedron-tetrahedron approximation. They predicted an order/disorder transition of the Al_3Zr-$L1_2$ structure of more than 4000K which appears to be quite high when compared to the liquidus temperature of this structure (around 1850K).

Preliminary thermodynamic calculations are performed by setting the expression of g_i^0 for each cluster *i* of eq. 7.16 using the molar enthalpy and entropy of mixing data obtained from the TI method and the MC simulations presented in Section 7.6. The elastic enthalpy needed to deform the original Al-FCC and Zr-FCC lattices to accommodate for the equilibrium volume of the FCC solution as a function of the composition obtained upon mixing is also considered in our calculations following the work of Ferreira *et al.*[85] A simple regular-like excess parameter of the form $g_{elastic}^{E} = X_{Zr}\left(1-X_{Zr}\right)\cdot\omega_{elastic}$ is added to eq. 7.16. The amplitude of $\omega_{elastic}$ is estimated by applying the Birch-Murnaghan *E(V)* expression[86] at the $Al_{50}Zr_{50}$ equimolar composition using the equilibrium volume of the AlZr-$L1_0$ structure obtained in our simulations and the elastic properties of the pure FCC elements calculated from the MEAM-2NN potentials described previously (see supplementary material). For this FCC solid solution, it is also assumed that the Kopp-Neumann rule is valid, *i.e.* $\Delta c_{P,mix.} = 0$ (ref.: Al-FCC and Zr-FCC of Dinsdale[58]) for the entire range of composition. Table 7-9 summarizes the list of parameters that are obtained from this preliminary fitting procedure. The resulting molar enthalpy and entropy of formation calculated from the parameterized CVM model are presented in Figs. 7-6A and 7-6B and are compared to the thermodynamic data generated in our work. The particular shape of the entropy of mixing evolution as a function of the composition observed in Fig. 7-6B can be explained as follows. The configurational entropy of mixing induces a sharp rise of the total entropy of

mixing in the small one-phase regions apart from each ordering composition, while the total entropy of mixing in the two-phase regions are defined by common tangents. The resulting metastable Al-Zr FCC phase diagram for the entire range of composition of the Al-Zr system is presented in Fig. 7-6C. According to these preliminary calculations, there would be a solubility limit of Zr in the Al-FCC disordered matrix of 13 atomic % at 930K (Fig. 7-6C) before the precipitation of Al_3Zr-$L1_2$ which is an unrealistic value considering the previous theoretical investigations.[16, 84] The predicted solubility limit of Zr in Al-FCC, when considering the stable Al_3Zr-$D0_{23}$ phase parameterized previously, is also greatly overestimated in comparison with the experimental solvus data.[34-37]

At this point, it is important to mention that the accuracy of our purely predicted Zr solubility of 4.5 atomic %, when Al3Zr-$D0_{23}$ saturates the Al-FCC disordered structure at 930K, has the same absolute logarithm error as the prediction made by Clouet *et al.*[16] when compared to the experimental data of Fink and Willey.[35] They explained that their discrepancy is due to an error in the estimation of the vibrational entropy of the disordered phase evaluated from the Debye model. In order to improve the thermodynamic description of this system, Clouet *et al.*[16] have fitted the solvus data of Fink and Willey[35] by introducing an entropic excess parameter. The high sensitivity of phase equilibrium calculations to the Gibbs energy function of each constitutive phase of a system is clear in this case. The addition of excess parameters to our thermodynamic description of the FCC solid solution is therefore not a result of the weakness or the imprecision of our approach in comparison with the *ab initio* calculations of Clouet *et al.*[16] The precision required on the evaluation of the Gibbs energy function of a given phase justifies its fine tuning using excess parameters.

To improve the thermodynamic description of the Al-Zr FCC solid solution, we have added new configuration-dependent excess contributions to the FCC-CVM (tetrahedron approximation) Gibbs energy function presented in eq. 7.16. The proposed form of these new configuration-dependent excess parameters is expressed as follows:

$$G^{XS} = \nu_{tot.} \cdot \left(z^{i}_{tetra.1} \cdot z^{j}_{tetra.2} \cdot g^{(ij)}_{XS-CVM} \right) \tag{7.20}$$

$$g^{(ij)}_{XS-CVM} = A + BT + ... \tag{7.21}$$

In eq. 7.20, $z_{tetra.1}^{i}$ is the molar fraction of a given tetrahedron in the solution elevated to the power "*i*", and $g_{XS-CVM}^{(ij)}$ is the energetic amplitude of the excess contribution which can be expressed as a polynomial function of temperature (eq. 7.21). The introduction of these new configuration-dependent excess parameters can be justified by the following observations. The configurational entropy of mixing of the disordered solution given by the CVM in the tetrahedron approximation is not exact and significantly different from the one calculated by the CVM in the octahedron-tetrahedron approximation. In our approach, g_i^0 of each cluster defining their standard molar Gibbs energy is not a continuous function of the equilibrium volume, as it would be expected from the conventional variation of an energetic interaction between two atoms as a function of their separating distance as described by the Rose potential. Finally, apart from the possibility to define independently the various g^0 of each cluster of eq. 7.16, there is no direct energetic contribution in eq. 7.16 that can account for the potential effect of the atomic surrounding on the 1NN-pairs defining the energy of each tetrahedron in the solution. The moderate accuracy of the fully predicted Au-Ni phase diagram presented by Colinet and Pasturel,[87] which consists of a single disordered-disordered miscibility gap, is another evidence of the necessity of adding flexible and configuration-dependent excess parameters to the CVM, even when all possible energetic and entropic contributions are taken into account in the total functional describing the Gibbs energy of the solid solution. These flexible parameters allow the precise fitting of the available critically assessed experimental data.

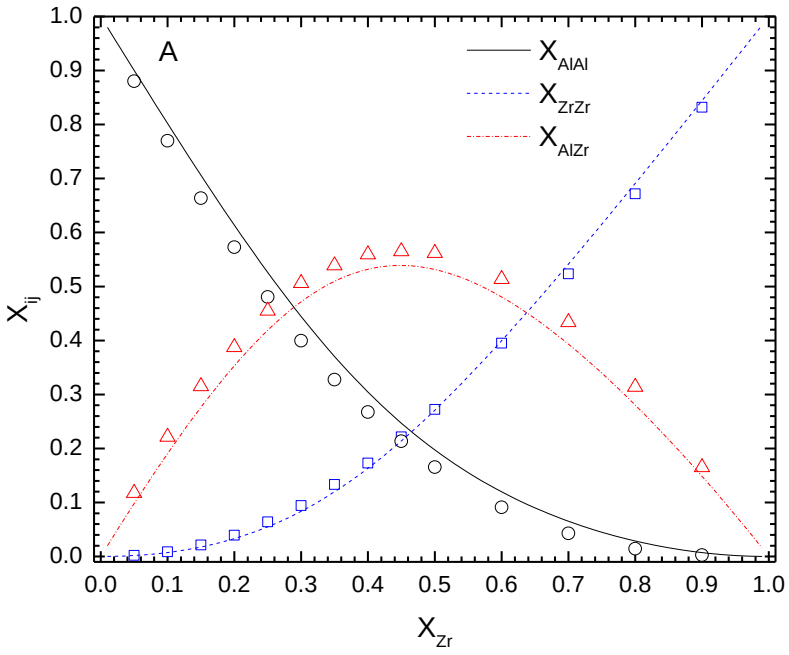
The major advantage of using configuration-dependent excess parameters that are a function of the molar fraction of different tetrahedra rather than of the global composition, as for conventional Redlich-Kister coefficients, is the localized nature of the modification. By definition, an excess parameter is an expression introduced to account for the inability of a model to describe the exact energetic behaviour of the solution. In that perspective, excess parameters should not alter the predictions made in regions where no experimental data can justify their presence. To modify the Gibbs energy expression of the FCC-CVM (tetrahedron approximation) in the Al-rich side where Al_3Zr-$D0_{23}$ saturates the disordered FCC solution, 4 symmetric excess parameters have been introduced, resulting in the following total excess expression:

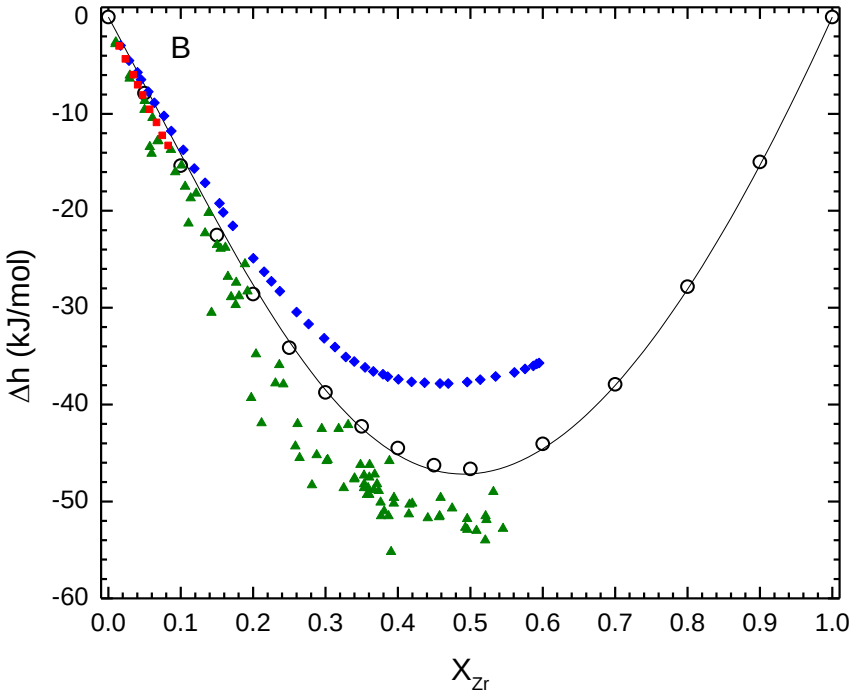
$$G^{XS} = \nu_{tot.} \cdot \left[z_{AlAlAlAl} \cdot \left(z_{AlAlAlZr} + z_{AlAlZrAl} + z_{AlZrAlAl} + z_{ZrAlAlAl} \right) \right] \cdot g_{AlAlAlAl-AlAlAlZr}^{(11)} \qquad (7.22)$$

The introduction of symmetric excess parameters to modify the FCC-CVM Gibbs energy function in the Al-rich region is necessary as equivalent ordered tetrahedra such as AlAlZrAl, AlZrAlAl, and ZrAlAlAl can replace, in the solution, the presence of AlAlAlZr tetrahedra destabilized by the addition of a unique excess parameter.

The amplitude of $g^{(11)}_{AlAlAlAl-AlAlAlZr}$ in eq. 7.22 is set by fitting the available experimental solvus data of Fink and Willey[35] for which Al_3Zr-$D0_{23}$ saturates the Al-FCC solid solution. The resulting evolution of the Zr solubility as a function of temperature in Al-FCC, considering Al_3Zr-$D0_{23}$ as the saturating phase, is presented in Fig. 7-7. The predicted solubility of Zr in Al-FCC when Al_3Zr-$L1_2$ is considered as the saturating phase (metastable equilibrium) is also presented in Fig. 7-7 as a dashed line. The maximal metastable Zr solubility of 0.35% (atomic) at the peritectic temperature predicted by the modified CVM model parameterized in our work is slightly higher than the value of 0.275% (atomic) calculated by Clouet *et al.*[16] As it can be seen from Fig. 7-8, the addition of the configuration-dependent excess parameters to eq. 7.16 to reproduce solvus data also shifts the order/disorder transition temperature of Al_3Zr-$L1_2$ from 2160K (Fig. 7-6) to 2390K (Fig. 7-8). According to our thermodynamic calculations performed using the thermodynamic description of the liquid phase presented in Section 7.9.3, Al_3Zr-$L1_2$ melts at 1819K at a composition slightly shifted toward Zr (X_{Zr} = 0.26). This predicted melting temperature of the metastable Al_3Zr-$L1_2$ phase is close to the experimental melting temperature of 1850K for Al_3Zr-$D0_{23}$ presented by McPherson and Hansen[38] and by Esin *et al.*[29] As for the impact of the new configuration-dependent excess parameters on the resulting molar enthalpy and entropy of mixing at 300K of the equilibrium FCC solid phase(s), their impact is so small that virtually no difference can be seen when compared to the results presented in Figs. 7-6A and 7-6B obtained without the introduction of these parameters.

7.9.3 Parameterization of the MQMPA model for the liquid solution





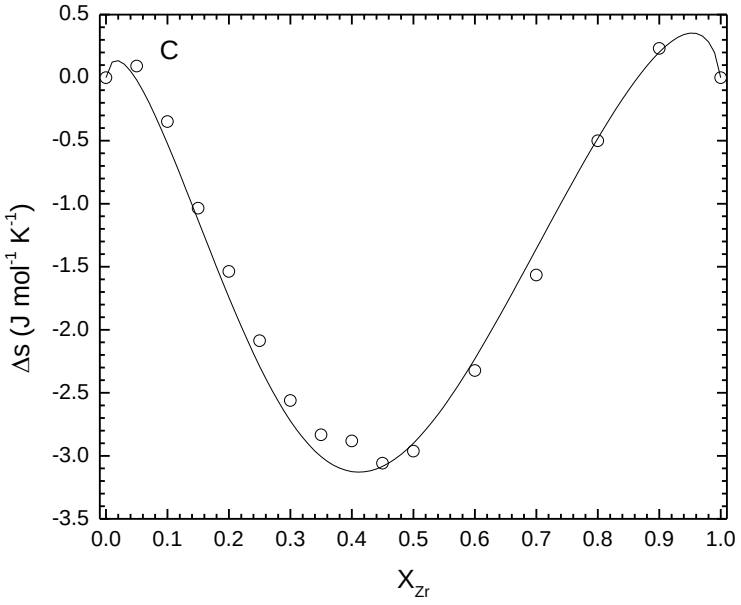


Figure 7-9: Calculated evolution, in the Al-Zr liquid phase of : a) Al-Al, Al-Zr and Zr-Zr pair fractions, B) the molar enthalpy of mixing, and C) the molar entropy of mixing at 2000K as a function of X_{Zr}. Open symbols presented in this figure represent the various thermodynamic and structural data obtained from our MC/MD simulations. Results of the parameterization of the MQMPA model are presented as lines in this figure. The experimental data of Esin *et al.*[30] (diamonds), Sudavtsova *et al.*[31] (squares), and Witusiewicz *et al.*[32] (triangles) are also presented as filled symbols in B).

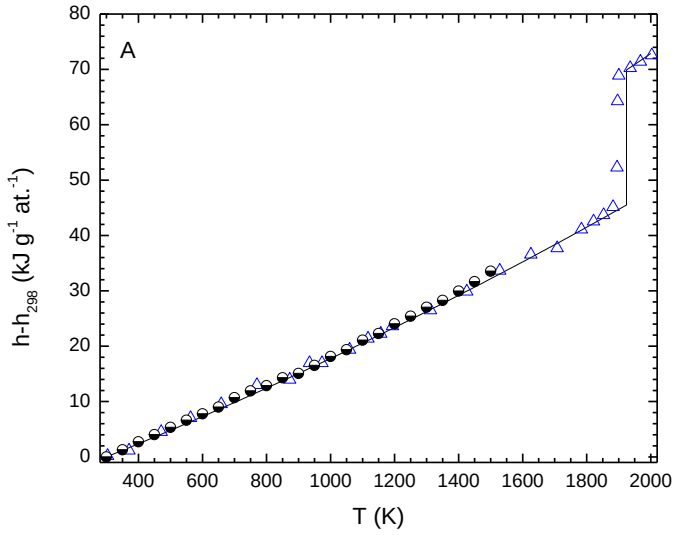
To model the thermodynamic behaviour of Al-Zr melts, we have used the MQMPA model as in our previous work on Cu-Zr melts.[13] The MQMPA model is favored in our approach as it describes simultaneously the energetic behaviour of the solution and its internal structure (pair approximation) for any equilibrium condition of temperature and composition. The consideration of the SRO in the description of the configurational entropy of mixing of Al-Zr melts is believed to improve the predictive accuracy of phase equilibria involving the presence of the liquid phase. The complete description of the thermodynamic function of the MQMPA can be found in the supplementary material of this work.[57]

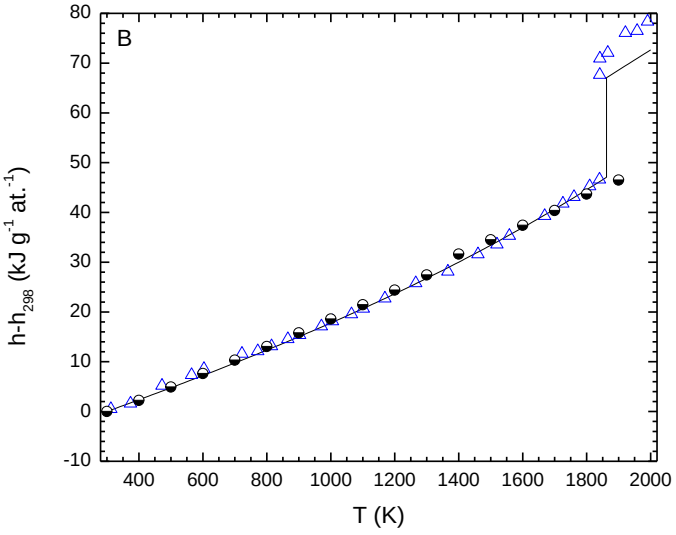
The Al-Zr optimized parameters of the MQMPA model are presented in Table 7-9 and are obtained using the following approach. Partial coordination parameters Z_{AlZr} and Z_{ZrAl} of the MQMPA model are first adjusted to shift the position of the SRO maxima toward $X_{Zr} = 0.45$ as predicted by our MD/MC simulations presented in Fig. 7-9A. The molar excess Gibbs energy Δg_{Al-Zr} associated to the quasichemical reaction of the MQMPA model[44] is then adjusted to reproduce the enthalpy of mixing presented in Fig. 7-9B. According to Fig. 7-9B, enthalpy of mixing data obtained in our MC simulations are in good agreement with the available experimental data[30-32] considering the large dispersion of the experimental data. The negative amplitude of the enthalpy of mixing of Al-Zr melts predicted in our work and corroborated by several experimental studies is large considering the metallic nature of this melt. Using Δg_{Al-Zr} alone in the MQMPA model results in an important overestimation of the SRO. To improve the internal structure description of the melt, Bragg-William(BW)-like excess parameters g_{BW} are added to the MQMPA model as proposed by Kang and Pelton.[88] The enthalpy contribution of the quasi-chemical reaction, Δg_{Al-Zr}, is adjusted to reproduce the various pair fractions evaluated from our MD/MC simulations.

The inability of the original MQMPA model to accurately describe the internal structure of Al-Zr melts can be explained from the absence of volumetric relaxation energetic contributions. At 2000K, the $Al_{50}Zr_{50}$ melt presents a negative excess atomic volume of -7% when compared to the ideal mechanical mixture and of -15% when compared to the equilibrium atomic volume of pure liquid zirconium as calculated from the results presented in Table 7-8. Monte Carlo simulations of an $Al_{50}Zr_{50}$ melt performed in the NVT ensemble using i) the equilibrium atomic volume of an ideal mechanical mixture, *i.e.* $22.78 \text{Å}^3/atom$, and ii) the atomic volume of pure liquid zirconium , *i.e.* $25.25 \text{Å}^3/atom$, respectively, allow us to quantify volumetric relaxation energetic effects. The molar volumetric relaxation enthalpy $\Delta h_{relax.}$ to fully relax the liquid from an original atomic volume of an ideal mechanical mixture and of pure liquid zirconium is equal to -7kJ/mol and -13.7kJ/mol respectively. According to these results, volumetric relaxation effects can account for up to 30% of the amplitude of the enthalpy of mixing for this liquid phase. The first Bragg-William excess parameter presented in Table 7-9 is added to compensate for the absence of a description of volumetric relaxation effects in the

MQMPA which is non-negligible in the case of Al-Zr melts. The other BW excess parameters are added to the Gibbs energy of the liquid phase in order to reproduce the experimental liquidus data of Al_3Zr-$D0_{23}$ of Fink and Willey[35] as presented in Fig. 7-7. Mixing thermodynamic properties along with structural data of the resulting liquid phase modeled by the MQMPA are presented in Fig. 7-9.

7.10 The partial Al-Zr phase diagram





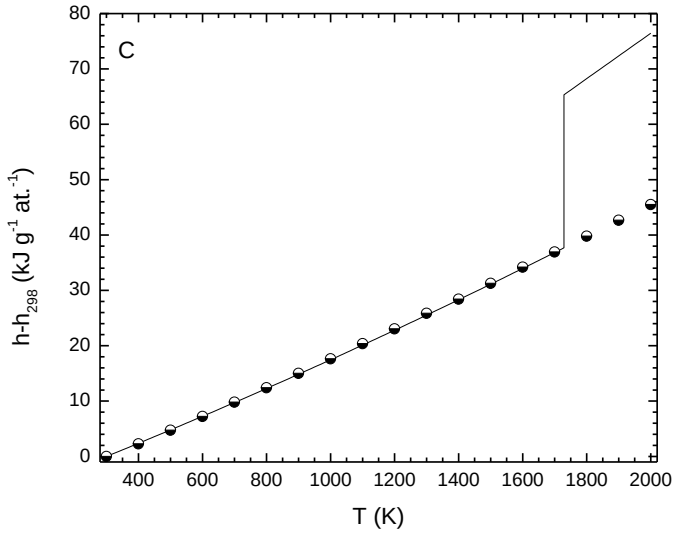


Figure 7-10: Calculated evolution of $h - h_{298}$ as a function of the temperature for A) Al_2Zr, B) Al_3Zr_2, and C) AlZr-B33 obtained from MD simulations performed in the NPT ensemble (half-filled circles) and from the experimental work of Esin *et al.*[29] (open triangles). Solid lines in this figure are obtained using the thermodynamic assessment of the various stoichiometric compounds and of the liquid phase presented in this work.

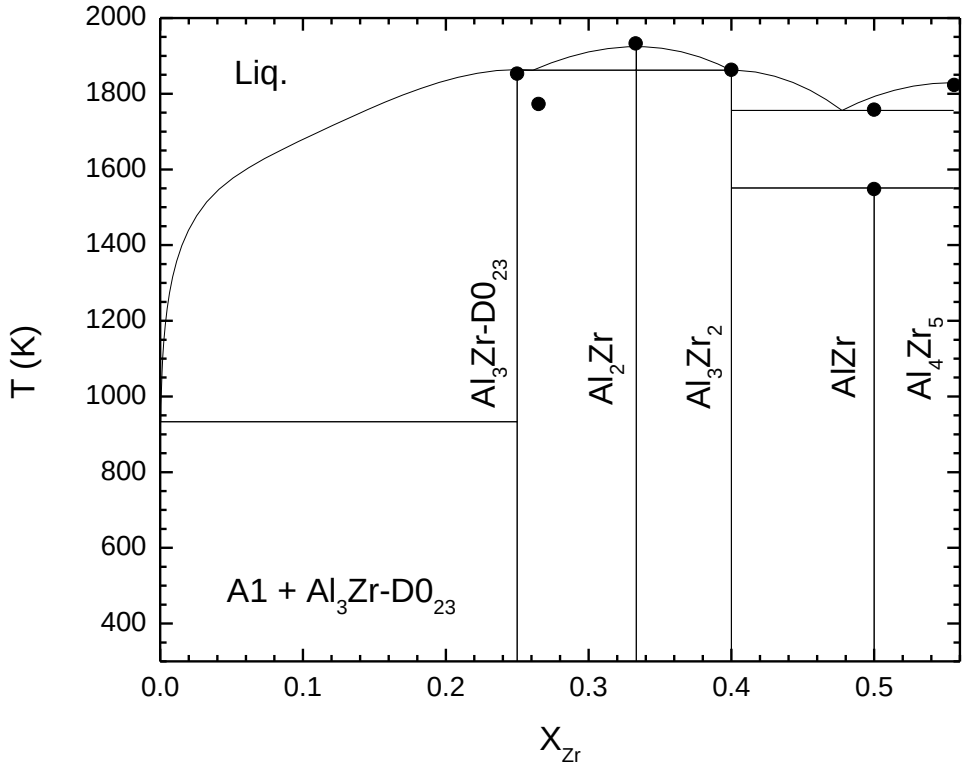


Figure 7-11: Calculated Al-rich side of the Al-Zr phase diagram obtained from the *in silico* optimization procedure presented in this work and compared to the experimental data of McPherson and Hansen[38] presented as circles.

The final step of our *in silico* procedure is to parameterize the Gibbs energy function of the following Al-rich stoichiometric compounds of the Al-Zr system: Al_2Zr, Al_3Zr_2, AlZr, and Al_4Zr_5 (Al_3Zr-$D0_{23}$ was already presented in Fig. 7-5). Except for Al_4Zr_5, MD simulations are performed to study the evolution of the enthalpy of each stoichiometric compound as a function of temperature. Results of our MD/MC simulations are used in conjunction with the experimental data of Esin *et al.*[29] to evaluate the heat capacity expression of each compound. Heat content experimental results of Esin *et al.*[29] are compared to our MD simulations for Al_2Zr, Al_3Zr_2, and AlZr in Fig. 7-10. Finally, phase diagram data of McPherson and Hansen[38] presented in Fig. 7-11 allow the complete definition of the thermodynamic function of each stoichiometric compound. The enthalpy of formation of each stoichiometric compound resulting from the

thermodynamic assessment performed in this work using our proposed *in silico* approach is presented in Table 7-3 and compared to the available experimental and *ab initio* data. It is to be noted that the resulting low temperature Al-rich liquidus and solvus curves related to the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure and obtained from our thermodynamic assessment are presented in Fig. 7-7 while the resulting thermodynamic properties of the liquid phase modeled by the MQMPA are presented in Fig. 7-8. Table 7-9 summarizes the thermodynamic parameters that are obtained in our work for all the studied condensed phases.

7.11 Conclusion

We have proposed in this work an *in silico* procedure to parameterize simultaneously the Gibbs energy function of several condensed phases of the Al-Zr system, using thermodynamic properties and structural data obtained from our MC and MD simulations performed using the MEAM-2NN interatomic potential. The TI method was applied to the Al-Zr liquid phase and the FCC solid solution for their entire range of composition in order to evaluate their entropy of mixing. It was demonstrated that there is a significant difference between the entropy of mixing evaluated from first principles methods employing supercell calculations and the transferable-force-constant approach and from the TI method presented in our work. The precise estimation of the melting temperature of Al_3Zr-$L1_2$ from the parameterization of the CVM in the tetrahedron approximation for the FCC solid solution and of the MQMPA for the Al-Zr liquid phase is a clear evidence of the validity of the approach presented in this work. New excess parameter expressions that are functions of cluster probabilities were introduced in this work to improve the accuracy of the Gibbs energy defined by the CVM in the tetrahedron approximation for the Al-Zr FCC solid solution. The necessity of tuning finely the Gibbs energy function of both the FCC and the liquid phase using experimental data was also highlighted in this work. The need for flexible thermodynamic models is another important conclusion of our work as we shown that important physical phenomena were whether not considered or only roughly estimated in the elaboration of the original CVM in the tetrahedron approximation and of the original MQMPA. This is critical for technological and engineering applications derived from fundamental research. For the CVM in the tetrahedron approximation, the inaccuracy of the approximated configurational entropy of mixing appears to be high enough in Al-rich FCC solid solutions to justify the introduction of a new type of excess parameters. The importance of

estimating the vibrational entropy of mixing for the Al-Zr FCC solid solution was also evident when comparing our Al-Zr FCC metastable phase diagram with the one proposed by Clouet and Nestar.[84] As for the Al-Zr liquid phase described by the MQMPA, we have shown the importance of considering volumetric relaxation effects on the resulting enthalpy of mixing in order to avoid an overestimation of chemical ordering effects in this solution. The simultaneous thermodynamic optimization of both the thermodynamic properties and the structural data such as the different pair fractions for the liquid phase obtained from several classical MC/MD simulations to generate a fully consistent phase diagram was presented for the first time in this work.

The good transferability of the MEAM-2NN interatomic potential for different condensed phases was confirmed for the Al-Zr system. Using a single set of MEAM-2NN parameters, we were able to describe simultaneously, and with a good precision, the thermodynamic behavior of the liquid phase, the FCC solid solution, and several Al-rich stoichiometric compounds. The Al-Zr system is a good benchmark for the MEAM-2NN interatomic potential as the Al-Zr interactions are among the strongest interactions in metallic systems. The impossibility of predicting accurately the Al_3Zr $L1_2$-to-$D0_{23}$ enthalpy of transition showed some of the limitations of the actual MEAM-2NN formalism. In that perspective, there is still development to make to this formalism in order to improve its predictive abilities.

7.12 Acknowledgements

We would like to thank Pr. Byeong-Joo Lee (Postech) for providing us the *KISS* molecular dynamics software and the associated *FORTRAN* source code. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

Table 7-1: Physical properties of $AlZr_3$-$L1_2$ used in the fitting procedure of the Al-Zr cross potential.

Property	Optimized value (This work)	Target Value (*ab initio*[a])	% difference	Exp.	EAM value[c]
a (Å)	4.392	4.392	0.0	4.392[b]	4.390
ΔE_c (eV)	-0.320	-0.312	2.6	--	-0.31
B_o (GPa)	104.16	102.1	2.0	--	92.0
B'	3.92	3.65	7.4	--	4.43
C_{11} (GPa)	143.82	149.9	4.1	--	118.0
C_{12} (GPa)	84.37	78.9	6.8	--	79.0
C_{44} (GPa)	60.69	73.6	17.7	--	50.0
E (GPa)	157.4	139.8	--	149.8[d, e]	130.60
G (GPa)	50.79	54.9	--	50.2[d]; 53.96[e]	50.1
$\alpha(K^{-1})$	$8.50*10^{-6}$	--	--	$8.3*10^{-6}$[d]	--

[a]Ref. 43, [b]Ref. 89, [c]Ref. 56, [d]Ref. 54, [e]Ref. 90.

Table 7-2: MEAM-2NN optimized parameters of the Al-Zr cross potential.

Reference structure	$AlZr_3$-$L1_2$
ΔE_C (eV)	-0.32
r_e (Å)	3.105
B_0 (GPa)	104.16
d	$1/4\,d_{Al} + 3/4\,d_{Zr}$
$\rho_0^{Al} / \rho_0^{Zr}$	1.0
$c_{min}^{Zr-Al-Zr}$	1.00
$c_{min}^{Al-Zr-Al}$	1.00
$c_{min}^{Zr-Zr-Al}$	$0.5\left(\sqrt{c_{min}^{Al}} + \sqrt{c_{min}^{Zr}}\right)^2$
$c_{min}^{Zr-Al-Al}$	$0.5\left(\sqrt{c_{min}^{Al}} + \sqrt{c_{min}^{Zr}}\right)^2$
$c_{max}^{Zr-Al-Zr}$	$c_{max}^{Zr} = 1.44$
$c_{max}^{Al-Zr-Al}$	1.44
$c_{max}^{Zr-Zr-Al}$	2.80
$c_{max}^{Zr-Al-Al}$	2.80

Table 7-3: A comparison of the molar enthalpy of formation Δh^0_{300K} of various Al-rich stoichiometric compounds obtained by: i) MD/MC simulations performed using the optimized MEAM-2NN parameters at 300K, and ii) *ab initio* calculations of Ghosh and Asta[17], and iii) experimental investigations of various authors.

Structure	Δh^0_{300K} (MD/MC)[a] MD/MC this work kJ/mol	Δh^0_{300K} (CALPHAD)[b] CALPHAD, this work kJ/mol	Δh^0_{0K} (*ab initio*) Ref. 17 kJ/mol	Δh^0_{300K} (Exp.) kJ/mol
Al_3Zr-$D0_{23}$	-37.8	-40.6	-49.106	-44.4[c], -40.8[d], -48.4[e]
Al_3Zr-$L1_2$	-37.6	-37.3	-46.418	
Al_2Zr	-46.9[*]	-47.0	-53.327	-44.4[c], -45.8[d] ,-52.1[e], -51.3[f]
Al_3Zr_2	-49.9	-49.9	-51.649	-31[c], -46.9[d]
AlZr-B33	-54.3	-54.3	-46.163	-44.7[d]
AlZr-$L1_0$	-46.4	-45.1	-44.891	
$AlZr_3$-$L1_2$	-30.6	-28.8	-31.088	

[*]metastable Al_2Zr with space group (65); [a] (ref.: Al-FCC MEAM, Zr-HCP MEAM), [b](ref.: Al-FCC of Ref. 58, Zr-HCP Ref. 58) ;[c] Ref. 25 (1000K), [d] Ref. 26, [e] Ref. 28, [f] Ref. 27.

Table 7-4: Calculated thermodynamic properties obtained using the TI method applied to Al-FCC and Zr-FCC at 300K

Structure	Cell Param.	$g_{Einstein}$	I	g	h	s	$s_{Corrected}$	s^{d}
	Å	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$
Al-FCC[a]	**4.07**	**-285.478**	**-40.630**	**-326.108**	**-315.582**	**35.09**	**26.4**	**28.5**
Al-FCC[b]	4.07	-285.478	-41.843	-327.321	-316.563	35.86	27.1 ± 1.4	28.5
Zr-FCC[c]	**4.54**	**-579.435**	**-36.212**	**-615.647**	**-601.158**	**48.30**	**40.0**	**40.2**

[a]Potential of Ref. 50, [b]Potential of Ref. 62, [c]Potential of Ref. 70, [d]Ref. 58 (300K).

Table 7-5: Calculated thermodynamic properties obtained using the TI method applied to Al-FCC and Zr-FCC at 10K

Structure	Cell Param.	$g_{Einstein}$	I	g	h	s	$h_{quantic}$
	Å	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$
Al-FCC	4.05	-288.475	-33.994	-322.468	-322.974	-50.6	$4 \cdot (E_{Kinetic})^{a}$
Zr-FCC	4.53	-578.080	-30.044	-608.124	-608.497	-37.3	$3 \cdot (E_{Kinetic})^{a}$

$^{a}\, E_{Kinetic} = (3/2) R \cdot T$

Table 7-6: Thermodynamic properties of Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$ at 300K obtained by MC simulations/TI method (references: Al-FCC and Zr-FCC).

Structure	Cell Param.	$g_{Einstein}$	I	g	h	s	$\Delta h_{formation}$	$\Delta s_{formation}$	$(\Delta h_{O/D})_{TI}$	$(\Delta h_{O/D})_{CVM}$
	Å	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$	kJ/mol	kJ/mol
Al_3Zr-$L1_2$	4.18	-360.370	-76.824	-437.194	-425.914	37.60	-38.9	-0.80	4.6	6.0
$AlZr$-$L1_0$	4.28	-434.186	-85.162	-519.348	-507.424	39.75	-49.1	-1.95	3.8	3.7
$AlZr_3$-$L1_2$	4.40	-507.349	-70.161	-577.510	-564.340	43.90	-34.6	-1.10	2.4	3.0

Table 7-7: Vibrational entropy of mixing of Al_3Zr-$L1_2$, $AlZr$-$L1_0$, and $AlZr_3$-$L1_2$ at 300K (references: Al-FCC and Zr-FCC).

Structure	$\Delta s_{vib.,ideal}$ (this work)	$\Delta s_{vib.,tot.}$ (this work)	$\Delta s_{vib.}$ [a]	$\Delta s_{vib.}$ [b]	θ_D (this work)	$(\theta_D)_{Thermal}$	$(\theta_D)_{Elastic}$	$(\theta_D)_{Kopp-Neumann}$
	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$	$J/(mol \cdot K)$	K	K	K	K
Al_3Zr-$L1_2$	-1.44	-0.80	-7.07	-6.82	406	417[67] ($D0_{23}$)	577[68] (DO_{23})	377
$AlZr$-$L1_0$	-2.17	-1.95	---	-6.42	388	---	---	342
$AlZr_3$-$L1_2$	-2.11	-1.10	---	-5.71	342	---	---	318

[a] Value from Ref. 16, [b] Value from Ref. 66

Table 7-8: Calculated thermodynamic properties of Al-Zr liquid melts at 2000K obtained by MC simulations/TI method (references: Al-liq. and Zr-liq. at 2000K)

X_{Zr}	N/V	$g_{LJ\ fluid}$	I	g	h	s	$\Delta h_{mix.}$	$\Delta s_{mix.}$
	Atom/ Å^3	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$	kJ/mol	$J/(mol \cdot K)$
0.00 (Al-liq.)	0.0481	-211.933	-230.969	-442.902	-257.251	92.83	0	0
1.00 (Zr-liq.)	0.0396	-244.867	-493.355	-738.222	-543.105	97.56	0	0
0.05	0.0486	-216.541	-249.180	-465.721	-279.415	93.15	-7.871	0.09
0.10	0.0489	-220.049	-267.028	-487.077	-301.178	92.95	-15.342	-0.35
0.15	0.0493	-223.052	-284.589	-507.641	-322.643	92.50	-22.514	-1.04
0.20	0.0493	-225.865	-301.625	-527.490	-343.022	92.23	-28.600	-1.54
0.25	0.0491	-228.476	-318.213	-546.689	-362.847	91.92	-34.133	-2.09
0.30	0.0488	-230.918	-334.206	-565.125	-381.756	91.68	-38.749	-2.56
0.35	0.0484	-233.214	-349.630	-582.844	-399.547	91.65	-42.247	-2.83
0.40	0.0478	-235.384	-364.363	-599.747	-416.074	91.84	-44.481	-2.88
0.45	0.0472	-237.352	-378.578	-615.930	-432.136	91.90	-46.251	-3.06
0.50	0.0466	-239.176	-392.095	-631.271	-446.814	92.23	-46.636	-2.96
0.60	0.0451	-242.346	-417.155	-659.501	-472.819	93.34	-44.055	-2.32
0.70	0.0438	-244.774	-439.632	-684.407	-495.262	94.57	-37.913	-1.57
0.80	0.0423	-246.379	-459.618	-705.998	-513.777	96.11	-27.843	-0.50
0.90	0.0409	-246.886	-477.233	-724.119	-529.486	97.32	-14.967	0.23

Table 7-9: Optimized thermodynamic parameters of the liquid phase, various stoichiometric compounds and the FCC solid solution of the Al-Zr system. All the energetic parameters are in (Joules/mol).

Phase	Thermodynamic parameters
Liquid	$\Delta g_{Al-Zr} = -33890 + 13.39T$
	$g_{BW} = Y_{Al}Y_{Zr}\left(-35982.4 - 1.925T\right) + Y_{Al}{}^{2}Y_{Zr}\left(19246.4\right) + Y_{Al}{}^{4}Y_{Zr}\left(4602.4\right)$
	$Z_{Al-Zr} = 4.7\ ,\ Z_{Zr-Al} = 6$
Al_3Zr-$D0_{23}$	$g^{0}_{Al_3Zr} = -191757.4 + 535.47\text{T} - 98.0\text{T}\cdot\ln(\text{T}) - \left(3.333E-6\right)T^{3}$
Al_2Zr	$g^{0}_{Al_2Zr} = -161197.9 + 342.42T - 65.22\text{T}\cdot\ln(\text{T}) - 0.00846T^{2}$
Al_3Zr_2	$g^{0}_{Al_3Zr_2} = -283836.9 + 605.48\text{T} - 115\text{T}\cdot\ln(\text{T}) - \left(4.333\text{E}-6\right)\text{T}^{3}$
AlZr	$g^{0}_{AlZr} = -122243.7 + 237.70\text{T} - 44.79\text{T}\cdot\ln\left(T\right) - 0.00392T^{2}$
Al_4Zr_5	$g^{0}_{Al_4Zr_5} = -527788.3 + 1209.49T - 227.363T\cdot\ln(T)$
FCC-CVM	$g^{0}_{Al_3Zr-L1_2} = 0.75g^{0}_{Al-FCC} + 0.25g^{0}_{Zr-FCC} - 50041.7 + 0.8T$
	$g^{0}_{AlZr-L1_0} = 0.5g^{0}_{Al-FCC} + 0.5g^{0}_{Zr-FCC} - 63333.2 + 1.95T$
	$g^{0}_{AlZr_3-L1_2} = 0.25g^{0}_{Al-FCC} + 0.75g^{0}_{Zr-FCC} - 45361.4 + 1.10T$
	$G^{XS} = n_{tot.}\cdot\left[X_{Zr}\cdot\left(1-X_{Zr}\right)\right]\cdot 57521.6$
	$+\nu_{tot.}\cdot\left[z_{AlAlAlAl}\cdot\left(z_{AlAlAlZr} + z_{AlAlZrAl} + z_{AlZrAlAl} + z_{ZrAlAlAl}\right)\right]\cdot 121168.6$

7.13 Reference List

[1] C. Colinet, P. Hicter, and A. Pasturel, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 45, 1571 (1992).

[2] R. Kikuchi, Physical Review 81, 988 (1951).

[3] A. Pasturel, J. Hafner, and P. Hicter, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 32, 5009 (1985).

[4] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria 14, 257 (1993).

[5] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, and M. Van Schilfgaarde, Journal of Physics: Condensed Matter 4, 945 (1992).

[6] R. Hultgren, P. D. Desai, D. R. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (American Society for Metals, Metals Park, 1973).

[7] C. Sigli and J. M. Sanchez, Acta Metallurgica 33, 1097 (1985).

[8] C. Colinet, CALPHAD and Alloy Thermodynamics, Proceedings of a Symposium held during the TMS Annual Meeting, Seattle, WA, United States, Feb. 17-21, 2002, 21 (2002).

[9] C. Colinet, A. Pasturel, D. N. Manh, D. G. Pettifor, and P. Miodownik, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 56, 552 (1997).

[10] M. Watanabe and W. P. Reinhardt, Physical Review Letters 65, 3301 (1990).

[11] M. F. Michelon and A. Antonelli, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 81, 094204/1 (2010).

[12] J. H. Los and R. J. M. Pellenq, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 81, 064112/1 (2010).

[13] J. P. Harvey, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, J. Chem. Phys. 135, 084502/1 (2011).

[14] M. Alatalo, M. Weinert, and R. E. Watson, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 57, R2009 (1998).

[15] C. Amador, J. J. Hoyt, B. C. Chakoumakos, and D. de Fontaine, Physical Review Letters 74, 4955 (1995).

[16] E. Clouet, J. M. Sanchez, and C. Sigli, Physical Review B 65, 094105 (2002).

[17] G. Ghosh and M. Asta, Acta Materialia 53, 3225 (2005).

[18] D. Nguyen-Manh and D. G. Pettifor, Intermetallics 7, 1095 (1999).

[19] J. Wang, S.-L. Shang, Y. Wang, Z.-G. Mei, Y.-F. Liang, Y. Du, and Z.-K. Liu, Calphad 35, 562 (2011).

[20] W. Wang, S. Shang, H. Fang, H. Zhang, Y. Wang, S. Mathaudhu, X. Hui, and Z.-K. Liu, Metallurgical and Materials Transactions A, 1 (2012).

[21] J. H. Xu and A. J. Freeman, Physical Review B 41, 12553 (1990).

[22] Y. Q. Cheng and E. Ma, Progress in Materials Science 56, 379 (2011).

[23] J. H. Li, S. Z. Zhao, Y. Dai, Y. Y. Cui, and B. X. Liu, Journal of Applied Physics 109, 113538/1 (2011).

[24] S. Z. Zhao, J. H. Li, and B. X. Liu, Journal of Materials Research 25, 1679 (2010).

[25] C. B. Alcock and a. et, *Atomic Energy Review, Special Issue No. 6: Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys* (IAEA, 1976).

[26] R. J. Kematick and H. F. Franzen, J. Solid State Chem. 54, 226 (1984).

[27] R. Klein, I. Jacob, P. A. G. O'Hare, and R. N. Goldberg, J. Chem. Thermodyn. 26, 599 (1994).

[28] S. V. Meschel and O. J. Kleppa, Journal of Alloys and Compounds 191, 111 (1993).

[29] Y. O. Esin, N. N. Serebrennikov, E. D. Pletneva, and V. K. Kapustkin, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall., 1 (1987).

[30] Y. O. Esin, N. P. Bobrov, M. S. Petrushevskii, and P. V. Gel'd, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, 104 (1974).

[31] V. S. Sudavtsova, G. I. Batalin, and V. S. Tutevich, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, 185 (1985).

[32] V. Witusiewicz, U. K. Stolz, I. Arpshofen, and F. Sommer, Zeitschrift fuer Metallkunde 89, 704 (1998).

[33] P. Chiotti and P. F. Woerner, Journal of the Less Common Metals 7, 111 (1964).

[34] M. E. Drits, E. S. Kadaner, and V. I. Kuz'mina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., 170 (1968).

[35] W. L. Fink and L. A. Willey, Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub. No. 1009, 12 pp. (1939).

[36] V. M. Glazov, G. P. Lazarev, and G. A. Korol'kov, Metalloved. Term. Obrab. Met., 48 (1959).

[37] G. M. Kuznetsov, A. D. Barsukov, and M. I. Abas, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 96 (1983).

[38] D. J. McPherson and M. Hansen, Trans. Am. Soc. Met. Preprint No. 13, 18 pp. (1953).

[39] A. Peruzzi, Journal of Nuclear Materials 186, 89 (1992).

[40] S. N. Tiwari and K. Tangri, Journal of Nuclear Materials 34, 92 (1970).

[41] J. Murray, A. Peruzzi, and J. P. Abriata, Journal of Phase Equilibria 13, 277 (1992).

[42] N. Saunders, Zeitschrift fuer Metallkunde 80, 894 (1989).

[43] T. Wang, Z. Jin, and J.-C. Zhao, Journal of Phase Equilibria 22, 544 (2001).

[44] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science 31B, 651 (2000).

[45] M. I. Baskes, Physical Review B 46, 2727 (1992).

[46] B.-J. Lee and M. I. Baskes, Physical Review B 62, 8564 (2000).

[47] B.-J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim, and Y. Koo Cho, Physical Review B 64, 184102 (2001).

[48] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Physical Review B 29, 2963 (1984).

[49] E. H. Kim, Y.-H. Shin, and B.-J. Lee, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 32, 34 (2008).

[50] B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, G. J. Wagner, A. Moitra, and M. Baskes, in *77th Annual Meeting of the*

Southeastern Section of the APS, edited by A. P. Society (American Physical Society, 2010).

[51] B.-J. Lee, Private Communication (2010).

[52] M. I. Baskes, Materials Chemistry and Physics 50, 152 (1997).

[53] A. Paduraru, A. Kenoufi, N. P. Bailey, and J. Schioetz, Adv. Eng. Mater. 9, 505 (2007).

[54] R. B. Turner, G. A. Wolgemuth, and E. M. Schulson, J. Nucl. Mater. 74, 363 (1978).

[55] R. Tewari, G. K. Dey, R. K. Fotedar, T. R. G. Kutty, and N. Prabhu, Metall. Mater. Trans. A 35A, 189 (2004).

[56] Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, Physical Review Letters 102, 245501 (2009).

[57] See supplementary material.

[58] A. T. Dinsdale, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 15, 317 (1991).

[59] B. J. Yoon, M. S. Jhon, and H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 92, 3748 (1990).

[60] S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, and Y. Li, Mater. Chem. Phys. 120, 446 (2010).

[61] J. S. Blakemore, *Solid State Physics* (W.B. Saunders, Philadelphia, 1974).

[62] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, Physical Review B 68, 144112 (2003).

[63] P. Garoche and J. Bigot, Phys. Rev. B Condens. Matter 28, 6886 (1983).

[64] D. G. Onn, L. Q. Wang, Y. Obi, and K. Fukamichi, Solid State Commun. 46, 37 (1983).

[65] D. G. Onn, L. Q. Wang, Y. Obi, and K. Fukamichi, Journal of Non-Crystalline Solids 61–62, Part 2, 1149 (1984).

[66] J. Z. Liu, G. Ghosh, A. van de Walle, and M. Asta, Physical Review B 75, 104117 (2007).

[67] B. Fisher, K. B. Chashka, L. Patlagan, G. Bazalitsky, and G. M. Reisner, Physical Review B 68, 014118 (2003).

[68] M. Nakamura and K. Kimura, J. Mater. Sci. 26, 2208 (1991).

[69] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials* (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1986).

[70] Y.-M. Kim, B.-J. Lee, and M. I. Baskes, Physical Review B 74, 014101 (2006).

[71] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, Physical Review Letters 89, 075507 (2002).

[72] X. J. Liu, X. D. Hui, G. L. Chen, and T. Liu, Phys. Lett. A 373, 2488 (2009).

[73] T. Fukanaga, N. Hayashi, N. Watanabe, and K. Suzuki, *Rapidly Quenched Metals* (Elsevier, New York, 1985).

[74] N. Jakse and A. Pasturel, Physical Review B 78, 214204 (2008).

[75] Y.-M. Kim and B.-J. Lee, Journal of Materials Research 23, 1095 (2008).

[76] M. Maret, T. Pomme, A. Pasturel, and P. Chieux, Physical Review B 42, 1598 (1990).

[77] M. Asta, D. Morgan, J. J. Hoyt, B. Sadigh, J. D. Althoff, D. de Fontaine, and S. M. Foiles, Physical Review B 59, 14271 (1999).

[78] L. Wang, Y. Wang, C. Peng, and Y. Zhang, Phys. Lett. A 350, 405 (2006).

[79] N. Jakse, B. O. Le, and A. Pasturel, J Chem Phys 123, 104508 (2005).

[80] C. Colinet and A. Pasturel, Journal of Alloys and Compounds 319, 154 (2001).

[81] R. A. Varin and M. B. Winnicka, Mater. Sci. Eng., A A137, 93 (1991).

[82] Y. Chen, S. Iwata, and T. Mohri, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 26, 583 (2002).

[83] T. Mohri and Y. Chen, Mater. Trans. 43, 2104 (2002).

[84] E. Clouet and M. Nastar, Complex Inorganic Solids: Structural, Stability, and Magnetic Properties of Alloys, [Proceedings of the International Alloy Conference (IAC-3)], 3rd, Lisbon, , 215 (2005).

[85] L. G. Ferreira, A. A. Mbaye, and A. Zunger, Physical Review B 35, 6475 (1987).

[86] F. Birch, Physical Review 71, 809 (1947).

[87] C. Colinet and A. Pasturel, Journal of Alloys and Compounds 296, 6 (2000).

[88] Y.-B. Kang and A. D. Pelton, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 34, 180 (2010).

[89] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM International, Materials Park, Ohio, 1991).

[90] R. Tewari, G. K. Dey, R. K. Fotedar, T. R. G. Kutty, and N. Prabhu, Metall. Mater. Trans. A 35A, 189 (2003).

7.14 Supplementary material

Comparison study of the elastic constants

This section presents a comparison study of various elastic properties obtained by classical MD simulations performed using our parameterized potential (designed in Table 7-10 as MEAM) and the Finnis-Sinclair embedded atom parameterized potential of Cheng *et al.*[1] Experimental data and *ab initio* calculations are also given in Table 7-10 when available.

Table 7-10: Elastic stiffness constants, c_{ij}*'s*, of solid phases of Al-Zr system along with the experimental and calculated data available in the literature. The *ab initio* data are from PAW-GGA first principle simulation. The cij's are given in GPa.

Compounds (Structure)		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Al-FCC A1	**MEAM**	**115.2**	**63.7**	**--**	**--**	**--**	**--**	**30.5**	**--**	**--**
	Ab initio [2]	111.0	57.0	--	--	--	--	28.0	--	--
	Exp. [3]	114.3	61.9	--	--	--	--	31.6	--	--
	FS-EAM [1]	113.0	61.6	--	--	--	--	32.0	--	--
Zr-FCC A1	**MEAM**	**129.3**	**78.8**	**--**	**--**	**--**	**--**	**55.3**	**--**	**--**
	Ab initio [4]	130.0	76.0	--	--	--	--	50.0	--	--
	FS-EAM [4]	**107.0**	78.0	--	--	--	--	65.0	--	--
$AlZr_3$-$L1_2$	**MEAM**	**143.82**	**84.37**	**--**	**--**	**--**	**--**	**60.69**	**--**	**--**
	Ab initio [5]	149.9	78.9	--	--	--	--	73.6	--	--
	FS-EAM [6]	**118.0**	79.0	--	--	--	--	50.0	--	--
Al_3Zr-$D0_{23}$	**MEAM**	**188.7**	**62.9**	**65.1**	**--**	**--**	**170.3**	**59.2**	**--**	**62.9**
	Ab initio [7]	214.4	57.6	33.6	--	--	201.7	82.2	--	98.3

	Exp.[8]	208.8	70.5	49.1	--	--	208.3	87.2	--	102.2
	FS-EAM [6]	**135.0**	**119.0**	78.0	--	--	194.0	58.0	--	**8**
Al_3Zr- $L1_2$	**MEAM**	**157.8**	**70.9**	**--**	**--**	**--**	**--**	**59.1**	**--**	**--**
	Ab initio [7]	175.9	62.6	--	--	--	--	69.6	--	--
Al_2Zr	**MEAM**	**245.6**	**48.5**	**36.1**	**--**	**--**	**197.7**	**57.1**	**--**	**98.5**
	Ab initio [5]	243.3	51.8	58.8	--	--	222.6	86.0	--	95.7
	FS-EAM [6]	**206.0**	**92.0**	**85.0**	--	--	206.0	48	--	**57**
Al_3Zr_2	**MEAM**	**222.3**	**43.6**	**58.8**	**--**	**--**	**192.4**	**86.3**	**--**	**89.32**
	Ab initio [5]	229.6	53.4	51.8	--	--	222.6	86.0	--	95.7
AlZr-B33	**MEAM**	**163.5**	**74.6**	**68.3**	**197.1**	**68.3**	**192.9**	**62.5**	**--**	**49.5**
	Ab initio [5]	152.1	68.3	94.4	225.1	54.2	198.5	63.1	--	60.0
	FS-EAM [6]	**145.0**	**95.0**	137.0	254.0	**137.0**	210.0	**47.0**	--	**25.0**

Error analysis of the TI method for Al-FCC (500 atoms, cutoff 5Å) using the MEAM potential of *Lee et al.*[9]

Table 7-11 presents all the thermodynamic properties that were used to evaluate the error made in the calculation of the absolute entropy of Al-FCC at room temperature. Fig. 7-12 shows the evolution of the integrand used in the TI method as a function of *(1-λ)*.

Table 7-11: TI method for Al-FCC at 300K

Cell parameter	Å	4.07
$h_{Average}$	eV/atom	-3.280952
$h_{Min.}$	eV/atom	-3.282532
$h_{Max.}$	eV/atom	-3.279372
$I = \int_{\lambda=0}^{1} \left\langle U_{MEAM} - U_{ref.} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$	eV/atom	-0.43367
$I_{Min.}$	eV/atom	-0.43617
$I_{Max.}$	eV/atom	-0.43062
$g_{Einstein}$	eV/atom	-2.95879
$g_{Average}$	eV/atom	-3.39245
$g_{Min.}$	eV/atom	-3.39495
$g_{Max.}$	eV/atom	-3.38940
$\Delta s_{correction}$	$eV/(atom \cdot K)$	8.97659E-05
$s_{Min.}$	$eV/(atom \cdot K)$	2.66466E-04
$s_{Max.}$	$eV/(atom \cdot K)$	2.95495 E-04
$s_{Average}$	$eV/(atom \cdot K)$	2.80981 E-04

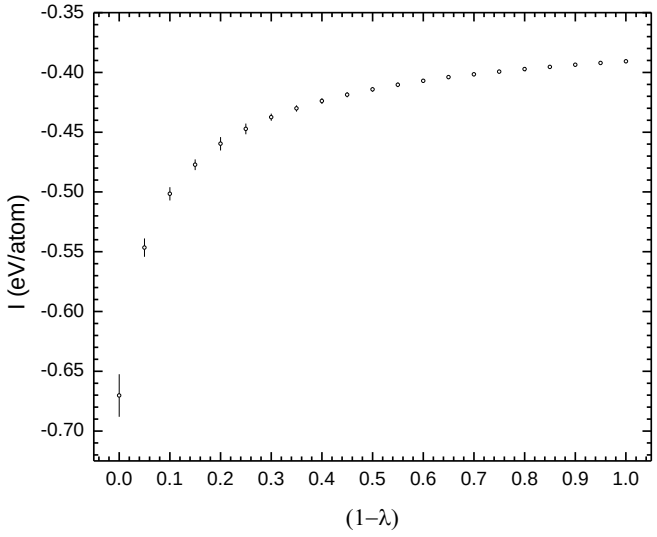


Figure 7-12 : Variation of the integrand *I* of the TI method for Al-FCC as a function of $(1-\lambda)$

Quantum effects at low temperature for tin

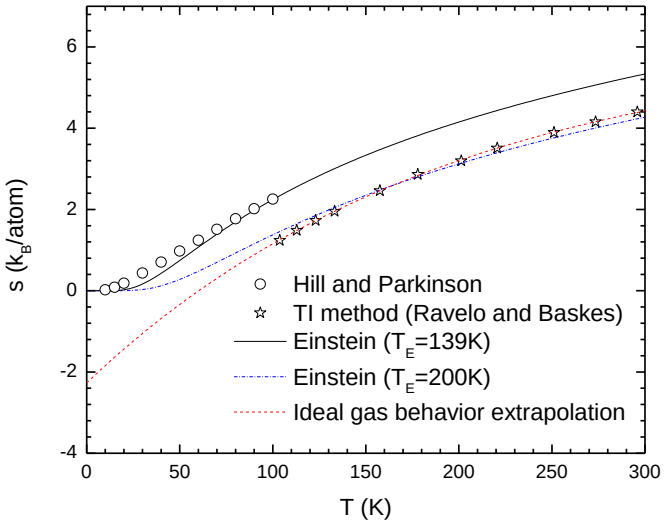


Figure 7-13: Evolution of the entropy *s* of Sn-α as a function of temperature. The results obtained by Ravelo and Baskes[10] presented as stars are compared to the prediction obtained for an Einstein crystal with T_E=139K (solid line) and T_E=200K (dashed and dotted line). Calculated data of Ravelo and Baskes[10] extrapolated at 0K assuming an ideal gas-like behavior (exponential

growth) are presented as a dotted line. Experimental data of Hill and Parkinson[11] are presented as open circles.

Another evidence of the large uncertainty induced by the omission of quantum effects at low temperatures in the evaluation of the enthalpy of a structure and its resulting absolute entropy using the TI method can be found in the study presented by Ravelo and Baskes[10] for tin. Below 286K, tin as a diamond cubic structure denoted as Sn-α.[10] By considering the entropy at 300K proposed by Dinsdale,[12] i.e $44.4\ J/(mol \cdot K)$ for Sn-α, an Einstein temperature T_E of 139K is estimated, a temperature which is corroborated by the experimental work of Hill and Parkinson.[11] The evolution of the resulting entropy of the Einstein crystal is presented as a solid line in Fig. 7-13. It is clear from this figure that the absolute entropy determined by Ravelo and Baskes[10] using the TI method implemented in classical MD simulations and presented as stars in Fig. 7-13 is systematically underestimated in comparison with the predictions of the Einstein model. In order to roughly fit the evolution of *s* as a function of *T* obtained by Ravelo and Baskes[10] using the Einstein model, an unrealistic Einstein temperature of 200K is needed (dashed and dotted line in Fig. 7-13). The impact of the classical atomic displacement hypothesis on the MD simulations at low temperature can be estimated by fitting the results of Ravelo and Baskes[10] using a gas-like (classical statistical mechanics hypothesis) vibrational entropy behavior modeled by an exponential growth function of the following form: $s = A + B\exp(-T/C)$. The fitted function is presented as a dotted line in Fig. 7-13. According to an extrapolation of this function to 0K, a quantum energetic correction $h_{quantic} \approx (3/2)E_{Kinetic}$ is required at 10K in order to obtain a nil entropy.

The Modified quasichemical model in the pair approximation

The thermodynamic behavior of the Al-Zr liquid phase was described in our work using the modified quasichemical model in the pair approximation (MQMPA) proposed by Pelton *et al.*[13] The MQMPA model was derived from the quasichemical approach originally proposed by Fowler and Guggenheim[14] for describing order-disorder phenomena in superlattices. Above the order-disorder transition, this type of approach simulates SRO induced by the energetic amplitude of the various interatomic potentials using the concept of a quasichemical reaction. For the Al-Zr liquid phase, the following quasichemical reaction can be defined:

$(\text{Al-Al})_{\text{pair}} + (\text{Zr-Zr})_{\text{pair}} = 2(\text{Al-Zr})_{\text{pair}} \qquad \Delta g_{AlZr}$ (A.1)

The variation of the Gibbs energy Δg_{AlZr} for this quasichemical reaction modulates equilibrium fraction of Al-Al, Zr-Zr and Al-Zr first nearest pairs in the liquid phase. A negative value of Δg_{AlZr} will favor the formation of Al-Zr pairs while a positive value will induce a tendency toward demixing. In the original quasichemical approach, the internal structure of the liquid phase is only influenced by energetic interactions between pairs, i.e. by the value of Δg_{AlZr}. Pelton *et al.*[13] proposed an original flexible formulation of Δg_{AlZr} to reflect the possible dependence of the energetic interactions to the X_{ij} equilibrium pair fractions:

$$\Delta g_{AlZr} = \Delta g^{(0)}_{AlZr} + \sum_{i\geq 1} g^{(i0)}_{AlZr} X^{i}_{AlAl} + \sum_{j\geq 1} g^{(0j)}_{AlZr} X^{j}_{ZrZr} \qquad \text{(A.2)}$$

In eq. (A.2), $\Delta g^{(0)}_{AlZr}$, $g^{(i0)}_{AlZr}$ and $g^{(0j)}_{AlZr}$ are temperature–dependent empirical model parameters. The pair fractions are calculated from the total number of pairs present in the solution. The following mass balances are used to define the pair fractions in liquid Al-Zr alloys containing n_{Al} moles of Al and n_{Zr} moles of Zr:

$$n_{Al} Z_{Al} = 2n_{AlAl} + n_{AlZr} \qquad \text{(A.3)}$$

$$n_{Zr} Z_{Zr} = 2n_{ZrZr} + n_{AlZr} \qquad \text{(A.4)}$$

First nearest neighbour coordination numbers Z_{Zr} and Z_{Al} in a given phase can be evaluated by X-ray diffraction experiments or from the integration of RDF obtained by MD, MC simulation or *ab initio* calculations. As it can be seen in our work, coordination numbers fluctuate as a function of the composition in the Al-Zr liquid phase. The original quasichemical approach of Fowler and Guggenheim[14] intended for solid solutions did not take coordination number fluctuations as a function of composition into consideration. Pelton et al.[13] proposed a general empirical equation to define Z_{Al} and Z_{Zr} in a binary phase:

$$1/Z_{Zr} = 1/Z_{ZrZr}\left[2n_{ZrZr}/\left(2n_{ZrZr}+n_{AlZr}\right)\right] + 1/Z_{ZrAl}\left[n_{AlZr}/\left(2n_{ZrZr}+n_{AlZr}\right)\right] \qquad \text{(A.5)}$$

$$1/Z_{Al} = 1/Z_{AlAl}\left[2n_{AlAl}/\left(2n_{AlAl}+n_{AlZr}\right)\right] + 1/Z_{AlZr}\left[n_{AlZr}/\left(2n_{AlAl}+n_{AlZr}\right)\right] \qquad \text{(A.6)}$$

As mentioned by Pelton *et al.*[13] there is no strict physical justification for eqs. 5 and 6. The partial first nearest neighbour coordination numbers Z_{AlAl}, Z_{ZrZr}, Z_{AlZr} and Z_{ZrAl} appearing in eqs. 5 and 6 are semi-adjustable parameters and cannot be directly associated to real physical values. Two reasons justify this empirical approach:

i) This kind of thermodynamic treatment of a mixture has no exact solution for the definition of the configurational entropy of mixing in three dimensions. For real systems, the configurational entropy of mixing can only be estimated.

ii) The composition where the maximum SRO is observed can be easily set using eqs. 5 and 6. This is a major feature of the quasichemical approach of Pelton *et al.*[13] because the internal structure of the mixture can be modulated by the coordination numbers and the amplitude of cohesive energy of the various pairs present in the mixture via the variation of the Gibbs energy of the quasichemical reaction.

Unlike thermodynamic models considering the formation of associates, no assumption about the presence of any cluster has to be made in the melt which reduces the number of thermodynamic parameters to be adjusted to describe its thermodynamic behavior. The total Gibbs energy of the Al-Zr liquid solution using the original quasichemical approach of Pelton *et al.*[13] is expressed as follows:

$$G = n_{Al} g^{0}_{Al(liq.)} + n_{Zr} g^{0}_{Zr(liq.)} - T\Delta S^{config} + 1/2\, n_{AlZr} \Delta g_{AlZr} \qquad \text{(A.7)}$$

where $g^{0}_{Al(liq.)}$ and $g^{0}_{Zr(liq.)}$ are the standard molar Gibbs energies of the pure liquid components, ΔS^{config} is the configurational entropy of mixing derived from the one-dimensional Ising approximation,[13-15] n_{Al} and n_{Zr} are the number of moles of Al and Zr, respectively, and n_{AlZr} is the number of moles of Al-Zr first nearest neighbour pair. The standard molar Gibbs energies of both pure liquid components were taken from the compilation of Dinsdale.[12] In eq. A.7, the configurational entropy of mixing is defined as follows:

$$\begin{aligned} \Delta S^{config} = & -R\left(n_{Al} \ln X_{Al} + n_{Zr} \ln X_{Zr}\right) \\ & -R\begin{bmatrix} n_{AlAl} \ln\left(X_{AlAl}/Y_{Al}^{2}\right) + n_{ZrZr} \ln\left(X_{ZrZr}/Y_{Zr}^{2}\right) \\ +n_{AlZr} \ln\left(X_{AlZr}/\left(2Y_{Al}Y_{Zr}\right)\right) \end{bmatrix} \end{aligned} \qquad \text{(A.8)}$$

In eq. A.8, Y_{Zr} and Y_{Al} are referred to equivalent molar fraction variables and are defined by the following equations:

$$Y_{Al} = X_{AlAl} + X_{AlZr} / 2 \quad \text{(A.9)}$$

$$Y_{Zr} = X_{ZrZr} + X_{AlZr} / 2 \quad \text{(A.10)}$$

RDF of pure Zr-liquid

The radial distribution of liquid Zr calculated from our MC simulations at 2200K is presented in figure 7-14 along with the available experimental data.

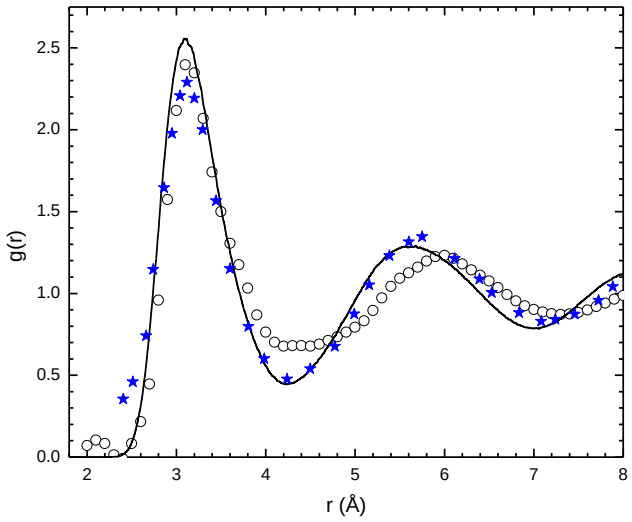


Figure 7-14: Total RDF of liquid zirconium. The solid line represents NPT-MCS results of the present study at 2200K. The circles are the experimental data of Ref. 16 at 2173K and the stars are the experimental data of Ref. 17 at 2135K.

1 H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, and M. W. Chen, Physical Review B **83**, 134118 (2011).

2 M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, Physical Review B **71**, 024101 (2005).

3 G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Elastic Properties: A Handbook* (MIT Press, Cambridge, Mass., 1971).

[4] J. H. Li, Y. Dai, X. D. Dai, T. L. Wang, and B. X. Liu, Computational Materials Science **43**, 1207 (2008).

[5] J. Wang, S.-L. Shang, Y. Wang, Z.-G. Mei, Y.-F. Liang, Y. Du, and Z.-K. Liu, Calphad **35**, 562 (2011).

[6] Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, Physical Review Letters **102**, 245501 (2009).

[7] M. E. Fine, G. Ghosh, D. Isheim, S. Vaynman, K. Knipling, and J. Z. Liu, (Northwestern University, Evanston, Il, 2006).

[8] M. Nakamura and K. Kimura, J. Mater. Sci. **26**, 2208 (1991).

[9] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, Physical Review B **68**, 144112 (2003).

[10] R. Ravelo and M. Baskes, Physical Review Letters **79**, 2482 (1997).

[11] R. W. Hill and D. H. Parkinson, Philosophical Magazine Series 7 **43**, 309 (1952).

[12] A. T. Dinsdale, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **15**, 317 (1991).

[13] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science **31B**, 651 (2000).

[14] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **174**, 189 (1940).

[15] E. Ising, Zeitschrift fuer Physik **31**, 253 (1925).

[16] Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids* (McGraw Hill, New York, 1981).

[17] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, Physical Review Letters **89**, 075507/1 (2002).

CHAPITRE 8 ON THE DETERMINATION OF THE GLASS FORMING ABILITY OF AL_XZR_{1-X} ALLOYS USING MOLECULAR DYNAMICS, MONTE CARLO SIMULATIONS AND CLASSICAL THERMODYNAMICS

J.-P. Harvey, A. E. Gheribi and P. Chartrand

Center for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Station Downtown, Montréal (Québec), CANADA, H3C 3A7

Soumis le 16 mai 2012 à la revue *Journal of Applied Physics*, accepté avec révisions le 19 juin 2012.

8.1 Abstract

In this work, the glass forming ability of Al-Zr alloys is quantified using Monte Carlo and molecular dynamic simulations as well as classical thermodynamic calculations. The total energy of each studied structure of the Al-Zr system is described using the modified embedded atom model in the second-nearest-neighbour formalism. The parameterized Al-Zr cross potential which has been extensively validated using available experimental and *ab initio* data for several solid structures and for the liquid phase is used to evaluate thermodynamic, structural and physical properties of the glass state and of the fully disordered FCC solid solution with no short range order. The local environment of the Al-Zr amorphous phase is identified to be similar to that of an FCC solid structure with short range chemical order. A new approach to model the Gibbs energy of the amorphous phase based on the cluster variation method in the tetrahedron approximation is presented. The Gibbs energy of the fully disordered FCC solid solution with no short range order is determined and compared to the Gibbs energy of the amorphous phase. According to our volumetric and energetic criteria defined in our work to evaluate the possible formation of a glass structure at room temperature and zero pressure, a glass forming range of

$(0.25 \le X_{Zr} \le 0.75)$ and of $(0.21 \le X_{Zr} \le 0.75)$ are identified respectively. All the available quantitative experimental data regarding the amorphization of Al-Zr alloys are compared to the prediction of our MD/MC simulations throughout this study.

8.2 Introduction

The fundamental understanding of the mechanisms leading to the formation of bulk metallic glasses (BMG) is definitively one of the interesting and challenging tasks, in recent years, related to the development of a new generation of high performance structural alloys. Classical molecular dynamics (MD) simulations and first-principle calculations have already provided substantial data at the atomic level for a wide range of multicomponent alloy candidates.[1-9] At the macroscopic level, many experimental investigations have helped scientists identify the conditions for which bulk metallic glasses can be produced.[10-15] The relative stability of BMG compared to the other equilibrium phases of a given system must also be studied in order to predict and understand the stability and potential evolution of BMG through aging caused by the imposed conditions in service (temperature, constraints, etc.). Classical thermodynamics is a powerful tool that can be used to simulate the effect of these operating conditions on the evolution of BMG. Moreover, the link between the atomic and the macroscopic level, i.e. the link between theoretical calculations and experimental investigations, can be made using classical thermodynamics. A precise definition of the Gibbs energy of BMG, combined with the thermodynamic description of each stable phase, allows the prediction of the stability of BMG.

Schwarz and Johnson[16] were the first authors to present experimentally the possibility of forming an amorphous Au-La alloy by solid-state reaction of pure polycrystalline metals at low temperature (50-80°C). They explained how the anomalously fast diffusion of gold in lanthanum and the large and negative heat of mixing provide the chemical driving force for the formation of an amorphous alloy at the nanometric scale (100-600Å). The diffusion of Au in solid polycrystalline La has been experimentally measured by Dariel *et al.*[17] The high diffusion of Au in La was interpreted in terms of a combined substitutional-interstitial diffusion mechanism. The possibility of an enhanced Au diffusion caused by a large dislocation density was also dismissed. More conventional procedures for producing metallic glasses are; liquid quenching, alternate

sputtering deposition of thin films on cool substrates, ion beam mixing, electron-irradiation-induced amorphization and mechanical alloying.[13] The presence of volumetric defects such as dislocations and mechanically-induced disordering (mechanical alloying) is a prerequisite for bulk amorphization of polycrystalline alloys while surface effects (surface diffusion and surface alloying) and Frenkel defects (electron-irradiation-induced amorphization) also contribute to the amorphization of thin films. Production of amorphous alloys using a liquid quenching technique is easily explained by the important barrier to nucleation caused by the greatly limited diffusion at low temperatures needed for crystallization.

Among the different metallic systems that are proposed in the literature for the elaboration of BMG, Al-Zr based BMGs have been targeted as excellent candidate because of their good glass forming abilities (GFA) confirmed by their wide variety of techniques and composition range for which they can be produced and of the relatively low cost and availability of Al and Zr. The experimental elaboration of Al-Zr amorphous alloys has been extensively studied in the literature. Gudzenko and Polesya[18] obtained Al-Zr thin film amorphous alloys by rapid quenching ($\approx 100^{o}$C/s), Rehn *et al.*[19] amorphized an $AlZr_3$ intermetallic by irradiation-induced disordering, Fecht *et al.*[20] obtained amorphous alloys in the range $0.15<X_{Al}<0.4$ by mechanical alloying, Meng *et al.*[21] studied the crystal-to-amorphous phase transformation of $AlZr_3$ induced by hydrogenation, Ma and Atzmon[22] prepared Zr-rich amorphous alloys ($X_{Al}>17.5$) by mechanical alloying, Ho and Lin[23], Yoshioka *et al.*[24], Yang *et al.*[25] were able to produce thin films of amorphous Zr-Al alloys in the following range of composition: $0.168<X_{Al}<0.699$, $0.17<X_{Zr}<0.71$ and $0.235<X_{Zr}<0.675$ respectively by alternate sputtering deposition. Most of the previously quoted studies explained the formation of amorphous alloys in this system based on an elastic instability of the face-centered cubic (FCC) or hexagonal-close-packed (HCP) supersaturated solid solution that triggers the crystal-to-amorphous transformation. The large size mismatch between Al and Zr, i.e. 18.8% according to Yang *et al.*[25] would be at the origin of this important large strain energy induced by supersaturation of either Al-FCC of Zr-HCP solid solutions.

Recently, Zhao *et al.*[9] and Li *et al.*[26] report that a solid-state amorphization occurs at room temperature and zero pressure for a wide range of composition of the Al-Zr system starting from a perfectly symmetric and defect (vacancy) free disordered FCC solid solution using MD simulations and Monte Carlo (MC) simulations respectively. As all the reported experimental

techniques used to produce Al-Zr metallic glasses involve the presence of defects, the formation of thin films or the rapid quenching of melts, we have decided to explore the implication of their original findings on the comprehension and development of a theory of the formation of BMG. Our work is also intended to complement the exploratory thermodynamic study of the relative stability of the amorphous phase in comparison with the FCC solid solution.

In this study, we explore the possibility of forming Al-Zr BMGs starting from a perfectly symmetric and defect (vacancy) free fully disordered (FD) solid solution, i.e. a solid solution with no short range order (SRO), at 300K and zero pressure based on MD and MC simulations in which the total energy is described by the modified embedded atom model interatomic potential in the second nearest neighbour formalism (MEAM-2NN).[27-29] A precise evaluation of the Gibbs energy of the Al-Zr amorphous phase using the cluster variation method is presented and compared to the Gibbs energy of the stable FCC solid solution (consideration of both SRO and long range order (LRO)) obtained in our previous work,[30] along with the Gibbs energy of the FD FCC solid solution obtained in the present work. Two distinct criteria, i.e. the GFA-volumetric-criterion and the GFA-energetic-criterion, to judge the glass forming ability of metallic alloys are defined in our work. These two criteria are applied to the Al-Zr system to see if they corroborate the experimental range of composition where BMGs can be produced.

8.3 Methodology

To simulate the thermodynamic, structural and physical properties of condensed phases in the Al-Zr system, we have performed both classical MD and MC simulations. The total energy of each structure is described by our newly-developed[30] MEAM-2NN interatomic potential[27-29] which is provided in the supplementary material of this work.[31] The present MEAM-2NN potential was parameterized according to the fitting procedure described by Padararu *et al.*[32] The parameters of the present MEAM-2NN potential for Al-Zr are obtained by fitting the *ab initio* properties, which are: the cohesive energy, the equilibrium volume, and the elastic properties of the $AlZr_3$-$L1_2$ reference structure.[33-35] The Al-Zr interatomic potential have been validated extensively, by comparing the thermodynamic, structural, and physical properties of several solid structures and of the liquid phase with both available experimental and *ab initio* data.[30]

MD simulations presented in our work are performed using the *KISS* algorithm provided by Lee.[36] For each set of equilibrium conditions, between 5000MD time steps for $\Delta t = 4 \cdot 10^{-3}\, ps$ and 30000MD time steps for $\Delta t = 4 \cdot 10^{-4}\, ps$ are made to reach the metastable equilibrium associated to a given FD initial configuration. In MD simulations, the numerical techniques (Verlet algorithm in our case) used to solve the Newton equations of motion are based on mathematical approaches developed to identify a specific local minimum of the total energy which is not necessarily the global minimum of this function. This implies that the local minimum found by the algorithm depends on the initial configuration considered at the beginning of the simulation. In the NPT ensemble, variations of the internal pressure, the volume and the internal energy of the supercell are monitored to ensure that the equilibrium state is reached before sampling the system. These preliminary equilibration runs are followed by 20000MD time steps for $\Delta t = 4 \cdot 10^{-3}\, ps$ and 40000 MD time steps for $\Delta t = 4 \cdot 10^{-4}\, ps$ to perform the statistical analysis of the Boltzmann like distribution of each thermodynamic and physical property obtained in these simulations. As for the size of the supercell employed in our work, we model the various FCC and amorphous structures using a supercell of 500 atoms while a supercell of 432 atoms is used for the simulations of Al_3Zr-$D0_{23}$ superlattice. As for our previous work,[37] a cutoff distance of 5Å was used to evaluate the cohesive energy of the different structures. To avoid any artificial amorphization of our initial fully disordered (no SRO) structures at room temperature caused by a too small or too large supercell volume, we estimate the initial volume of our disordered supercells to be the same as for the stable FCC structures calculated in our previous work.[30]

Al_xZr_{1-x} amorphous structures at various compositions are generated in this study using MC simulations with the following procedure. First, initial FCC structures are melted and equilibrated using 10^7 NPT-MC steps at 2000K and then frozen at room temperature using an infinite cooling rate. Each of the frozen liquid superlattices is allowed to fully relax and equilibrate for 10^7 NPT-MC steps. Finally, a statistical sampling of $5*10^6 - 10^7$ NPT-MC steps is used to evaluate average thermodynamic properties. It is to be noticed that first nearest neighbour permutations are allowed during the course of our MC simulations along with atomic displacements and isotropic contraction/expansion of the supercell. Details of our MC simulator can be found elsewhere.[37]

8.4 Amorphization of an $AlZr_3$-$L1_2$ alloy

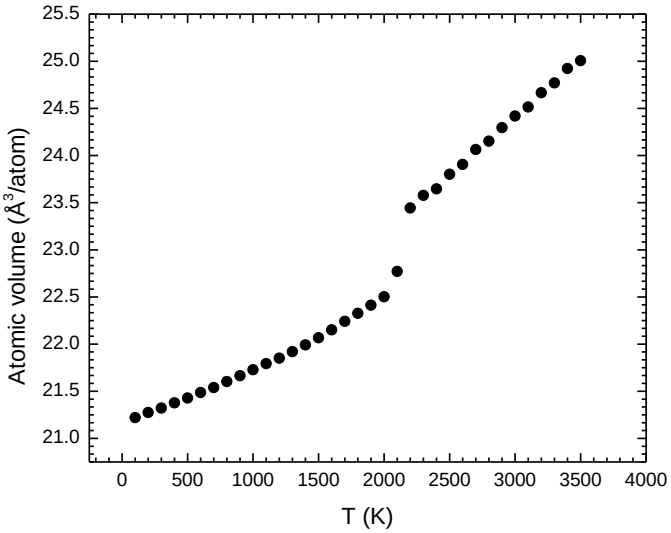


Figure 8-1: Calculated atomic volume of $AlZr_3$-$L1_2$ (ordered FCC structure) as a function of temperature obtained by our MD simulations.

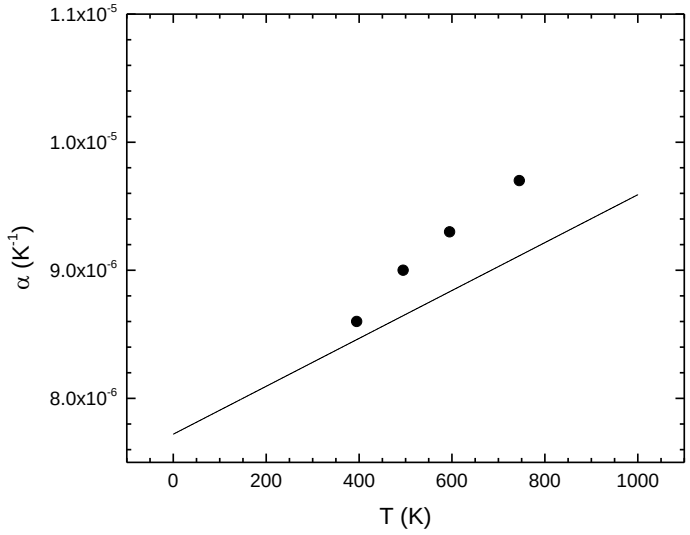


Figure 8-2: Calculated linear thermal expansion of $AlZr_3$-$L1_2$ (ordered FCC structure) as a function of temperature. The solid line represents the results obtained by MD simulations starting

from a perfectly ordered $AlZr_3$-$L1_2$ structure. The circles are the experimental data of Turner *et al.*[38] obtained for non-textured $AlZr_3$ polycrystals.

Rehn *et al.*[19] determined quantitatively many important parameters to consider for elucidating the origin of the crystal-to-amorphous phase transformation in the Al-Zr system. The first condition that favors amorphization is the introduction of energy in the system, coming from ion irradiation in the study of Rehn *et al.*,[19] provided to force disordering of the solid solution or equivalently the disappearance of LRO. Without irradiation, the $AlZr_3$-$L1_2$ intermetallic compound is stable at room temperature as presented by McPherson and Hansen.[39] According to Rehn *et al.*,[19] the lattice expansion of $AlZr_3$-$L1_2$ upon irradiation induces an increase of the atomic volume upon disordering of 3% before the amorphization. They also evaluate that an additional 3% increase of the atomic volume is needed to make the $AlZr_3$ disordered solution mechanically unstable. The authors conclude that the irradiation itself may provide the necessary volume fluctuations to overcome the nucleation barrier for amorphization. Rehn *et al.*[19] qualified this volume expansion needed to overcome the nucleation barrier for amorphization as small. It is interesting to compare this volume expansion needed for the amorphization to the volume expansion upon mechanical melting calculated from MD simulations of an initially perfect $AlZr_3$-$L1_2$ superlattice at 0K presented in Fig. 8-1. The evolution of the linear thermal expansion obtained for $AlZr_3$-$L1_2$ by MD starting for a perfectly ordered structure is presented in Fig. 8-2 and compared to the experimental results of Turner *et al.*[38] Considering the estimated experimental error reported by the authors to be about 3% and that around 10% volume of $AlZr_2$ was present in the polycrystalline $AlZr_3$ samples of Turnel *et al.*,[38] it is believed that the calculated linear thermal expansion function obtained from our MD simulations is in good agreement with these experimental data.

According to our MD calculations, the mechanical melting occurs at around 2100K and is accompanied by a volume expansion ($V_{xp.}$) of $3.6\%\left(V_{xp.}=\left[\left(V_{Liquid,2100K}-V_{Solid,2100K}\right)/V_{Solid,2100K}\right]\cdot 100\right)$. An important limitation of MD simulations is highlighted by this result. In our simulations, $AlZr_3$ is initially a perfectly ordered $L1_2$ FCC structure and is therefore close packed. When applying periodic boundary conditions to a close packed structure, it is extremely difficult to introduce lattice defects such as vacancies as

it would require, at a given simulation time, the simultaneous presence of a vacancy combined with an interstitial atom also called Frankel pair. MC simulations partially resolve this issue as anti-site defects are easier to generate because atom permutations in the supercell are performed according to their statistical occurrence defined by the estimated Boltzmann distribution at a given temperature. For low temperature where anti-site and vacancy defects are not energetically favoured, one cannot expect conventional MC simulation to be able to adequately model the amorphization as it will most probably converge toward an energetically stable state, in this case, the $AlZr_3$-$L1_2$ perfectly ordered structure. Another important result obtained from Fig. 8-1 is that a total volume expansion of 6% $\left(V_{xp.} = \left[\left(V_{Solid,2000K} - V_{Solid,100K}\right)/V_{Solid,2000K}\right]\cdot 100\right)$ is needed for the solid solution to reach its mechanical instability starting from an initially perfect $AlZr_3$-$L1_2$ superlattice. These results support the theory of Rehn *et al.*[19] regarding the analogy of the solid state amorphization of $AlZr_3$-$L1_2$ with a first-order phase transformation melting.

Based on the previous discussion, it is reasonable to suppose that an FCC-to-amorphous transition for the $AlZr_3$-$L1_2$ structure cannot be observed in a conventional NPT MD simulation performed at room temperature and zero pressure. As it can be seen from Fig. 8-1, the thermal energy for these equilibrium conditions cannot provide a sufficient volume expansion to make the solid solution elastically unstable even if the solid solution has been artificially disordered (introduction of anti-site defects only). Even by assuming that the 3% volume required to disorder the $AlZr_3$-$L1_2$ was not needed because of the artificial disordering, an additional 3% volume dilatation would still be necessary to nucleate the amorphous phase. According to Fig. 8-1, 1200K is a first rough estimate of the temperature where the thermal energy needed for the amorphization of a disorder $AlZr_3$ FCC solid solution (extra 3% volume expansion) is provided to the supercell. It is thus expected that the $AlZr_3$-$L1_2$ solid solution will present a first-order transition around this temperature.

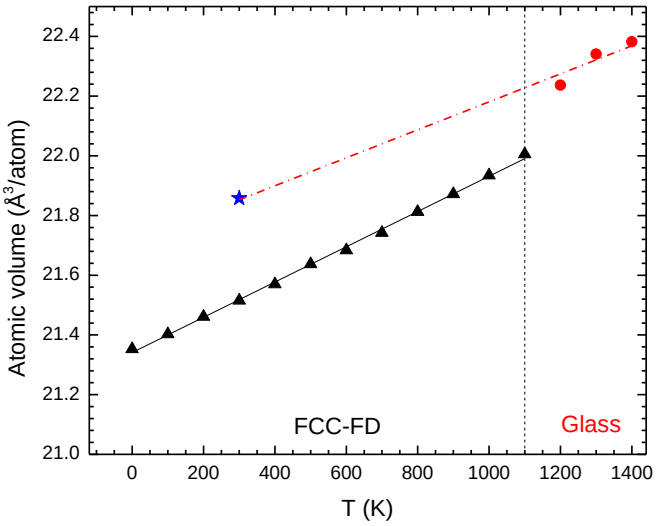


Figure 8-3: Calculated atomic volume of an originally FD $AlZr_3$ FCC structure as a function of temperature obtained by MD simulations for a disordered solid solution with no SRO (triangles) and a glass phase (circles). The star represents an amorphous phase obtained by quenching a liquid with an infinite quenching rate from 2000K to room temperature using MC simulations.

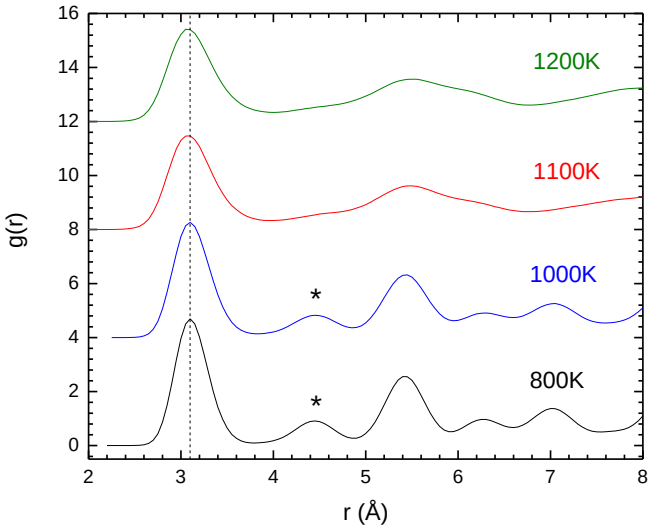


Figure 8-4: Calculated radial distribution functions of a FD $AlZr_3$ FCC solid solution (no SRO) at a) 800K b) 1000K c) 1100K d) 1200K obtained by MD simulations. The stars indicate the position of the second nearest neighbour.

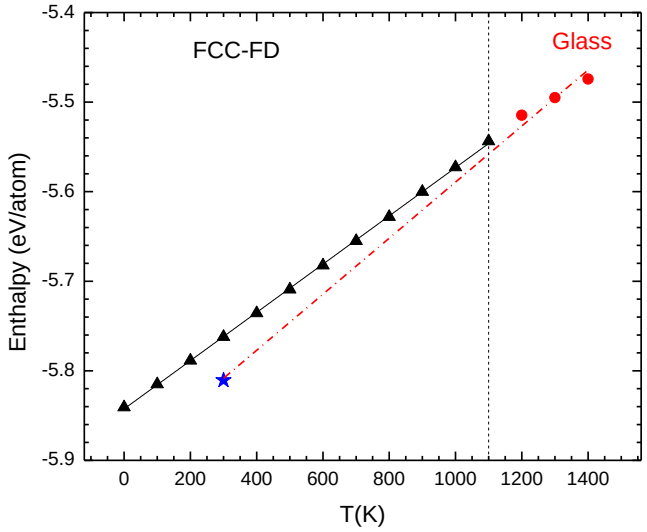


Figure 8-5: Calculated enthalpy of an initially FD $AlZr_3$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations for a disordered solid solution with no SRO (triangles) and a glass phase (circles). The star represents an amorphous phase obtained by quenching a liquid with an infinite quenching rate from 2000K to room temperature using MC simulations.

MD simulations have been performed in order to validate that a temperature of around 1200K is the approximate temperature where an originally FD $AlZr_3$ supercell should have enough thermal energy to transform into an amorphous phase. Fig. 8-3 shows the evolution of the atomic volume of an originally FD $AlZr_3$ FCC supercell at the beginning of the simulation (0K) as a function of temperature. As it is highlighted by a dashed line on Fig. 8-3, it appears that a phase transition occurs at around 1100K as expected by our previous calculations. To confirm the presence of a phase transition close to this temperature, radial distribution functions (RDF) at different temperatures are plotted in Fig. 8-4. At 800K, the second peak of the RDF is clearly identified by a star. This second peak in the RDF gradually disappears as a function of the temperature as it can be seen in Fig. 8-4. At 1100K, the second peak cannot be identified anymore. The RDF at 1100K is characteristic of a glass phase.

The enthalpy of the originally FD $AlZr_3$ FCC solid solution upon heating has also been evaluated and is presented in Fig. 8-5. The first feature of this curve is that a relatively small

amount of energy is released ($\approx$-1 kJ/mol) from the supercell trough the surrounding (exothermic reaction) when the disordered-FCC-to-amorphous transformation occurs at around 1100K. This corroborates the elastic nature of the instability leading to the amorphization as the elastic energy stored in the FCC structure and induced by the thermal stresses is released upon formation of the amorphous structure. Fecht *et al.*[20] monitored experimentally the heat released isothermally upon crystallization of an $AlZr_3$ amorphous phase. These authors reported a value for the heat of crystallization of $-4.3 \pm 0.5 kJ/mol$ (crystallization is exothermic). This heat of crystallization cannot be directly compared to the results obtained from the simulations presented in Fig. 8-5 as an ordered FCC structure ($AlZr_3$-$L1_2$) would normally precipitate as it will be presented in this work.

8.5 Amorphization of an Al_3Zr alloy

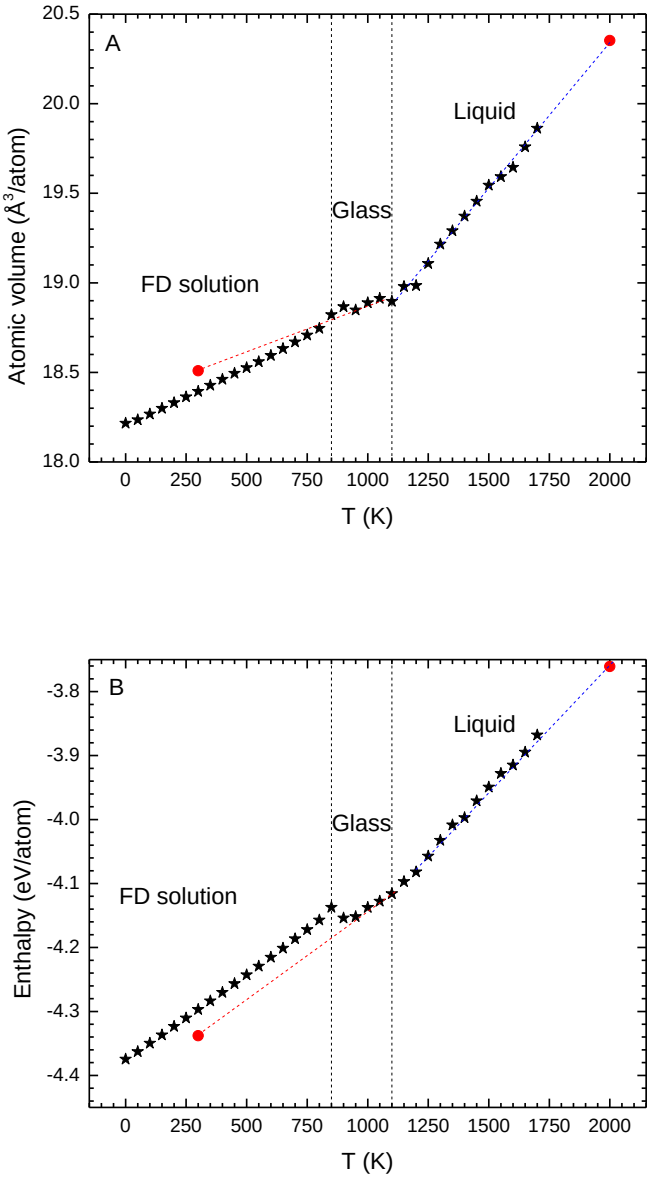


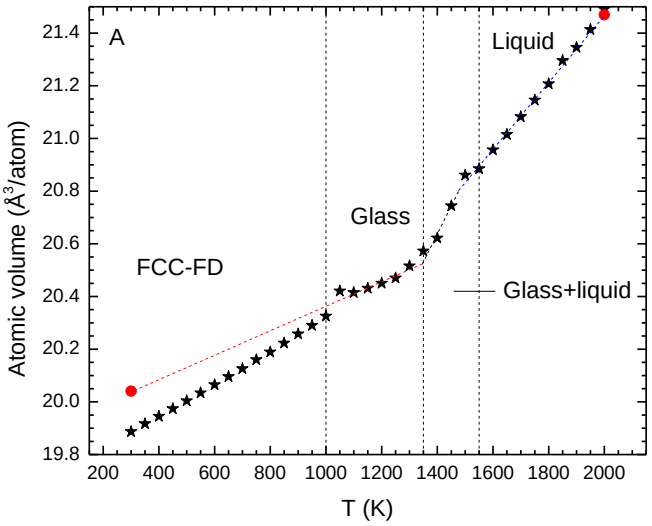
Figure 8-6: Calculated A) atomic volume and B) enthalpy of an originally FD Al_3Zr solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations presented as stars. Filled circles represent the results of our MC simulations obtained during the infinitely fast quenching of an Al_3Zr melt at 2000K to room temperature.

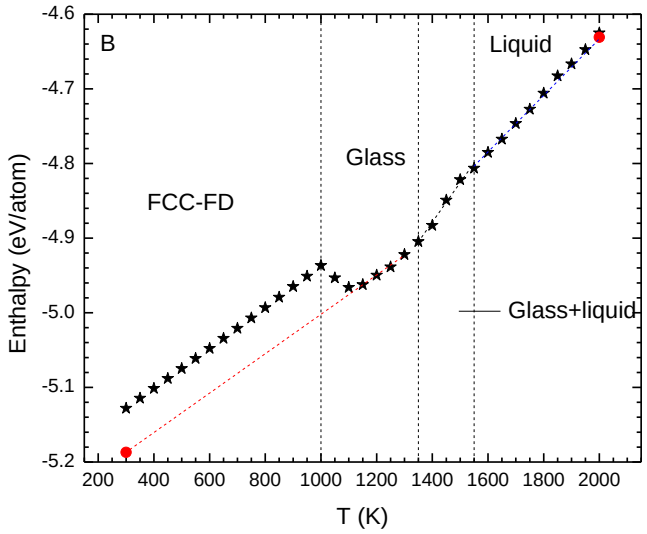
According to the results of Zhao *et al.*[9] and Li *et al.*[26] obtained by MD and MC simulations respectively, the amorphization of an Al_3Zr-FCC alloy could be observed at room temperature and zero pressure starting from a completely disordered FCC solution. Yang *et al.*[25] and Yoshioka *et al.*[24] obtained experimentally amorphous thin films for this composition by a sputtering deposition technique on cobalt and aluminum substrate respectively. These results are in disagreement with the study of Ho and Lin[23] in which an amorphous Al-rich thin film can only be synthesized up to a composition of 69.9 at. % Al on a *p*-type silicon wafer or on a pyrex glass. In the experimental study of Ho and Lin,[23] a precise description of the influence of each parameter of their apparatus is given, i.e. the effect of the Al/Zr sputtering power ratio on the atomic ratio, the effect of the total sputtering power on the thin film growth rate and the quantification of the presence of impurities. It is to be noted that Ho and Lin[23] observed the presence of a metastable non-stoichiometric Al_3Zr-$L1_2$ intermetallic phase when the Al content is increased in the sputtered thin film (from 71-75 at. % Al). The possible formation of Al-rich-transition metal amorphous thin films is explained by these authors by the fact that high melting point differences (low mobility of the transition metal) combined with strong affinity between Al and transition metal atoms act as a barrier for the nucleation of stable equilibrium intermetallic compounds. There is a disagreement between the possibility of forming experimentally an amorphous phase in Al-rich thin films because of the limited diffusivity of Zr atoms in the multilayer structures and the simulated solid-state amorphization at room temperature of a FD FCC superlattice observed by Zhao *et al.*[9] and Li *et al.*[26] We have thus performed various MD simulations in order to characterize the potential amorphization of an originally FD Al_3Zr solid solution.

To confirm the possibility of observing a solid-to-amorphous phase transition at this composition, we studied the effect of heating an initially fully disordered Al_3Zr-$D0_{23}$ supercell on its atomic volume and enthalpy. In our previous work,[30] it was explained that the Al_3Zr-$D0_{23}$ structure could not be clearly differentiated from the Al_3Zr-$L1_2$ due to a limitation of the MEAM-2NN to fully describe this phase transition. The Al_3Zr-$D0_{23}$ structure was therefore almost equivalent to a stacking of four Al_3Zr-$L1_2$ unit cells in the *z* direction. Results of our MD/MC simulations are presented in Fig. 8-6. According to this figure, the disordered Al_3Zr solid solution is mechanically stable up to 850K. As for the $AlZr_3$ FCC solution, a volume expansion of 3% (starting from 0K) is needed to reach the mechanical instability of the FD solid solution. These

results indicate that the amorphization of a FD Al_3Zr structure at room temperature is not favored. In Fig. 8-6 we have also presented as circles the results of our MC simulations representing the infinitely rapid quenching of a melt at 2000K to room temperature. It is obvious from this figure that the equilibrium volume of the amorphous phase and its resulting enthalpy cannot be evaluated from an extrapolation of the behaviour of a high temperature liquid phase to 300K. This is a first evidence of the necessity to define separately the Gibbs energy of the amorphous phase and to clearly distinguish it from the Gibbs energy of the liquid phase. The inaccuracy of the predicted amorphous properties from the extrapolation of the high temperature behaviour of the liquid phase is more pronounced when evaluating atomic volume in comparison to cohesive energy as it can be seen in Fig. 8-6.

8.6 Amorphization and GFA under standard conditions (T=300K and 0 Pa) of FD FCC superlattices.





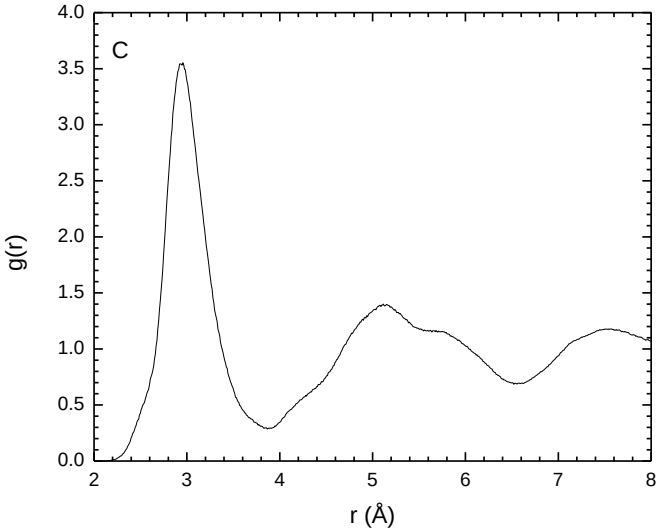
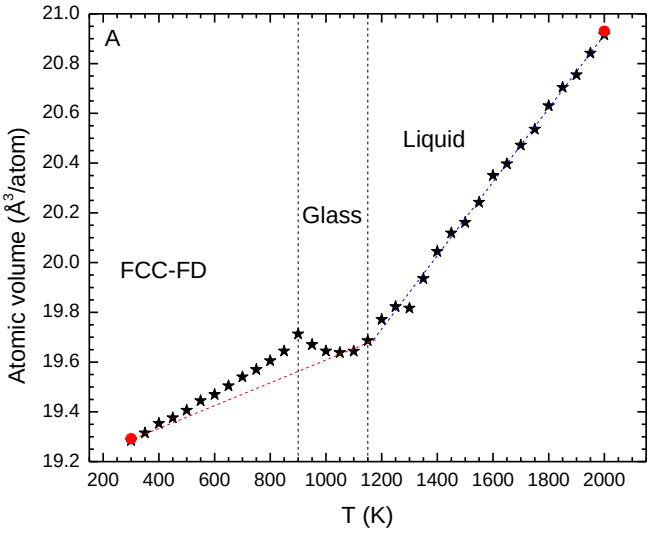


Figure 8-7: Calculated A) atomic volume, B) enthalpy of an originally FD $Al_{50}Zr_{50}$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by MD simulations (Circles represent the results of the MC simulations obtained during the simulation of an $Al_{50}Zr_{50}$ amorphous phase); C) radial distribution function of the $Al_{50}Zr_{50}$ amorphous phase at 300K obtained by our MC simulations.



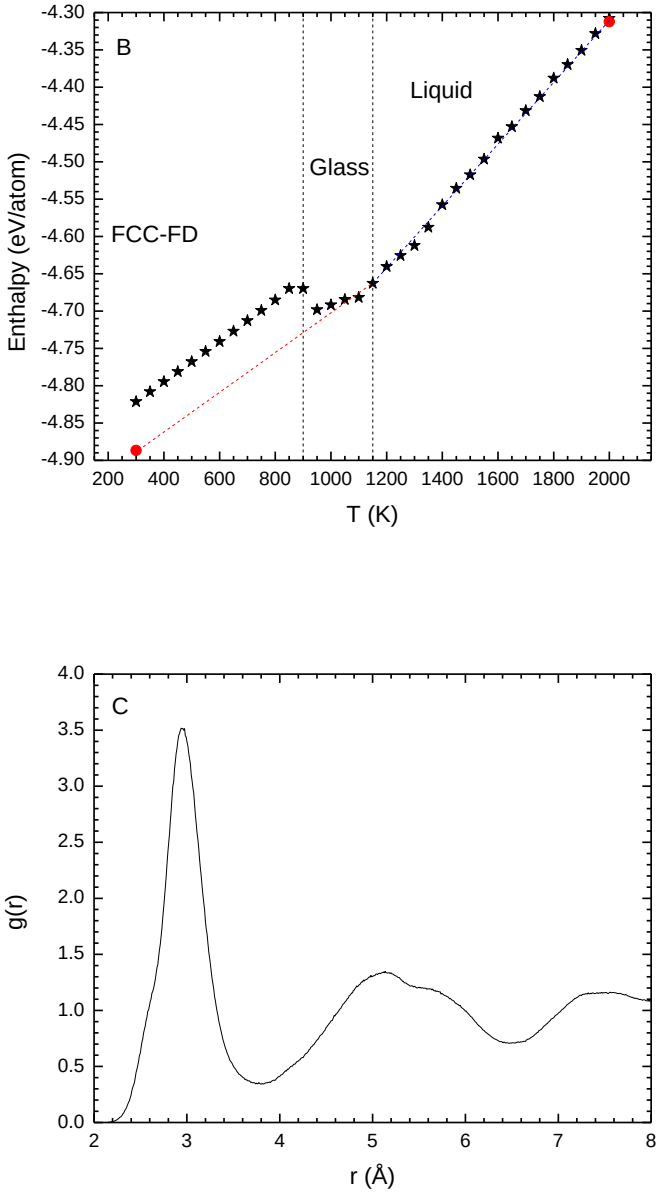


Figure 8-8: Calculated A) atomic volume, B) enthalpy of an originally FD $Al_{60}Zr_{40}$ FCC solid solution as a function of temperature obtained by our MD simulations (Circles represent the results of the MC simulations obtained during the simulation of an $Al_{60}Zr_{40}$ amorphous phase); and C) radial distribution function of the $Al_{60}Zr_{40}$ amorphous phase at 300K obtained by our MC simulations.

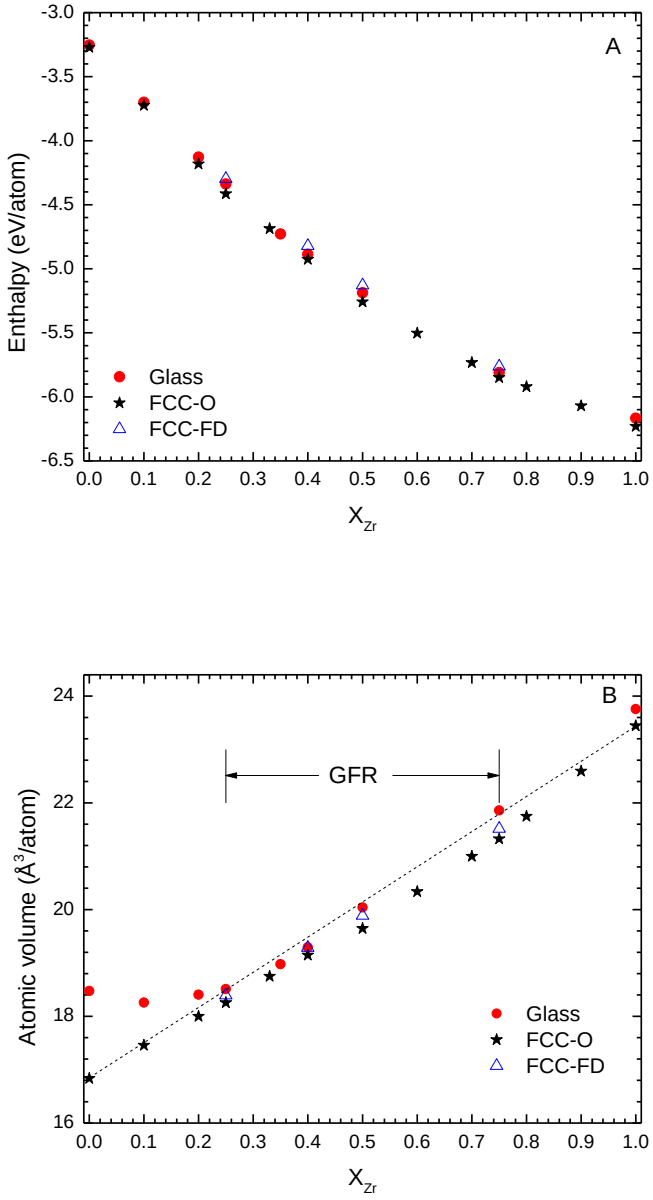


Figure 8-9: Calculated A) enthalpy and B) atomic volume of the Al-Zr amorphous phase (Glass), the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD), and the FCC solid solution with chemical order (FCC-O) as a function of X_{Zr} obtained by our MC/MD simulations at room temperature. The GFR is presented in B. The ideal volume mixture of Al-FCC and Zr-FCC is presented as a dashed line in B.

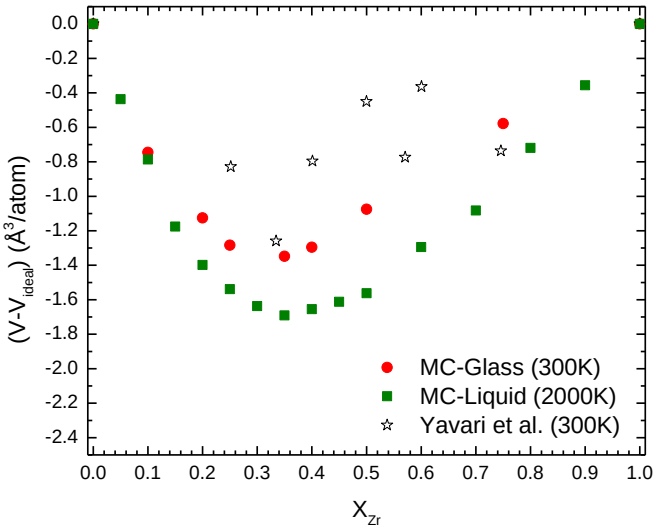
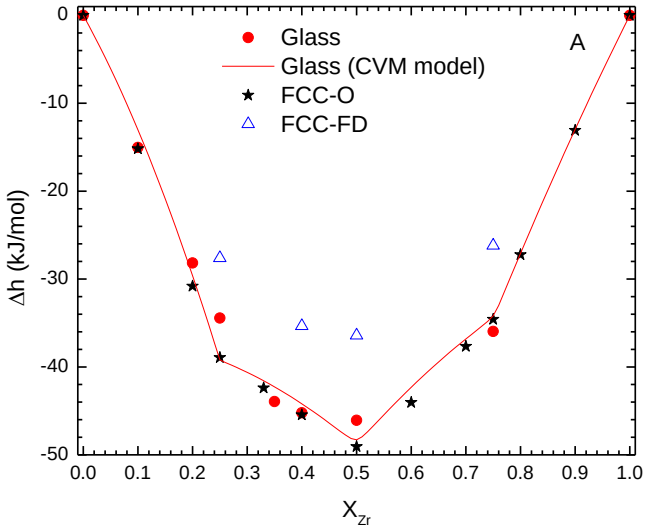


Figure 8-10: Calculated excess volume as a function of X_{Zr} of the amorphous Al-Zr phase (MC-Glass) at 300K and the liquid Al-Zr phase (MC-Liquid) at 2000K obtained by MC simulations and compared to experimental data of Yavari *et al.*[41] obtained for stoichiometric compounds.



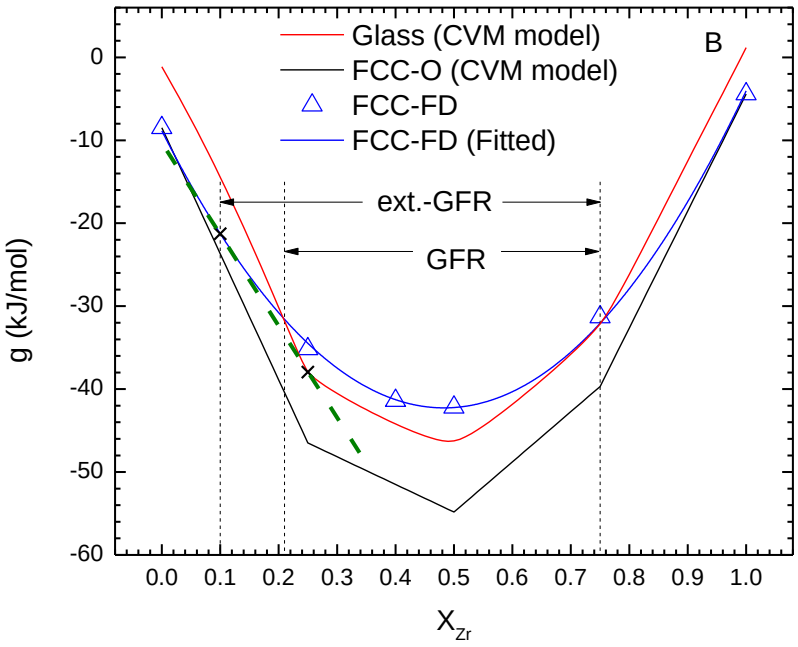


Figure 8-11: Calculated A) molar enthalpy of mixing at room temperature of the stable FCC solution with chemical order (FCC-O), the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD) and the amorphous phase (Glass) of the Al-Zr system as a function of X_{Zr}, and B) absolute molar Gibbs energy at room temperature of the amorphous phase (Glass) and the FCC solid solution with chemical order (FCC-O) obtained from the CVM model in the tetrahedron approximation and of the calculated molar Gibbs energy of the FD FCC solid solution with no SRO (FCC-FD) as a function of X_{Zr}. The GFR is presented in B. A common tangent is also plotted in B (dashed line) between the amorphous phase and the FD FCC solid solution. This common tangent defines a two-phase region (the region is delimited by cross symbols) which extends the GFR (denoted as ext.-GFR).

Table 8-1: Calculated elastic constants from MD simulations for the FD FCC solid solution with no SRO at room temperature.

X_{Zr}	C_{11}	C_{12}	$(C_{11}-C_{12})/2$	C_{44}
	GPa	GPa	GPa	GPa
0.00	115.2	63.7	25.8	30.5
0.25	138.6	67.5	35.6	46.5
0.50	146.6	77.7	34.5	55.3
0.60	144.5	79.4	32.6	57.9
0.40	148.9	73.6	37.7	52.3
0.75	137.3	76.0	30.7	56.4
1.00	129.3	78.8	25.3	55.3

All the evidences presented previously do not support the possibility of observing amorphization at room temperature without providing a sufficient volume expansion necessary to introduce defects (anti-site or Frankel-pair defects) starting either from a fully ordered or from a fully disordered closed packed structure such as the Al_3Zr-$D0_{23}$ and the $AlZr_3$-$L1_2$ structures. Two other completely disordered FCC structures, i.e. an $Al_{50}Zr_{50}$ and an $Al_{60}Zr_{40}$ alloy, were studied using MD simulations in order to see if these alloys are subjected to amorphization at room temperature. According to Fig. 8-7A and Fig. 8-8A, a volume expansion of around 2% is needed to induce the amorphization of both alloys as for the previous studied disordered structures. According to the heating curves and the thermal expansion functions for X_{Zr}=0.25, X_{Zr}=0.4, X_{Zr}=0.5, X_{Zr}=0.75, the FD FCC solid solution with no SRO is mechanically stable for this entire range of composition, i.e. $0.25 \leq X_{Zr} \leq 0.75$, under standard conditions (300K, 0Pa), which is in disagreement with the previous results of Zhao *et al.*[9] and Li *et al.*[26] Table 8-1 provides supplementary evidences of the mechanical stability of the FD FCC solid solution for its entire range of composition in these conditions. The ratio $(C_{11}-C_{12})/2$ provides an estimate of the mechanical stability of a solid structure. For unstable structures, this ratio is equal to 0 as explained by Wolf *et al.*[40] In our case, this ratio is always positive for the FD FCC solid solution which confirms the stability of this phase.

As for the $AlZr_3$ alloy, the thermodynamic and physical behaviour of $Al_{50}Zr_{50}$ and $Al_{60}Zr_{40}$ amorphous structures at room temperature are not predicted to be an extrapolation of their associated liquid properties according to our MC simulation results presented as circle in Fig. 8-7 and Fig. 8-8. Our study of the amorphization of Al-Zr alloys clearly indicates that the mixing properties of the Gibbs energy of the amorphous phase have to be evaluated distinctively from the liquid phase if a rigorous classical thermodynamic study of the relative phase stability is to be conducted.

To validate this observation from a classical thermodynamic perspective, we have performed MC simulations to evaluate precisely the Gibbs energy of the Al-Zr amorphous phase for its entire range of composition. As mentioned previously, amorphous structures were generated by quenching equilibrated Al-Zr melts obtained at 2000K using MC simulations to room temperature using an infinite quenching rate. Amorphous structures were then allowed to fully relax in long MC simulations performed in the NPT ensemble. The evolution of the enthalpy and the atomic volume of the resulting Al-Zr amorphous phase as a function of composition at room temperature are presented in Fig. 8-9. In Fig. 8-10, we have compared the predicted excess volume $(V\text{-}V_{ideal})$ between the equilibrium volume V and the ideal volume V_{ideal} calculated by the additivity rule of the pure element volumes of the amorphous phase obtained in our MC simulations to the excess volume evaluated from the experimental data of the equilibrium volumes of the stoichiometric compounds measured by Yavari *et al.*[41] These authors state that $(V\text{-}V_{ideal})$ of the crystalline state can be an excellent approximation for $(V\text{-}V_{ideal})$ of the glassy state. The amplitude of $(V\text{-}V_{ideal})$ for both the amorphous phase modelled by MC simulations and the experimental data for the crystalline state validate the rule stated by Yavari *et al.*[41] The excess volume for the liquid phase at 2000K obtained in our previous work[30] is also presented in Fig. 8-10 as a basis for comparison.

We have also calculated the evolution of the internal structure of the amorphous phase as a function of its composition. Total coordination numbers of 12.2 and 12.1 are calculated for the amorphous phase using the integration of the total radial distribution functions presented in Fig. 8-7C and Fig. 8-8C for the $Al_{50}Zr_{50}$ and $Al_{60}Zr_{40}$ glasses respectively. The Al-Zr amorphous phase thus retains the local structure of the liquid phase which also presents a local chemical environment close to that of an FCC structure with strong SRO. There are key experimental data validating a coordination number of 12 for both Al-liquid[42] and Zr-liquid.[43] This result is in

complete disagreement with the recent theoretical study of Li *et al.*[26] using MC simulations where coordination numbers of 14 are reported for pure Al-FCC and pure Zr-HCP at room temperature. Coordination numbers of 14 for these structures are believed to be inaccurate as thermal vibration at room temperature cannot induce such an increase of the first neighbour coordination number.

In a previous study, we have simulated the stable Al-Zr FCC solid solution with chemical order (both short range and long range order) for its entire range of composition using MD/MC simulations. Calculated enthalpy and atomic volume as a function of temperature obtained from this previous study are also presented in Fig. 8-9. It is to be noted that even if the maximal excess atomic volume (referred to Al-amorphous and Zr-amorphous) of the Al-Zr amorphous phase is substantially more negative than the one of the FCC solid solution with chemical order (referred to Al-FCC and Zr-FCC), absolute atomic volumes of the Al-Zr amorphous phase in the Al-rich and Zr-rich region are still higher than for the FCC solid solution with chemical order because of the high equilibrium volume of pure amorphous Al and Zr. The ideal volume mixture function is also plotted as a dashed line in Fig. 8-9B. According to this figure, it appears that the Al-Zr amorphous phase present an atomic volume almost similar to the ideal volume mixture of Al-FCC and Zr-FCC atoms in the following range of composition: $0.25 \leq X_{Zr} \leq 0.75$. This range of composition defined in our work as the glass forming range (GFR) is included in the overall experimental range of composition for which Al-Zr BMGs have been produced experimentally. A first criterion for the amorphization of metallic alloy based on atomic volume considerations alone could be formulated as follows: the volumetric energy barrier to form a BMG glass is minimized when the atomic volume of the metastable amorphous phase lies on the predicted ideal volume mixture of its corresponding stable solid solution. This partially explains the possible formation of Al-Zr glasses phase using co-deposition and mechanical alloying techniques.

The energetic criterion for the formation of Al-Zr BMG can be simply formulated using classical thermodynamic considerations. In this case, we only have to determine the relative stability of the amorphous phase in comparison with the FCC solid solution. The precise energetic behaviour of the FCC solid solution with chemical order for its entire range of composition has been determined in a prior work[30] using the thermodynamic integration

method[44] and the exact same MEAM-2NN interatomic potential as in this work. To evaluate the Gibbs energy of the amorphous phase, we have used enthalpy of formation data (Fig. 8-11A) calculated from absolute enthalpy data presented in Fig. 8-9A in order to parameterize an adequate thermodynamic model. The cluster variation method in the tetrahedron approximation originally developed for FCC solid solutions[45] was used to describe the Gibbs energy of the Al-Zr amorphous phase. The choice of this thermodynamic model can be justified by the fact that Al-Zr amorphous alloys generated in this work have a first-nearest-neighbour environment close to an FCC solid solution as mentioned previously. The CVM has the ability to model both short range order and long range order (LRO) occurring in a solution. For an amorphous phase, LRO is assumed to be equal to 0. We have model the thermodynamic behaviour of an amorphous phase by considering the disordered solution only obtained from the constrained minimization of the Gibbs energy described by the CVM, i.e. the disordered solution where no LRO is present but for which SRO is fully considered. All the thermodynamic parameters of the CVM FCC solid solution in the tetrahedron approximation obtained in our previous work[30] were used as parameters to define the Gibbs energy function of the amorphous phase at the exception of the standard Gibbs energy of the pure reference elements. The standard Gibbs energy of the pure reference elements were estimated from the thermodynamic properties of Al-liquid and Zr-liquid at 300K provided by Dinsdale[46] and their estimated glass transition temperature T_{glass} (T_{glass} is assumed to be equal to $0.25T_{melting}$) using the thermodynamic model of Shao.[47] This model defines the variation of the molar Gibbs energy $\Delta g^{liq.\rightarrow glass}$ to transform a liquid phase to a glass structure using the equation: $\Delta g^{liq.\rightarrow glass} = -RT\ln(1+\alpha)\cdot f(\tau)$, with $\tau = T/T_{glass}$, R the universal gas constant, T the temperature, α a constant obtained from the entropy of melting of the considered element using the expression $\alpha = \exp(-\Delta s_{melting}/R) - 1$, and $f(\tau)$ being a polynomial expression as proposed by Hillert and Jarl.[48]

The resulting enthalpy of mixing of the amorphous phase (modelled as a disordered FCC solid solution with SRO) calculated from the parameterized Gibbs energy function as explained previously is presented in Fig. 8-11A. The enthalpy of mixing of the FCC solid solution with chemical order obtained from MD simulations in a previous work[30] is also shown in this figure. The enthalpy of mixing of the amorphous phase is, within the MD simulation error, equivalent to

that of the FCC solid solution with chemical order. The local chemical environment in both phases is therefore equivalent and induces similar cohesive energies.

The resulting absolute molar Gibbs energy of the amorphous phase is compared in Fig. 8-11B to the Gibbs energy of the FCC solid solution with chemical order predicted from our thermodynamic model at 300K. According to this figure, the FCC solid solution with chemical order is more stable than the amorphous phase for the entire range of composition. This is not a surprising result for Zr-rich alloys as the $AlZr_3$-$L1_2$ structure is the stable structure in this system. In the Al-rich side, Al_3Zr-$D0_{23}$ is the stable structure observed at equilibrium while Al_3Zr-$L1_2$ generally precipitates in rapidly quenched alloys. Even in the disordered state (no LRO), the FCC solid solution is expected to be quite stable due to the presence of a strong SRO. According to our work, the amorphization of Al-Zr alloys is never favored over the FCC solid solution with chemical order from an energetic point of view. This is in contradiction with several studies in which a comparison of the different Gibbs energy functions favored the amorphous phase in a range of composition. We strongly disagreed with these previous studies as the implication of a more negative Gibbs energy function of the amorphous phase compared to the stable FCC solid solution (for which we consider the potential presence of both LRO and SRO) would imply that a natural driving force exists and favors the amorphization at room temperature which is unrealistic. The stability of BMG is probably the most restrictive constraint that limits actual applications of this type of materials. Moreover, Al-Zr BMGs are never produced in equilibrium conditions. In fact, non equilibrium conditions such as high cooling rate or severe deformation strains are typically required to produce BMG.

FD FCC solid solutions cannot be studied using conventional MC simulations as atomic permutations will induce the right amount SRO. If sufficient time is provided to the MC simulation, a completely ordered structure will be reached for supercells having an exact stoichiometric composition that can lead to the $L1_0$ and the $L1_2$ for an FCC superlattice. The scenario is different in MD simulations as no atomic permutation can be made. To permute atoms in an MD simulation, a precise path has to be taken by both atoms in order to minimize the cohesive energy at all time, which is practically impossible. The artificial disordered structure generated at the beginning of an MD simulation can thus be preserved in the course of a simulation. To be rigorous, the analysis of the potential amorphization of an alloy using MD simulations has to be performed for several initial configurations. A new approach to conciliate

the experimental observation of amorphization in Al-Zr alloys with classical thermodynamics is to define the Gibbs energy function of a FD FCC solid solution using the results of our MD simulations. We have defined the Gibbs energy of a FD FCC solid solution in Fig. 8-11B by simply adding to the Gibbs energy of the stable FCC solid solution with chemical order the enthalpy needed to completely disorder the FCC solid solution with chemical order evaluated from Fig. 8-11A. This procedure implies that the entropy of mixing of the FD FCC solid solution is not equal to the ideal entropy of mixing expression. The configurational entropy of mixing is therefore defined by the CVM. This hypothesis is justified by our MD simulations in which the initial fully disordered configuration could not be modified until amorphization. Only vibrational displacements of each atom of the superlattice were observed in the course of our MD simulations. The resulting Gibbs energy of the FD FCC solid solution as a function of the composition is presented as triangles in Fig. 8-11B. By fitting these Gibbs energy data (dashed line in Fig. 8-11B), we were able to define a composition range, i.e. $0.21 \leq X_{Zr} \leq 0.75$, where the amorphous phase is more stable than the FD FCC solid solution as presented in Fig. 8-11B. The slightly narrower GFR identified using our thermodynamic criterion in comparison with the experimental GRF in the Al-rich side could be attributed to the following reasons: i) Precision of the predicted Gibbs energy of both the amorphous and the FD FCC solid solution, ii) Possible experimental errors in the determination of the GFR, iii) Relative importance of the kinetic effects over the thermodynamic driving force upon amorphization. Another possible explanation for the extended GFR observed experimentally is based on the presence of a potential (glass + FD FCC solid structure) two-phase region. In Fig. 8-11B, a common tangent is plotted for Al-rich compositions between a glass phase and a fully disordered FCC solid solution and defines a two-phase region (delimited by cross symbols in this figure). This two-phase region extends the GFR to $0.1 \leq X_{Zr} \leq 0.75$ as presented in Fig. 8-11B. The FCC solid solution with chemical order is still always more stable than the amorphous phase for this system. This explains why crystallization of Al-Zr glasses will occur if a sufficiently high temperature is maintained.

From this analysis, we conclude that kinetic criteria such as limiting diffusion rate and heterogeneous crystallization inhibitor mechanisms plays a more important role in the description and fundamental understanding of the formation of BMG than the thermodynamic aspect which favor the formation of BMG only with respect to fully disordered FCC structures which are thermodynamically unstable solutions.

8.7 Conclusion

We have presented in this work MD/MC simulations that corroborate key experimental evidences regarding the formation of MBG in Al-Zr alloys. The need for a given volume expansion for both Al_3Zr and $AlZr_3$ FCC solution in order to induce mechanical instability and formation of an amorphous phase is confirmed by our simulations. We also prove that energy must be introduced in the system via volume expansion to favor disordering in the FCC solution. In the NPT ensemble, originally disordered structures will converge toward solid structures with strong SRO and LRO in MC simulations when atomic permutations are allowed. We prove that the Gibbs energy criterion does not favor the formation of an amorphous phase unless the Gibbs energy of a metastable FD FCC solid solution is defined. Mechanical instability of the FCC solid solution at room temperature and zero pressure is not observed in our work for any composition. We have identified an interval composition $0.25 \leq X_{Zr} \leq 0.75$ in which volume considerations favor amorphization in the Al-Zr system. This GFR identified using the GFA-volumetric-criterion is slightly narrower than the GFR evaluated using the GFA-energetic-criterion, i.e. $0.21 \leq X_{Zr} \leq 0.75$. An extended GFR of $0.1 \leq X_{Zr} \leq 0.75$ is obtained by considering the potential presence of a two-phase (glass + FD FCC solid solution) region.

8.8 Acknowledgements

We would like to thank Pr. Byeong-Joo Lee (Postech) for providing us the *KISS* molecular dynamics software and the associated *FORTRAN* source code and to Pr. M. I. Baskes for the helpful discussions. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

8.9 Reference List

[1] Y. Q. Cheng and E. Ma, Progress in Materials Science **56**, 379 (2011).

[2] Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, Physical Review Letters **102**, 245501 (2009).

[3] X. Hui, H. Z. Fang, G. L. Chen, S. L. Shang, Y. Wang, and Z. K. Liu, Appl. Phys. Lett. **92**, 201913/1 (2008).

[4] X. Hui, H. Z. Fang, G. L. Chen, S. L. Shang, Y. Wang, J. Y. Qin, and Z. K. Liu, Acta Materialia **57**, 376 (2009).

[5] N. Jakse and A. Pasturel, Appl. Phys. Lett. **93**, 113104/1 (2008).

[6] K. H. Kang, I. Sa, J. C. Lee, E. Fleury, and B. J. Lee, Scripta Materialia **61**, 801 (2009).

[7] B. Qin and W. S. Lai, Journal of Materials Research **26**, 547 (2011).

[8] A. Takeuchi, K. Yubuta, M. Ogata, and A. Inoue, Journal of Materials Science **45**, 4898 (2010).

[9] S. Z. Zhao, J. H. Li, and B. X. Liu, Journal of Materials Research **25**, 1679 (2010).

[10] A. Inoue, Acta Materialia **48**, 279 (2000).

[11] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim, and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM **32**, 609 (1991).

[12] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM **31**, 425 (1990).

[13] J. F. Loffler, Intermetallics **11**, 529 (2003).

[14] A. Peker and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **63**, 2442 (1993).

[15] T. Zhang, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM **32**, 1005 (1991).

[16] R. B. Schwarz and W. L. Johnson, Physical Review Letters **51**, 415 (1983).

[17] M. P. Dariel, G. Erez, and G. M. J. Schmidt, Philosophical Magazine **19**, 1053 (1969).

[18] V. N. Gudzenko and A. F. Polesya, Fizika Metallov i Metallovedenie **39**, 1313 (1975).

[19] L. E. Rehn, P. R. Okamoto, J. Pearson, R. Bhadra, and M. Grimsditch, Physical Review Letters **59**, 2987 (1987).

[20] H. J. Fecht, G. Han, Z. Fu, and W. L. Johnson, Journal of Applied Physics **67**, 1744 (1990).

[21] W. J. Meng, J. Faber, Jr., P. R. Okamoto, L. E. Rehn, B. J. Kestel, and R. L. Hitterman, Journal of Applied Physics **67**, 1312 (1990).

[22] E. Ma and M. Atzmon, Physical Review Letters **67**, 1126 (1991).

[23] J. K. Ho and K. L. Lin, Journal of Applied Physics **75**, 2434 (1994).

[24] H. Yoshioka, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, and K. Hashimoto, Electrochimica Acta **36**, 1227 (1991).

[25] J. J. Yang, Y. Yang, K. Wu, and Y. A. Chang, Journal of Applied Physics **98**, 074508/1 (2005).

[26] J. H. Li, S. Z. Zhao, Y. Dai, Y. Y. Cui, and B. X. Liu, Journal of Applied Physics **109**, 113538/1 (2011).

[27] M. I. Baskes, Physical Review B **46**, 2727 (1992).

[28] B.-J. Lee and M. I. Baskes, Physical Review B **62**, 8564 (2000).

[29] B.-J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim, and Y. Koo Cho, Physical Review B **64**, 184102 (2001).

[30] Work under review.

[31] See supplementary material.

[32] A. Paduraru, A. Kenoufi, N. P. Bailey, and J. Schioetz, Adv. Eng. Mater. **9**, 505 (2007).

[33] G. Ghosh and M. Asta, Acta Materialia **53**, 3225 (2005).

[34] D. Nguyen-Manh and D. G. Pettifor, Intermetallics **7**, 1095 (1999).

[35] J. Wang, S.-L. Shang, Y. Wang, Z.-G. Mei, Y.-F. Liang, Y. Du, and Z.-K. Liu, Calphad **35**, 562 (2011).

[36] B.-J. Lee, Private Communication (2010).

[37] J. P. Harvey, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, J. Chem. Phys. **135**, 084502/1 (2011).

[38] R. B. Turner, G. A. Wolgemuth, and E. M. Schulson, J. Nucl. Mater. **74**, 363 (1978).

[39] D. J. McPherson and M. Hansen, Trans. Am. Soc. Met. **Preprint No. 13**, 18 pp. (1953).

[40] D. Wolf, P. R. Okamoto, S. Yip, J. F. Lutsko, and M. Kluge, Journal of Materials Research **5**, 286 (1990).

[41] A. R. Yavari, J. L. Uriarte, and A. Inoue, Mater. Sci. Forum **269-272**, 533 (1998).

[42] Y. Waseda, *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids* (McGraw Hill, New York, 1981).

[43] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, Physical Review Letters **89**, 075507 (2002).

[44] M. Watanabe and W. P. Reinhardt, Physical Review Letters **65**, 3301 (1990).

[45] R. Kikuchi, Physical Review **81**, 988 (1951).

[46] A. T. Dinsdale, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **15**, 317 (1991).

[47] G. Shao, Journal of Applied Physics **88**, 4443 (2000).

[48] M. Hillert and M. Jarl, Calphad **2**, 227 (1978).

8.10 Supplementary material

The MEAM-2NN potential is well documented[1] and its description will not be repeated here. In the present work, the MEAM-2NN parameters for pure Al and pure Zr are taken without any modification from Jelinek *et al.*[2] and from Kim *et al.*[1] respectively. The Al-Zr cross potential determined according to the proposed procedure of Padararu *et al.*[3] is given in Table 1.

Table 8-2: MEAM-2NN optimized parameters of the Al-Zr cross potential.

Reference structure	$AlZr_3$-$L1_2$
ΔE_C (eV)	-0.32
r_e (Å)	3.105
B_0 (GPa)	104.16
d	$1/4\,d_{Al} + 3/4\,d_{Zr}$
$\rho_0^{Al} / \rho_0^{Zr}$	1.00
$c_{min}^{Zr-Al-Zr}$	1.00
$c_{min}^{Al-Zr-Al}$	1.00
$c_{min}^{Zr-Zr-Al}$	$0.5\left(\sqrt{c_{min}^{Al}} + \sqrt{c_{min}^{Zr}}\right)^2$
$c_{min}^{Zr-Al-Al}$	$0.5\left(\sqrt{c_{min}^{Al}} + \sqrt{c_{min}^{Zr}}\right)^2$
$c_{max}^{Zr-Al-Zr}$	$c_{max}^{Zr} = 1.44$
$c_{max}^{Al-Zr-Al}$	1.44
$c_{max}^{Zr-Zr-Al}$	2.80
$c_{max}^{Zr-Al-Al}$	2.80

[1] B.-J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim, and Y. Koo Cho, Physical Review B **64**, 184102 (2001).

[2] B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, G. J. Wagner, A. Moitra, and M. Baskes, in *77th Annual Meeting of the*

Southeastern Section of the APS, edited by A. P. Society (American Physical Society, 2010).

[3] A. Paduraru, A. Kenoufi, N. P. Bailey, and J. Schioetz, Adv. Eng. Mater. **9**, 505 (2007).

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE

La méthodologie proposée afin de réussir la présente thèse de doctorat a été présentée en détails au chapitre 2. Cet ouvrage a donc permis de mettre en évidence l'ensemble des travaux scientifiques, valorisés à l'aide d'articles scientifiques soumis dans divers journaux, ayant été menés lors de ce projet et qui ont ultimement permis d'atteindre les objectifs qui avaient été identifiés au tout début de cette thèse. Quatre étapes successives avaient été identifiées lors de la définition de la méthodologie permettant de réaliser ce projet, à savoir : la construction d'outils numériques permettant notamment de réaliser différents calculs thermodynamiques d'équilibres complexes (équilibres de phases faisant intervenir la présence simultanée de solutions décrites par des modèles thermodynamiques décrivant explicitement les phénomènes d'ordonnancement chimique à courte et longue distances) ainsi que différentes simulations atomistiques classiques, l'acquisition des compétences scientifiques permettant d'améliorer les modèles et théories existantes, l'apport subséquent d'éléments innovants à ces théories et modèles et finalement la livraison de produits finis pour les partenaires industriels du CRCT (ex. : nouvelle technique de minimisation sous contraintes, simulateur Monte Carlo, base de données de paramètres thermodynamiques, etc.).

Les chapitres 4 et 6 de cette thèse ont donc permis de présenter de façon détaillée les outils numériques ayant été dans un premier temps construits et subséquemment utilisés lors de ce projet, permettant ainsi de réaliser la première étape de la méthodologie de ce projet. Le chapitre 4 a permis de présenter la procédure utilisée afin d'ajuster convenablement les différents paramètres fondamentaux du simulateur Monte Carlo développé dans le cadre de ce projet tels le taux d'acceptation de déplacements atomiques et la technique utilisée pour générer les nombres aléatoires permettant de réaliser ces simulations. Les différents tests préliminaires permettant de juger de l'ergodicité des simulations ainsi que la description détaillée de la procédure utilisée à chaque itération de manière à générer un ensemble statistique de configurations pour des simulations faites dans l'ensemble NVT ou NPT ont été clairement présentés dans ce chapitre. Le chapitre 3 a permis par ailleurs de mettre en évidence la rigueur scientifique avec laquelle chacune des étapes liées à l'élaboration des outils numériques a été réalisée. Le chapitre 6 a quant a lui permis de détailler toutes les routines construites dans ce travail afin de pouvoir calculer

l'équilibre thermodynamique de systèmes multicomposants et multiphasiques, de la génération de premiers estimés d'assemblages de phases au calcul d'activité de solutions complexes présentant un fort ordonnancement chimique.

En ce qui concerne la deuxième étape de la méthodologie de ce projet, il est plus difficile d'énoncer précisément les chapitres ayant le plus contribué à cette dernière puisque l'acquisition et la perfection des connaissances théoriques se sont faites tout au long du projet. Il est certes évident que cette étape d'apprentissage est difficilement mise en valeur à travers un article scientifique dont la pertinence réside dans la transmission de nouvelles connaissances. Cependant, un effort important a été fourni tout au long de la rédaction de la présente thèse, de la revue de la littérature jusqu'au chapitre 8 portant sur l'étude des verres métalliques massifs, afin de présenter rigoureusement et de manière détaillée toutes les connaissances et théories requises pour permettre au lecteur de comprendre et même reproduire les divers travaux originaux présentés.

La troisième étape de la méthodologie proposée dans le cadre de ce projet d'études doctorales était probablement la plus importante d'un point de vue scientifique puisqu'elle permettait au présent auteur de valider et justifier la pertinence des ces travaux. En effet, l'essence même de la réussite d'une thèse est directement identifiable à partir des éléments nouveaux et originaux présentés dans les articles revues et critiqués par la communauté scientifique. L'importance de cette étape de la méthodologie a incité le présent auteur à dédier les prochaines sections de cet ouvrage à l'identification de ces nouveautés.

Finalement, la réalisation de la présente thèse a permis de fournir à la communauté scientifique deux outils complètement opérationnels, soit un simulateur Monte Carlo et un algorithme de minimisation sous contraintes. Comme il a été mentionné précédemment, les sections qui suivent ont été écrites spécifiquement pour **faire ressortir et mettre en évidence l'ensemble des nouveautés** et **contributions scientifiques originales** liées au projet d'études doctorales.

9.1 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 4.

Les contributions scientifiques originales pour cet article sont :

1. Première étude de type CALPHAD où la phase liquide décrite par le modèle MQMPA a été paramétrée en utilisant l'information de structure dérivée de simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire, à savoir les fractions de paires obtenues suite à l'intégration des fonctions radiales de distribution de paires partielles.
2. Première étude où l'origine des paramètres en excès de type Bragg-Williams non configurationnels pour la phase liquide a été interprétée à partir de simulations Monte Carlo.
3. Première étude pour laquelle la technique du chemin d'intégration thermodynamique a été utilisée à l'intérieur de simulations de type Monte Carlo pour évaluer et quantifier l'impact des effets chimiques sur la fonction d'énergie de Gibbs pour la gamme complète de composition d'une phase condensée donnée, dans ce cas la phase liquide.
4. Première étude où le potentiel MEAM-2NN pour un système binaire a été combiné à la technique de chemin d'intégration thermodynamique pour décrire l'énergie de Gibbs absolue d'une solution liquide.

9.2 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 6.

Les contributions scientifiques originales pour cet article sont :

1. Première étude pour laquelle les dérivées secondes du modèle thermodynamique CVM, CSA et MQMPA ont été considérées dans un algorithme de minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs d'un système multicomposant et multiphasique (technique de Newton exacte).
2. Première étude présentant les limites quant à l'identification de minima locaux spécifiques des techniques de Newton approximatives (techniques quasi-newton) pour des systèmes où le modèle CVM induisant plusieurs extremums locaux est considéré.
3. Première étude exhaustive où toutes les étapes menant au calcul de l'état d'équilibre pour des conditions données sont présentées en détails : i) définition du problème de minimisation sous contraintes à résoudre, ii) identification des particularités liées à la minimisation des fonctions thermodynamiques de type CVM, iii) définition du problème de minimisation sous contraintes à résoudre pour déterminer spécifiquement

l'activité des phases décrites par un modèle CVM, iv) présentation détaillée de la technique de premier estimé, v) description des étapes permettant de converger vers un minimum local pour une fonction d'énergie de Gibbs complexe tenant compte des particularités de la fonction induites par le modèle CVM, et vi) étude comparative des performances de convergence de l'algorithme proposé avec d'autres techniques de minimisation sous contraintes robustes.

4. Première technique d'estimation de l'assemblage de phases initial exploitant de manière directe la règle des phases de Gibbs pour l'activation initiale des solutions solides décrites par le modèle CVM.
5. Première étude présentant une traduction complète de la fonction d'énergie de Gibbs d'un système multiphasique dans le langage *AMPL* permettant l'utilisation subséquente de codes de minimisation sous contraintes généraux de grande échelle (possibilité de résolution de problèmes présentant des millions de variables et contraintes) pour déterminer l'état d'équilibre d'un système pour des conditions données.

9.3 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 7.

Les contributions scientifiques originales pour cet article sont :

1. Première étude présentant une analyse complète du comportement thermodynamique précis de toutes les phases condensées potentiellement stables d'un système dans une plage de composition importante à partir de simulations Monte Carlo en utilisant le chemin d'intégration thermodynamique.
2. Première étude présentant le paramétrage complet d'un modèle thermodynamique de type CVM d'une solution solide (dans ce cas la solution solide CFC pour toute la plage de composition) suite à la génération de paramètres thermodynamiques consistants obtenus à partir du potentiel interatomique MEAM-2NN.
3. Première étude présentant l'introduction de nouveaux paramètres d'excès fonction de la configuration de la solution solide au modèle CVM pour améliorer la description d'évidences expérimentales.

4. Première étude présentant des équilibres diphasiques entre une solution solide métallique décrite par le CVM et une phase liquide métallique décrite par le modèle MQMPA (considération simultanée du SRO dans ces deux phases) lors de l'étude du point de fusion métastable de la structure Al_3Zr-$L1_2$.
5. Première étude considérant les effets de relaxation volumique indépendants de la configuration dans la phase métallique liquide par introduction de paramètres de type BW.
6. Première étude présentant le diagramme de phase métastable entier de la phase CFC du système Al-Zr.
7. Première étude pour laquelle le comportement thermodynamique de toutes les phases condensées a été paramétré selon une approche CALPHAD en considérant simultanément toutes les données thermodynamiques totalement cohérentes pour l'ensemble des phases considérées obtenues à partir de diverses simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

9.4 Contributions scientifiques originales liées au chapitre 8.

Les contributions scientifiques originales pour cet article sont :

1. Description thermodynamique originale de la solution solide complètement désordonnée (pas de SRO) à partir de la technique CVM.
2. Première étude utilisant le modèle CVM en approximation de tétraèdre régulier (solution mathématique n'admettant pas le LRO) pour décrire le comportement thermodynamique de la phase amorphe.
3. Première étude présentant une confrontation exhaustive de toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature liées à l'amorphisation d'alliages Al-Zr avec les prédictions obtenues suite à la réalisation de simulations de type Monte Carlo et de dynamique moléculaire grâce au potentiel interatomique MEAM-2NN.

4. Première étude liant explicitement l'intervalle de composition où la production de verres métalliques est expérimentalement observée au volume d'excès résultant des simulations MD/MC pour la phase amorphe.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Une démarche scientifique complète pour décrire le comportement thermodynamique et physique d'un système métallique multicomposant a donc été proposée à travers ce projet d'études doctorales. Une technique de minimisation sous contraintes de l'énergie de Gibbs complètement originale basée sur une technique de programmation quadratique séquentielle de Newton exacte avec critère de recherche linéaire a été proposée et validée pour différents systèmes binaires (Au-Cu, Au-Ag) et ternaires (Al-Nb-Ti) disponibles dans la littérature. Les modèles CVM en approximation de tétraèdre régulier (solutions CFC) et irrégulier (solution CC) pour décrire le comportement thermodynamique des solutions solides et le modèle MQMPA pour la solution liquide ont été codés dans cet algorithme de minimisation afin de pouvoir modéliser complètement dans le futur le système métallique Al-Li-Cu-Zr. L'optimisation thermodynamique de la phase liquide métallique pour les sous-systèmes Cu-Zr et Al-Zr a été présentée. La solution solide CFC du sous-système Al-Zr modélisée grâce au CVM a été entièrement paramétrée en utilisant des données thermodynamiques totalement cohérentes générées à partir d'un simulateur Monte Carlo développé en totalité dans le cadre de ce projet. De nouveaux termes d'excès fonction de la configuration de la solution solide considérée ont été introduits dans l'expression de la fonction thermodynamique décrite par le CVM ont également été utilisés dans l'optimisation de la solution solide CFC du sous-système Al-Zr. Le chemin d'intégration thermodynamique codée dans le simulateur Monte Carlo a permis d'évaluer précisément l'énergie de Gibbs absolue de plusieurs phases condensées tout au long de ce projet.

Pour terminer convenablement la présente thèse de doctorat, il incombe dans un premier temps de présenter une analyse approfondie des réussites de ce projet. Une première technique objective pour juger de la réussite d'un tel travail consiste à vérifier les objectifs du projet qui ont été atteints. Au total, 6 objectifs (P.1-P.3, S.1-S.3) principaux et auxiliaires ont été identifiés au chapitre 2. Ces objectifs ont été totalement atteints à travers les différents articles scientifiques présentés dans cette thèse :

1. L'objectif P.1 lié à l'implémentation de modèles de solutions solides décrivant simultanément la présence de SRO et de LRO tels le CVM et le CSA a été complètement atteint au chapitre 6.

2. L'objectif P.2 lié à la considération simultanée de l'ordonnancement chimique local à courte et longue distance pour les solutions solides (modèle CVM/CSA) et à courte distance pour la phase liquide (modèle MQMPA) dans la fonction thermodynamique décrivant le comportement énergétique de ces phases a été complètement atteint au chapitre 7.
3. L'implémentation du chemin d'intégration à l'intérieur d'un simulateur Monte Carlo a permis de quantifier les diverses contributions énergétiques et entropiques de mélange pour divers solutions métalliques (objectif P.3). Ces diverses contributions ont été présentées notamment au chapitre 4 pour la phase liquide du système Cu-Zr et au chapitre 7 pour la phase liquide ainsi que la solution solide CFC pour le système Al-Zr.
4. L'introduction de nouveaux paramètres en excès fonction de la configuration pour améliorer la flexibilité des modèles thermodynamiques de solutions solides de type CVM (objectif S.1) a été réalisée au chapitre 7.
5. La technique permettant de générer un ensemble complet de données thermodynamiques totalement cohérentes pouvant être utilisé pour paramétrer les fonctions thermodynamiques de toutes les phases condensées potentiellement stables d'un système donné (objectif P.2) a été présentée au chapitre 7.
6. La validité et la transférabilité du potentiel MEAM-2NN pour différentes phases condensées d'un système donné (hypothèse H.2) ont été présentées au chapitre 4 et au chapitre 7.
7. Le succès du présent projet d'étude doctorale était évidemment complètement conditionnel à la possibilité de réaliser des calculs d'équilibres thermodynamiques complexes faisant intervenir la présence simultanée de solutions solides décrites par les modèles CVM ou CSA et de la phase liquide décrite par le modèle MQMPA. Cette contrainte majeure du projet (contrainte C.5) a finalement été éliminée au chapitre 6. Les objectifs secondaires S.2 et S.3 ont aussi été atteints suite à la rédaction de ce chapitre.

Lors de la réalisation de ce projet d'études doctorales, le présent auteur aurait par ailleurs souhaité construire une base de données complète de paramètres thermodynamiques et de

paramètres du modèle atomistique MEAM-2NN respectivement pour le système Al-Li-Cu-Zr qui intéresse énormément les partenaires du projet de laboratoire virtuel de l'aluminium dirigé par le directeur de recherche. Il s'agissait, après une analyse a posteriori du projet, d'une entreprise beaucoup trop ambitieuse considérant la quantité de travail qui a été nécessaire pour développer les deux outils numériques, à savoir le nouvel algorithme de minimisation sous contraintes et le simulateur Monte Carlo, utilisés tout au long du projet. Le chapitre 6 a cependant permis de mettre en évidence la capacité du présent auteur à paramétrer le potentiel de type MEAM-2NN pour un système binaire afin de construire une base de données pour ce formalisme. En ce qui concerne le développement d'une base de données de paramètres thermodynamiques pour les solutions solides présentant un fort ordonnancement chimique à courte et longue distance à partir du modèle CVM ou CSA, il a été montré que le présent auteur peut maintenant décrire le comportement thermodynamique de telles solutions en paramétrant ces modèles à partir de propriétés thermodynamiques totalement cohérentes obtenues à partir de simulations atomistiques conduites en utilisant le potentiel interatomique de type MEAM-2NN, tout en corrigeant finement la fonction d'énergie de Gibbs de la solution solide considérée par l'ajout de nouveaux paramètres d'excès flexibles dépendant de la configuration de manière à reproduire précisément les évidences expérimentales trouvées dans la littérature.

Les perspectives et ouvertures du présent travail sont nombreuses et variées et reflètent la vaste étendue de connaissances qui reste à explorer relativement à ce projet. Pour terminer l'étude du système Al-Li-Cu-Zr, il incombe tout d'abord d'obtenir un jeu de paramètres du potentiel interatomique de type MEAM-2NN pour le lithium pure, tâche n'ayant pas encore été accomplie avec succès à ce jour dans la littérature. Il faudrait par la suite décrire les différentes interactions énergétiques de 4 nouveaux systèmes binaires (Al-Cu, Al-Li, Zr-Li et Cu-Li) à partir de ce même potentiel interatomique. Cette base de données de paramètres MEAM-2NN pourrait alors servir à décrire toutes les phases condensées d'intérêt de ce système, à savoir la phase métallique liquide, la solution solide CFC ainsi que divers composés stoechiométriques. Tous les outils numériques étant déjà disponibles suite à la réalisation du présent projet, la tâche liée à la génération de données thermodynamiques cohérentes et à l'optimisation thermodynamique subséquente de ce système serait atteignable dans le cadre d'un nouveau projet d'études doctorales selon l'analyse du présent auteur. Il serait alors intéressant de confronter le résultat des prédictions faites à partir de ces modèles à des simulations de type AIMD et de nouvelles expériences pour juger de la

validité de l'approche dans des systèmes d'intérêt industriel à plusieurs constituants chimiques tel le système Al-Li-Cu-Zr. Finalement, il serait intéressant d'explorer de nouveaux modèles thermodynamiques permettant de décrire l'évolution de l'amplitude des interactions énergétiques des atomes en fonction du volume de la structure considérée. Il serait alors possible, en plus d'obtenir les volumes d'équilibre des phases considérées, de décrire le comportement des phases condensées en fonction de la pression, ce qui est une autre discipline d'intérêt. Il est également évident que l'efficience de la technique de minimisation pourrait être améliorée dans le cadre d'une nouvelle étude doctorale.

BIBLIOGRAPHIE

Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). *Computer Simulation of Liquids*. Bristol: Oxford Science Publications.

Almarza, N. G. (2007). Computation of the free energy of solids. *J. Chem. Phys., 126*(21), 211103.

Andersson, J. O., Helander, T., Hoglund, L., Shi, P., & Sundman, B. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 26*(2), 273-312.

Armijo, L. (1966). Minimization of functions having Lipschitz continuous first partial derivatives. *Pacific J. Math., 16*(1), 1-3.

Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B, 26*(8), 4199-4228.

Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., et al. (2009). FactSage thermochemical software and databases - recent developments. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 33*(2), 295-311.

Baskes, M. I. (1987). Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon. *Phys. Rev. Lett., 59*(23), 2666-2669.

Baskes, M. I. (1992). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B Condens. Matter, 46*(5), 2727-2742.

Baskes, M. I. (1997). Calculation of the behaviour of Si ad-dimers on Si(001). *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 5*(2), 149.

Baskes, M. I., & Johnson, R. A. (1994). Modified embedded atom potentials for HCP metals. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 2*(1), 147-163.

Baskes, M. I., Nelson, J. S., & Wright, A. F. (1989). Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Physical Review B, 40*(9), 6085-6100.

Becquart, C., & Perez, M. (2010). Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux. *Technique de l'ingénieur, RE 136*, 1.

Benedict, M., Webb, G. B., & Rubin, L. C. (1940). An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I. Methane, ethane, propane and butane. *J. Chem. Phys., 8*(4), 334-345.

Bethe, H. A. (1935). Statistical theory of superlattices. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, 150*, 552-575.

Binder, K. (1980). Ordering of the face-centered-cubic lattice with nearest-neighbor interaction. *Phys. Rev. Lett., 45*(10), 811-814.

Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Quantum theory of the molecules. *Ann. Phys. (Berlin, Ger.), 84*, 457-484.

Bragg, W. L., & Williams, E. J. (1934). Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, 145*, 699-730.

Bragg, W. L., & Williams, E. J. (1935). Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. II. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, 151*, 540-566.

Cao, W., Chang, Y. A., Zhu, J., Chen, S., & Oates, W. A. (2007). Thermodynamic modeling of the Cu-Ag-Au system using the cluster/site approximation. *Intermetallics, 15*(11), 1438-1446.

Cao, W., Zhu, J., Yang, Y., Zhang, F., Chen, S., Oates, W. A., et al. (2005). Application of the cluster/site approximation to fcc. phases in Ni-Al-Cr system. *Acta Mater., 53*(13), 4189-4197.

Car, R., & Parrinello, M. (1985). Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett., 55*(22), 2471-2474.

Chase, M. W., Jr., Davies, C. A., Downey, J. R., Jr., Frurip, D. J., McDonald, R. A., & Syverud, A. N. (1985). JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Part II, chromium-zirconium. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl., 14*, 927-1856.

Chaumat, V., Colinet, C., & Moret, F. (1999). Study of phase equilibria in the NbTiAl system theoretical study: CVM calculation of the phase diagram of bcc. NbTiAl. *J. Phase Equilib., 20*(4), 389-398.

Chen, S. L., Zhang, F., Daniel, S., Xie, F. Y., Yan, X. Y., Chang, Y. A., et al. (2003). Calculating phase diagrams using PANDAT and PanEngine. *Jom, 55*(12), 48-51.

Clouet, E., Sanchez, J. M., & Sigli, C. (2004). First principles study of the solubility of Zr in Al. *Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch., Condens. Matter*, 1-13, arXiv:cond-mat/0401430.

Colinet, C., & Pasturel, A. (2012). Calculs théoriques de grandeurs thermodynamiques d'alliages. Grenoble: ENSEEG.

Davies, R. H., Dinsdale, A. T., Gisby, J. A., Robinson, J. A. J., & Martin, S. M. (2002). MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 26*(2), 229-271.

Daw, M. S., & Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B, 29*(12), 6443-6453.

de Koning, M., & Antonelli, A. (1996). Einstein crystal as a reference system in free energy estimation using adiabatic switching. *Physical Review E, 53*(1), 465-474.

de Koning, M., & Antonelli, A. (1997). Adiabatic switching applied to realistic crystalline solids: Vacancy-formation free energy in copper. *Physical Review B, 55*(2), 735-744.

de Koning, M., Antonelli, A., & Yip, S. (1999). Optimized Free-Energy Evaluation Using a Single Reversible-Scaling Simulation. *Phys. Rev. Lett., 83*(20), 3973-3977.

Desai, P. D. (1987). Thermodynamic properties of manganese and molybdenum. *J. Phys. Chem. Ref. Data, 16*(1), 91-108.

Díaz-Celaya, J. A., Valladares, A. A., & Valladares, R. M. (2010). An ab initio molecular dynamics calculation of the density of the liquid metallic alloy Al–Si12at% as a function of temperature. *Intermetallics, 18*(10), 1818-1820.

Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 15*(4), 317-425.

Dokko, W., & Bautista, R. (1980). The high temperature heat content and heat capacity of liquid cerium-copper alloys by levitation calorimetry. *Metallurgical and Materials Transactions B, 11*(3), 511-518.

Ebel, D. S., Ghiorso, M. S., Sack, R. O., & Grossman, L. (2000). Gibbs energy minimization in gas + liquid + solid systems. *J. Comput. Chem., 21*(4), 247-256.

Elliott, J. F. (1958). *The Physical Chemistry of Steelmaking*: John Wiley & Sons.

Eriksson, G. (1975). Thermodynamic studies of high-temperature equilibriums. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems. *Chem. Scr., 8*(3), 100-103.

Fang, H. Z., Hui, X., Chen, G. L., & Liu, Z. K. (2008). Structural evolution of Cu during rapid quenching by ab initio molecular dynamics. *Physics Letters A, 372*(36), 5831-5837.

Fang, H. Z., Hui, X., Chen, G. L., Ottking, R., Liu, Y. H., Schaefer, J. A., et al. (2008). Ab initio molecular dynamics simulation for structural transition of Zr during rapid quenching processes. *Comput. Mater. Sci., 43*(4), 1123-1129.

Fermi, E. (1927). A statistical method for determining some properties of the atom. I. *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend., 6*, 602-607.

Ferrante, J., Smith, J. R., & Rose, J. H. (1983). Diatomic Molecules and Metallic Adhesion, Cohesion, and Chemisorption: A Single Binding-Energy Relation. *Phys. Rev. Lett., 50*(18), 1385-1386.

Ferreira, L. G., Mbaye, A. A., & Zunger, A. (1987). Effect of chemical and elastic interactions on the phase diagrams of isostructural solids. *Physical Review B, 35*(12), 6475-6478.

Floudas, C., & Pardalos, P. (1992). *Recent Advances in Global Optimization*. NJ: Princeton University Press.

Foiles, S. M. (1994). Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids. *Physical Review B, 49*(21), 14930-14938.

Foiles, S. M., Baskes, M. I., & Daw, M. S. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B, 33*(12), 7983-7991.

Fowler, R. H., & Guggenheim, E. A. (1940). Statistical thermodynamics of superlattices. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, 174*, 189-206.

Frenkel, D., & Ladd, A. J. C. (1984). New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc. and hcp. phases of hard spheres. *J. Chem. Phys., 81*(7), 3188-3193.

Gemme, F. (2004). *Étude des propriétés physico-chimiques des alliages liquides d'aluminium.* Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Montréal.

Gheribi, A. E. (2009). Molecular dynamics study of stable and undercooled liquid zirconium based on MEAM interatomic potential. *Mater. Chem. Phys., 116*(2-3), 489-496.

Ghosh, G. (2007). First-principles calculations of structural energetics of Cu-TM (TM=Ti, Zr, Hf) intermetallics. *Acta Mater., 55*(10), 3347-3374.

Ghosh, G., & Asta, M. (2005). First-principles calculation of structural energetics of Al-TM (TM=Ti, Zr, Hf) intermetallics. *Acta Mater., 53*(11), 3225-3252.

Gonzalez, D. J., Gonzalez, L. E., Lopez, J. M., & Stott, M. J. (2003). Dynamic structure in a molten binary alloy by ab initio molecular dynamics: Crossover from hydrodynamics to the microscopic regime. *Europhys. Lett., 62*(1), 42-48.

Greeff, C. W. (2008). Tests of Monte Carlo perturbation theory for the free energy of liquid copper. *J. Chem. Phys., 128*(18), 184104.

Grimvall, G. (1986). *Thermophysical properties of materials*. New York: Elsevier Science Publications.

Hillert, M. (2001). The compound energy formalism. *J. Alloys Compd., 320*(2), 161-176.

Hillert, M., Selleby, M., & Sundman, B. (2009). An attempt to correct the quasichemical model. *Acta Mater., 57*(17), 5237-5244.

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. rev., 136*(3B), B864-B871.

Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A, 31*(3), 1695-1697.

Hugouvieux, V., Farhi, E., Johnson, M. R., Juranyi, F., Bourges, P., & Kob, W. (2007). Structure and dynamics of l-Ge: Neutron scattering experiments and ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review B, 75*(10), 104208.

Ising, E. (1925). The theory of ferromagnetism. *Z. Phys., 31*, 253-258.

Jacobsen, R. T., & Stewart, R. B. (1973). Thermodynamic properties of nitrogen including liquid and vapor phases from 63 to 2000.deg. K with pressures to 10,000 bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data, 2*, 757-922.

Jakse, N., & Pasturel, A. (2004). Ab initio molecular dynamics simulations of local structure of supercooled Ni. *J. Chem. Phys., 120*(13), 6124-6127.

Jakse, N., & Pasturel, A. (2005). Molecular-dynamics study of liquid nickel above and below the melting point. *J. Chem. Phys., 123*(24), 244512/244511-244512/244517.

Johnson, J. K., Zollweg, J. A., & Gubbins, K. E. (1993). The Lennard-Jones equation of state revisited. *Mol. Phys., 78*(3), 591-615.

Kerker, G. P. (1980). Nonsingular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C, 13*(9), L189-L194.

Kikuchi, R. (1951). A theory of cooperative phenomena. *Physical Review, 81*(6), 988-1003.

Kikuchi, R. (1974). Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method. *J. Chem. Phys., 60*(3), 1071-1080.

Kim, Y.-M., Lee, B.-J., & Baskes, M. I. (2006). Modified embedded-atom method interatomic potentials for Ti and Zr. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 74*(1), 014101/014101-014101/014112.

Kohn, W. (1999). Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys., 71*(5), 1253-1266.

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev., 140*(4A), A1133-A1138.

Koura, A., & Shimojo, F. (2008). Concentration dependence of structural and bonding properties of liquid Tl-Se alloys by ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review B, 78*(10), 104203.

Kramers, H. A., & Wannier, G. H. (1941). Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I. *Phys. Rev., 60*(3), 252-262.

Kresse, G. (2002). Ab initio molecular dynamics: recent progresses and limitations. *J. Non-Cryst. Solids, 312–314*(0), 52-59.

Lee, B.-J., & Baskes, M. I. (2000). Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 62*(13), 8564-8567.

Lee, B.-J., Baskes, M. I., Kim, H., & Koo Cho, Y. (2001). Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 64*(18), 184102/184101-184102/184111.

Lee, B.-J., Wirth, B. D., Shim, J.-H., Kwon, J., Kwon, S. C., & Hong, J.-H. (2005). Modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-Cu alloy system and cascade simulations on pure Fe and Fe-Cu alloys. *Physical Review B, 71*(18), 184205.

Lennard-Jones, J. E. (1931). Cohesion. *Proc. Phys. Soc., London, 43*, 461-482.

Lihl, F., Nachtigall, E., & Pointner, G. (1964). Measurement of the viscosity of fused aluminum. *Metall (Berlin, 1914-34), 18*, 1054-1064.

Liu, Z.-K. (2009). First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 30*(5), 517-534.

Los, J. H., & Pellenq, R. J. M. (2010). Determination of the bulk melting temperature of nickel using Monte Carlo simulations: Inaccuracy of extrapolation from cluster melting temperatures. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 81*(6), 064112/064111-064112/064119.

Lukas, H. L., Fries, S. G., & Sundman, B. (2007). Computational Thermodynamics: the Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press.

Marx, D., & Hutter, J. (2000). Ab initio molecular dynamics: theory and implementation. In J. Grotendorst (Ed.), *Modern methods and algorithms of quantum chemistry* (Vol. 1, pp. 301-449). Jülich: John von Neumann Institute for Computing.

McKinnon, K., & Mongeau, M. (1998). A Generic Global Optimization Algorithm for the Chemical and Phase Equilibrium Problem. *Journal of Global Optimization, 12*(4), 325-351.

Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). Equation-of-state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys., 21*(6), 1087-1092.

Metropolis, N., & Ulam, S. (1949). The Monte Carlo method. *J Am Stat Assoc, 44*(247), 335-341.

Michelon, M. F., & Antonelli, A. (2010). Computational study of configurational and vibrational contributions to the thermodynamics of substitutional alloys: The case of Ni3Al. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 81*(9), 094204/094201-094204/094209.

Nichita, D. V., Gomez, S., & Luna, E. (2002). Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Comput. Chem. Eng., 26*(12), 1703-1724.

Nocedal, J., & Wright, S. J. (2006). *Numerical Optimization*. New York: Springer.

Nose, S. (1984). A unified formulation of the constant-temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys., 81*(1), 511-519.

Oates, W. A., & Wenzl, H. (1996). The cluster/site approximation for multicomponent solutions -- A practical alternative to the cluster variation method. *Scripta Materiala, 35*(5), 623-627.

Oates, W. A., Zhang, F., Chen, S. L., & Chang, Y. A. (1999). Improved cluster-site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 59*(17), 11221-11225.

Oliver, R. C., Stephanou, S. E., & Baier, R. W. (1962). Calculating free-energy minimization. I. Review of equilibrium-constants solution. II. Procedure for free energy minimization. III. Application of the free energy method. *Chem. Eng., 69*(No. 4), 121-128.

Pamies, A., Garcia, C. C., & Louis, E. (1984). The measurement of surface tension of liquid aluminum by means of the maximum bubble pressure method: the effect of surface oxidation. *Scr. Metall., 18*(9), 869-872.

Pasturel, A., Colinet, C., Paxton, A. T., & Van Schilfgaarde, M. (1992). First-principles determination of the nickel-aluminum phase diagram. *J. Phys. Condens. Matter, 4*(4), 945-959.

Pelton, A. D., Chartrand, P., & Eriksson, G. (2001). The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation. *Metall. Mater. Trans. A, 32*(6), 1409-1416.

Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., & Dessureault, Y. (2000). The modified quasichemical model I - binary solutions. *Metall. Mater. Trans. B, 31B*(4), 651-659.

Pelton, A. D., & Kang, Y.-B. (2007). Modeling short-range ordering in solutions. *Int. J. Mater. Res., 98*(10), 907-917.

Pisch, A., Jakse, N., Pasturel, A., Harvey, J. P., & Chartrand, P. (2007). Structural stability in the Al-Li-Si system. *Appl. Phys. Lett., 90*(25), 251902/251901-251902/251903.

Pretti, M. (2005). On the Convergence of Kikuchi's Natural Iteration Method. *Journal of Statistical Physics, 119*(3), 659-675.

Ravelo, R., & Baskes, M. (1997). Equilibrium and Thermodynamic Properties of Grey, White, and Liquid Tin. *Phys. Rev. Lett., 79*(13), 2482-2485.

Rose, J. H., Ferrante, J., & Smith, J. R. (1981). Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Phys. Rev. Lett., 47*(9), 675-678.

Rose, J. H., Smith, J. R., & Ferrante, J. (1983). Universal features of bonding in metals. *Phys. Rev. B Condens. Matter, 28*(4), 1835-1845.

Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F., & Ferrante, J. (1984). Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B, 29*(6), 2963-2969.

Schenk, O., Bollhöfer, M., & Römer, R. A. (2008). On Large-scale diagonalization techniques for the Anderson model of localization. *SIAM Review, 50*(1), 91-112.

Schenk, O., Wächter, A., & Hagemann, M. (2007). Matching-based preprocessing algorithms to the solution of saddle-point problems in large-scale nonconvex interior-point optimization. *Comput. Optim. Appl., 36*(2-3), 321-341.

Scopigno, T., Balucani, U., Cunsolo, A., Masciovecchio, C., Ruocco, G., Sette, F., et al. (2000). Phonon-like and single-particle dynamics in liquid lithium. *Europhys. Lett., 50*(2), 189-195.

Scopigno, T., Balucani, U., Ruocco, G., & Sette, F. (2002a). Inelastic x-ray scattering study of the collective dynamics in liquid sodium. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 65*, 031205/031201-031205/031207.

Scopigno, T., Balucani, U., Ruocco, G., & Sette, F. (2002b). Inelastic X-ray scattering study of the collective dynamics in simple liquid metals. *J. Non-Cryst. Solids, 312-314*, 121-127.

Shimojo, F., & Hoshino, K. (2006). Chain structure and electronic states of liquid Rb-Se mixtures by ab initio molecular-dynamics simulations. *Physical Review B, 74*(10), 104202.

Solca, J., Dyson, A. J., Steinebrunner, G., Kirchner, B., & Huber, H. (1998). Melting curves for neon calculated from pure theory. *J. Chem. Phys., 108*(10), 4107-4111.

Stixrude, L., & Lithgow-Bertelloni, C. (2011). Thermodynamics of mantle minerals - II. Phase equilibria. *Geophys. J. Int., 184*(3), 1180-1213.

Straatsma, T. P., Berendsen, H. J. C., & Postma, J. P. M. (1986). Free energy of hydrophobic hydration: a molecular dynamics study of noble gases in water. *J. Chem. Phys., 85*(11), 6720-6727.

Sundman, B., Fries, S. G., & Oates, W. A. (1998). A thermodynamic assessment of the Au-Cu system. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 22*(3), 335-354.

Takagi, Y. (1941). Statistical theory of binary alloys. I. *Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn., 23*, 44-65.

Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc., 23*, 542-548.

Trangenstein, J. A. (1987). Customized minimization techniques for phase equilibrium computations in reservoir simulation. *Chem. Eng. Sci., 42*(12), 2847-2863.

Tuckerman, M. E., & Parrinello, M. (1994). Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. *J. Chem. Phys., 101*(2), 1302-1315.

Wang, S., Wang, C. Z., Zheng, C. X., & Ho, K. M. (2009). Structure and dynamics of liquid Al1−xSix alloys by ab initio molecular dynamics simulations. *J. Non-Cryst. Solids, 355*(6), 340-347.

Wang, S. Y., Kramer, M. J., Xu, M., Wu, S., Hao, S. G., Sordelet, D. J., et al. (2009). Experimental and ab initio molecular dynamics simulation studies of liquid $Al_{60}Cu_{40}$ alloy. *Physical Review B, 79*(14), 144205.

Waseda, Y. (1981). *The Structure of Non Crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids*. New York: McGraw Hill.

Wessels, V., Gangopadhyay, A. K., Sahu, K. K., Hyers, R. W., Canepari, S. M., Rogers, J. R., et al. (2011). Rapid chemical and topological ordering in supercooled liquid Cu46Zr54. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., 83*(9), 094116/094111-094116/094119.

White, G. K., & Collocott, S. J. (1984). Heat capacity of reference materials: Cu and W. *J. Phys. Chem. Ref. Data, 13*(4), 1251-1257.

White, W. B., Johnson, S. M., & Dantzig, G. B. (1958). Chemical equilibrium in complex mixtures. *J. Chem. Phys., 28*(5), 751-755.

Wood, W. W. (1970). NpT-ensemble Monte Carlo calculations for the hard-disk fluid. *J. Chem. Phys., 52*(2), 729-741.

Woodward, C., Asta, M., Trinkle, D. R., Lill, J., & Angioletti-Uberti, S. (2010). Ab initio simulations of molten Ni alloys. *J. Appl. Phys., 107*(11), 113522/113521-113522/113510.

Yang, C. N. (1945). Generalization of the quasi-chemical method in the statistical theory of superlattices. *J. Chem. Phys., 13*(2), 66-76.

Zhang, C., Zhu, J., Bengtson, A., Morgan, D., Zhang, F., Cao, W. S., et al. (2008). Modeling of phase stability of the fcc. phases in the Ni-Ir-Al system using the cluster/site approximation method coupling with first-principles calculations. *Acta Mater., 56*(11), 2576-2584.

Zhang, C., Zhu, J., Bengtson, A., Morgan, D., Zhang, F., Yang, Y., et al. (2008). Thermodynamic modeling of the Cr-Pt binary system using the cluster/site approximation coupling with first-principles energetics calculation. *Acta Mater., 56*(19), 5796-5803.

Zhang, C., Zhu, J., Morgan, D., Yang, Y., Zhang, F., Cao, W. S., et al. (2009). Thermodynamic modeling of the Cr-Ir binary system using the cluster/site approximation (CSA) coupling with first-principles energetic calculation. *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 33*(2), 420-424.

Zhang, F., Chang, Y. A., Du, Y., Chen, S. L., & Oates, W. A. (2003). Application of the cluster-site approximation (CSA) model to the fcc. phase in the Ni-Al system. *Acta Mater., 51*(1), 207-216.

Zhang, F., Oates, W. A., Chen, S. L., & Chang, Y. A. (2001). Cluster-site approximation (CSA) calculation of phase diagrams. *Proc. - Electrochem. Soc., 2001-12*, 241-252.

Zhang, J., Oates, W. A., Zhang, F., Chen, S. L., Chou, K. C., & Chang, Y. A. (2001). Cluster/site approximation calculation of the ordering phase diagram for Cd-Mg alloys. *Intermetallics, 9*(1), 5-8.

Zhu, J., Cao, W., Yang, Y., Zhang, F., Chen, S., Oates, W. A., et al. (2007). Application of the cluster/site approximation to fcc. phases in the Ni-Al-Cr-Re system. *Acta Mater., 55*(13), 4545-4551.

Zhu, J., Zhang, C., Ballard, D., Martin, P., Fournelle, J., Cao, W., et al. (2009). Study of the Ni-rich multi-phase equilibria in Ni-Al-Pt alloys using the cluster/site approximation for the face-centered cubic phases. *Acta Mater., 58*(1), 180-188.

Zhu, X. F., & Chen, L. F. (2009). Ab initio molecular-dynamics simulation of liquid As(x)Te(1-x) alloys. *J. Phys. Condens. Matter., 21*(27), 275602.

ANNEXES

ANNEXE 1 – PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET MÉCANIQUES OBTENUES PAR CALCULS AB INITIO ET DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Table A1- 1 : Propriétés physiques disponibles par les calculs *ab initio(AI0)* à 0K, les calculs AIMD, les calculs de dynamique moléculaire classique (MD) et les simulations Monte Carlo classiques (MC) pour une structure cristallographique cubique utiles à la construction du diagramme de phase et à l'extrapolation des propriétés thermiques via le modèle quasi-harmonique.

Propriétés	Symbole	AI0	AIMD	MD	MC	Moyen
Propriétés Énergétiques						
Énergie de cohésion a 0K	E_C	1	0	1	1	$\begin{cases} E_c^{MEAM} = \sum_i \left[F_i\left(\sum_{j\neq i} \rho_j^{\alpha}\left(R_{ij}\right)\right) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\varphi_{ij}\left(R_{ij}\right)\right] \\ E_c^{abinitio-0K} = E_{Tot}(structure) - E_{Tot}\left(atome\right) \end{cases}$ L'énergie de cohésion d'au moins une phase est nécessaire pour paramétrer le potentiel MEAM.
Énergie de cohésion à une température T	$< E_C >$	0	1	1	1	La valeur moyenne de le l'énergie est obtenue en échantillonnant E(T) par une distribution Gaussienne centrée en $<E_c>$. Elle permet également de vérifier l'hypothèse d'ergodicité.
Enthalpie de mélange	Δh	0	1	1	1	$\Delta h_{A_{X_A}B_{X_B}} = E_{C,A_{X_A}B_{X_B}} - \left[N_A \cdot E_{C,A} + N_B \cdot E_{C,B} \right] / \left(N_A + N_B \right)$
Énergie de Gibbs	g	0	0	1	1	$\int_{g_0}^{g} dg = \Delta g$

Énergie de Gibbs d'excès	Δg	0	0	1	1	$\Delta g_{A_{X_A}B_{X_B}} = g_{A_{X_A}B_{X_B}} - \left[N_A \cdot g_A^0 + N_B \cdot g_B^0\right] / \left(N_A + N_B\right)$
Entropie	S	0	0	0	1	$-\left(\partial G / \partial T\right)$
Entropie de mélange	Δs	0	0	0	1	$\Delta s_{A_{X_A}B_{X_B}} = s_{A_{X_A}B_{X_B}} - \left[N_A \cdot s_A + N_B \cdot s_B\right] / \left(N_A + N_B\right)$
Capacité calorifique	Cp	0	1	1	1	$\left\langle \delta U^2 \right\rangle_{NPT} / k_B T^2 + 3Nk_B/2$
Énergie de formation de lacune simple	E_υ^f	1	0	1	1	$(N-1)\left[E\left(N-1\right) - E\left(N\right)\right]$ Permet d'estimer le c_P à haute température d'un solide (effet des lacunes thermiques).
Énergie de formation de lacune double	E_d^f	1	0	1	1	$(N-2)\left[E\left(N-2\right) - E\left(N\right)\right]$
Enthalpie de fusion	$\Delta H_{trans.}$	0	1	1	1	$H\left(T_m + \delta T\right) - H\left(T_m - \delta T\right)$
Propriétés élastiques						
Constantes élastiques/Module élastiques	$C_{ij}/B/E/\mu/\nu$	1	0	1	1	$C_{ij} = \left[E_T\left(1+\varepsilon_{ij}\right) - E_T\left(0\right)\right] / V_0 \varepsilon_{ij}$ Les constantes élastiques d'au moins une phase sont nécessaires pour paramétrer le potentiel MEAM.
Dépendance en température des constantes élastiques/Modules	$Cij(T)/B(T)/$ $E(T)/\mu(T)/\nu(T)/$	0	1	1	1	$C_{ij} = \left[E_T\left(1+\varepsilon_{ij}\right) - E_T\left(0\right)\right] / V_0 \varepsilon_{ij}$. Permet de calculer le point de fusion mécanique.

élastiques						
Module de compression isotherme	B_T					$B_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}}{\langle V \rangle_{NPT} \cdot kT} = f\left(C_{ij}\right)$ $f^{cubique} = \left(C_{11} + 2C_{12}\right)/3$) Ce calcul permet de vérifier la consistance avec le calcul des constantes élastiques.
Propriétés structurales						
Volume d'équilibre	$V_0=V(r_0)$	1	0	1	1	Résolution de $\left(dE/dr\right) = 0$ Le volume d'équilibre d'au moins une phase est nécessaire pour paramétrer le potentiel MEAM.
Dilatation thermique	α	0	1	1	1	$V^{-1}\left(\partial V/\partial T\right)$
Déplacement quadratique moyen	$<r^2>$ *ou msd*	0	1	1	0	$msd = \left\langle \left\| r\left(t\right) - r\left(0\right) \right\|^2 \right\rangle$ Sert notamment à vérifier l'état de la phase (Solide, liquide, etc.).
Coefficient d'auto diffusion	D	0	1	1	1	$D = \lim_{t->\infty} \left\langle \left\| r\left(t\right) - r\left(0\right) \right\|^2 \right\rangle$
Fonction de corrélation de paire	$g(r)$	0	1	1	1	$\frac{N}{4\pi\rho} \left\langle \frac{\delta\left(r - r'\right)}{rr'} \right\rangle$

Nombre de coordination	Z	0	1	1	1	$z = 4\pi\rho\int_0^{R_{\min}} g(R)R^2 dR$
Facteur de structure	S	0	1	1	1	$S(k) = 1 + \frac{4\pi\rho}{k}\int_0^{R_{\min}} g(R)\sin(kr)RdR$ Quantité pertinente car directement mesurée par l'expérience.
Paramètre de Grüneisen et température de Debye						
Température de Debye	θ_D	1	0	0	0	$f(v)\frac{\hbar}{k_B}(6\pi V N_A)^{\frac{1}{3}} B_T(V)$
Paramètre de Grüneisen	γ	1	0	0	0	$\gamma = -\partial \ln \theta_D / \partial \ln V$
Contribution électronique a la capacité calorifique	$C_{él.}$	1	0	0	0	$C_{el} = \frac{1}{3}\pi^2 n(E_F) k_B T$
Fonction thermodynamique selon le modèle quasi-harmonique F=Fvib.+Fél.						
Contribution vibrationnelle	$F_{vib.}$	1	0	0	0	$\frac{9}{8}k_B\theta_D - 3k_B T\left[\frac{1}{3} + \ln\left(\frac{T}{\theta_D}\right)\right]$
Contribution électronique	$F_{él.}$	1	0	0	0	$\frac{1}{2}C_{él.}T^2$

ANNEXE 2 – PARAMÈTRES SEMI-EMPIRIQUES ET FONCTIONS UTILISÉES POUR DÉCRIRE LA FONCTION D'ÉTAT DU POTENTIEL LENNARD-JONES

Table A2- 1 : Paramètres a_i

i	a_i
1	$x_1 T^* + x_2 \sqrt{T^*} + x_3 + \frac{x_4}{T^*} + \frac{x_5}{\left(T^*\right)^2}$
2	$x_6 T^* + x_7 + \frac{x_8}{T^*} + \frac{x_9}{\left(T^*\right)^2}$
3	$x_{10} T^* + x_{11} + \frac{x_{12}}{T^*}$
4	x_{13}
5	$\frac{x_{14}}{T^*} + \frac{x_{15}}{\left(T^*\right)^2}$
6	$\frac{x_{16}}{T^*}$
7	$\frac{x_{17}}{T^*} + \frac{x_{18}}{\left(T^*\right)^2}$
8	$\frac{x_{19}}{\left(T^*\right)^2}$

Avec :

$$F_{XS}^* = \sum_{i=1}^{8} \frac{a_i \cdot \left(\rho^*\right)^i}{i} + \sum_{i=1}^{6} b_i G_i \qquad \text{(A.2.1)}$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad \text{(A.2.2)}$$

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \qquad \text{(A.2.3)}$$

Table A2- 2: Paramètres b_i

i	b_i
1	$\frac{x_{20}}{(T^*)^2} + \frac{x_{21}}{(T^*)^3}$
2	$\frac{x_{22}}{(T^*)^2} + \frac{x_{23}}{(T^*)^4}$
3	$\frac{x_{24}}{(T^*)^2} + \frac{x_{25}}{(T^*)^3}$
4	$\frac{x_{26}}{(T^*)^2} + \frac{x_{27}}{(T^*)^4}$
5	$\frac{x_{28}}{(T^*)^2} + \frac{x_{29}}{(T^*)^3}$
6	$\frac{x_{30}}{(T^*)^2} + \frac{x_{31}}{(T^*)^3} + \frac{x_{32}}{(T^*)^4}$

Table A2- 3: Fonctions G_i

i	G_i
1	$\frac{(1-L)}{2\gamma}$
2	$\frac{-\left[L\cdot(\rho^*)^2-2G_1\right]}{2\gamma}$
3	$\frac{-\left[L\cdot(\rho^*)^4-4G_2\right]}{2\gamma}$
4	$\frac{-\left[L\cdot(\rho^*)^6-6G_3\right]}{2\gamma}$
5	$\frac{-\left[L\cdot(\rho^*)^8-8G_4\right]}{2\gamma}$
6	$\frac{-\left[L\cdot(\rho^*)^{10}-10G_5\right]}{2\gamma}$

Avec :

$$L = exp\left(-\gamma\cdot(\rho^*)^2\right) \qquad \text{(A.2.4)}$$

$$\gamma = 3 \qquad \text{(A.2.5)}$$

Table A2- 4: Paramètres empiriques x_i

i	x_i	i	x_i
1	0.8623085097507421	17	6.398607852471505e+1
2	2.976218765822098	18	1.603993673294834e+1
3	-8.402230115796038	19	6.805916615864377e+1
4	0.1054136629203555	20	-2.791293578795945e+3
5	-0.8564583828174598	21	-6.245128304568454
6	1.582759470107601	22	-8.116836104958410e+3
7	0.7639421948305453	23	1.488735559561229e+1
8	1.753173414312048	24	-1.059346754655084e+4
9	2.798291772190376e+3	25	-1.131607632802822e+2
10	-4.8394220260857657e-2	26	-8.867771540418822e+3
11	0.9963265197721935	27	-3.986982844450543e+1
12	-3.698000291272493e+1	28	-4.689270299917261e+3
13	2.084012299434647e+1	29	2.593535277438717e+2
14	8.305402124717285e+1	30	-2.694523589434903e+3
15	-9.574799715203068e+2	31	-7.218487631550215e+2
16	-1.477746229234994e+2	32	1.721802063863269e+2

Description de l'énergie interne du système :

$$E^*_{config.} = -\left(T^*\right)^2 \left(\frac{\partial\left(\frac{F^*_{XS}}{T^*}\right)}{\partial T^*} \right)_{\rho^*,N} = \sum_{i=1}^{8} \frac{c_i \cdot \left(\rho^*\right)^i}{i} + \sum_{i=1}^{6} d_i \cdot G_i \qquad \text{(A.2.6)}$$

Table A2- 5: Paramètres c_i

i	c_i
1	$\frac{x_2\sqrt{T^*}}{2} + x_3 + \frac{2x_4}{T^*} + \frac{3x_5}{\left(T^*\right)^2}$
2	$x_7 + \frac{2x_8}{T^*} + \frac{3x_9}{\left(T^*\right)^2}$
3	$x_{11} + \frac{2x_{12}}{T^*}$
4	x_{13}
5	$\frac{2x_{14}}{T^*} + \frac{3x_{15}}{\left(T^*\right)^2}$
6	$\frac{2x_{16}}{T^*}$
7	$\frac{2x_{17}}{T^*} + \frac{3x_{18}}{\left(T^*\right)^2}$
8	$\frac{3x_{19}}{\left(T^*\right)^2}$

Table A2- 6: Paramètres d_i

i	d_i
1	$\frac{3x_{20}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{4x_{21}}{\left(T^*\right)^3}$
2	$\frac{3x_{22}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{5x_{23}}{\left(T^*\right)^4}$
3	$\frac{3x_{24}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{4x_{25}}{\left(T^*\right)^3}$
4	$\frac{3x_{26}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{5x_{27}}{\left(T^*\right)^4}$
5	$\frac{3x_{28}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{4x_{29}}{\left(T^*\right)^3}$
6	$\frac{3x_{30}}{\left(T^*\right)^2}+\frac{4x_{31}}{\left(T^*\right)^3}+\frac{5x_{32}}{\left(T^*\right)^4}$

ANNEXE 3 – FONCTION DE PARTITION D'UN GAZ IDÉAL

La fonction de partition $Z_{translation}$ à une température T d'une particule de masse *m* qui se déplace dans un espace tridimensionnel (3 degrés de translation) de volume *V* peut être écrite sous la forme générale suivante :

$$Z_{translation} = V\left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = V\left(\frac{1}{\Lambda_{dB}}\right)^3 \tag{A.3.1}$$

Avec :

Λ_{dB} = Longueur d'onde de de Broglie (A.3.2)

Or, pour un système contenant *N* particules n'interagissant pas entre elles, la fonction de partition totale peut être estimée à la limite thermodynamique classique par :

$$Z_{système} = \frac{(Z_{translation})^N}{N!} \tag{A.3.3}$$

On peut dès lors calculer l'énergie libre d'Helmholtz $F_{idéal}$ de ce gaz idéal :

$$F_{idéal} = -k_B T\, ln(Z_{système}) = -k_B T[N \cdot ln(Z_{translation}) - ln(N!)] \tag{A.3.4}$$

En remplaçant le dernier terme de l'équation A.2.4 par l'approximation de Stirling, soit :

$$\ln(N!) = N\ln(N) - N + \frac{\ln(2\pi N)}{2} \tag{A.3.5}$$

On obtient :

$$F_{idéal} = -k_B T\left[N \cdot \ln\left(V\left(\frac{1}{\Lambda_{dB}}\right)^3\right) - N\ln(N) + N - \frac{\ln(2\pi N)}{2}\right] \tag{A.3.6}$$

$$F_{idéal} = -k_B T\left[N \cdot \ln\left(\frac{V}{N}\right) + N \cdot \ln\left(\left(\frac{1}{\Lambda_{dB}}\right)^3\right) + N - \frac{\ln(2\pi N)}{2}\right] \tag{A.3.7}$$

$$F_{idéal} = k_B T \cdot N\left[ln\left(\frac{N}{V}\right) + ln\left(\left(\Lambda_{dB}\right)^3\right) - 1 + \frac{ln(2\pi N)}{2N}\right] \quad \text{(A.3.8)}$$

En utilisant :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{(A.3.9)}$$

$$\rho = \frac{N}{V} \quad \text{(A.3.10)}$$

On trouve :

$$\frac{F_{idéal} \cdot \beta}{N} = \left[ln(\rho) + 3 \cdot ln\left(\Lambda_{dB}\right) - 1 + \frac{ln(2\pi N)}{2N}\right] \quad \text{(A.3.11)}$$

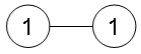
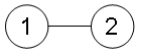
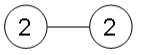
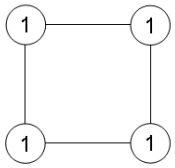
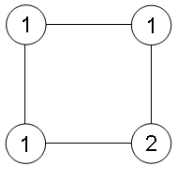
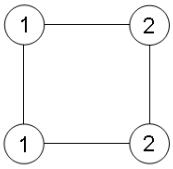
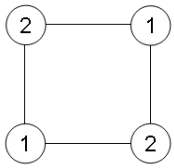
À noter que le dernier terme de l'équation A.3.11 ne doit pas être ignoré pour la thermodynamique des petits systèmes (ex. : dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo) **puisque le faible nombre d'atomes considérés rend ce terme dans l'approximation de Stirling non-négligeable.** Pour la thermodynamique macroscopique (1 mole = $6.023*10^{23}$ atomes), ce terme devient négligeable.

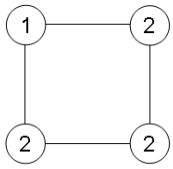
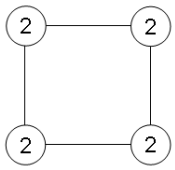
ANNEXE 4 – DÉFINITION DES VARIABLES ET PARAMÈTRES DU CVM EN APPROXIMATION DE QUADRUPLET POUR UN RÉSEAU 2D CARRÉ.

Table A4- 1 : Relations entre les variables dépendantes et les variables indépendantes du modèle CVM en approximation de quadruplet d'un réseau bidimensionnel carré

	1	ξ_1	Y_2	Z_3	Z_4	ξ_2
2 X_1	1	1				
2 X_2	1	-1				
2 Y_1	1	1	-2			
2 Y_3	1	-1	-2			
2 Z_1	1	1	-4		2	-2
2 Z_2			1	-1	-1	1
2 Z_5			1	-1	-1	-1
2 Z_6	1	-1	-4		2	2

Table A4- 2: Description des variables et paramètres décrivant le CVM (approximation de quadruplet) d'un réseau carré simple.

Entité	Probabilité	Multiplicité	Énergie
	Y_1	$\beta_1=1$	$\varepsilon_1=\varepsilon$
	Y_2	$\beta_2=2$	$\varepsilon_2=-\varepsilon$
	Y_3	$\beta_3=1$	$\varepsilon_3=\varepsilon$
	Z_1	$\gamma_1=1$	4ε
	Z_2	$\gamma_2=4$	0
	Z_3	$\gamma_3=4$	0
	Z_4	$\gamma_4=2$	-4ε

	Z_5	$\gamma_5 = 4$	0
	Z_6	$\gamma_6 = 1$	4ε